

ОБЩАЯ
ХИМИЧЕСКАЯ
ТЕХНОЛОГИЯ

В ДВУХ ЧАСТЯХ

Общая химическая технология

Под редакцией проф. И.П.Мухленова

Издание четвертое,
переработанное и дополненное

ЧАСТЬ

1

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

Допущено
Министерством высшего и среднего
специального образования СССР
в качестве учебника для студентов
химико-технологических
специальностей
высших учебных заведений



Москва „Высшая школа“ 1984

ББК 35
О-28
УДК 66.01

И. П. МУХЛЕНОВ, А. Я. АВЕРБУХ,
Е. С. ТУМАРКИНА, И. Э. ФУРМЕР

Рецензент:

проф. В. С. САФРОНОВ
(Куйбышевский политехнический институт)

Общая химическая технология: Учеб. для химико-
О-28 техн. спец. вузов. В 2-х т. Т. 1: Теоретические основы химической технологии/И. П. Мухленов, А. Я. Авербух, Е. С. Тумаркина и др.; Под ред. И. П. Мухленова. — 4-е изд., перераб. и доп. — М.: Высш. шк., 1984. — 256 с., ил.

В пер.: 80 к.

В первой части учебника изложены теоретические основы химической технологии, включающие: общие понятия, закономерности химико-технологических процессов применительно к основным типам реакторов и химико-технологических систем, закономерности гомогенных и гетерогенных, каталитических и некаталитических процессов.

В соответствии с развитием науки и промышленности в четвертом издании впервые изложены проблемы жизнеобеспечения, охраны окружающей среды; переработана глава «Химические реакторы»; дан анализ химико-технологических систем.

О 2801000000—040
001(01)—84 160—84

ББК 35
6П7

Иван Петрович Мухленов, Анатолий Яковлевич Авербух,
Евгения Семеновна Тумаркина, Изабелла Эммануиловна Фурмер

ОБЩАЯ ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

В двух частях

Часть I

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

Зав. редакцией С. Ф. Кондрашкова. Редактор В. Н. Бораненкова. Младший редактор Т. С. Костян. Художественный редактор Т. М. Скворцова. Художник В. М. Боровков. Технический редактор Р. С. Родичева. Корректор С. К. Завьялова.
ИБ № 4511

Изд. № Хим-688. Сдано в набор 14.06.83. Подп. в печать 14.11.83. Формат 60×90/16. Бум. тип. № 2. Гарнитура литературная. Печать высокая. Объем 16 усл. печ. л. 16,13 усл. кр.-отт. 17,65 уч.-изд. л. Тираж 30 000 экз. Зак. № 449. Цена 80 коп.

Издательство «Высшая школа», 101430, Москва, ГСП-4, Неглинная ул., д. 29/14

Ярославский полиграфкомбинат Союзполиграфпрома при Государственном комитете СССР по делам издательств, полиграфии и книжной торговли. 150014, Ярославль, ул. Свободы, 97.

© Издательство «Высшая школа», 1973

© Издательство «Высшая школа», 1984, с изменениями

ПРЕДИСЛОВИЕ

Химические и смежные с ней отрасли промышленности, основанные на закономерностях химии и химической технологии, развиваются опережающими темпами. Одновременно с увеличением масштабов производства химических продуктов разрабатываются новые более совершенные способы производства, высокоэффективные технологические процессы и аппараты; происходит всестороннее комбинирование химических производств.

Современные химические заводы, как правило, представляют собой сложные комбинаты химических производств, объединенных для комплексного использования сырья с получением различных полупродуктов, которые необходимы для выпуска товарного продукта. Нередко комбинируются также производства по общности основных процессов и применяемых аппаратов.

Развитие химической технологии происходит по пути типизации производства. Аналогичные способы производства, химические процессы и реакторы применяются для изготовления различных органических и неорганических продуктов. Соответственно аналогичными могут быть и математические модели разных процессов и химико-технологических систем. Поэтому в современных условиях особенно возрастает значение теоретических основ химической технологии в подготовке инженера химика-технолога широкого профиля, способного управлять комбинированным производством, обобщать технологический опыт различных производств.

При создании учебного курса общей химической технологии в нем рассматривали во взаимосвязи все процессы, относящиеся к химическим производствам, как химические, так и физические. При дальнейшем развитии науки были прежде всего открыты общие закономерности физических процессов. В результате был выделен самостоятельный курс «Процессы и аппараты химической технологии», в который включены гидродинамические, тепловые, диффузионные и механические процессы и аппараты. Изучение химико-технологических процессов, соответствующих химическим реакторам и химико-технологическим системам (способов производства), является основной задачей современного учебного курса химической технологии.

Однако число химических производств неуклонно возрастает. Ныне химическая промышленность выпускает десятки тысяч продуктов, изложение производства которых в одном учебном курсе невозможно. С другой стороны, успехи науки и техники уже позволяют установить общие закономерности для многих производств, так как типичные химические методы и аппараты применяются во многих отраслях химической промышленности. Следовательно, для выпуска специалистов с широким технологическим кругозором нет надобности в изучении многих химических производств. Важно, чтобы будущий специалист знал основные закономерности химической технологии, наиболее типовые химические процессы и соответствующие им реакторы; умел выбирать тип химико-технологи-

ческой системы. Конкретное применение теоретических знаний можно усвоить при изучении сравнительно небольшого количества производств, имеющих наибольшее народнохозяйственное значение или комбинируемых с узкой специальностью будущего специалиста.

В четвертом издании соответственно развитию технологии как науки о производстве значительно усовершенствованы гл. II «Основные закономерности химической технологии» и гл. III «Химические реакторы», включена новая гл. IV «Химико-технологические системы».

Ввиду того, что одновременно с лекциями начинаются и практические расчетные занятия студентов, раздел «Проектирование химических производств» перенесен из гл. II в гл. I.

В связи с прогрессирующим ростом населения и масштабов промышленного производства перед химической технологией стала задача жизнеобеспечения человечества, т. е. удовлетворение запросов населения в пище, пресной воде, достаточно чистом для дыхания воздухе и в различных видах энергии, получаемых с применением методов химической технологии. Все эти глобальные проблемы отражены в курсе химической технологии.

Главы I и II написаны И. П. Мухленовым, гл. III — И. Э. Фурмер и И. П. Мухленовым, гл. IV — И. Э. Фурмер, гл. V — А. Я. Авербухом, гл. VI — Е. С. Тумаркиной, гл. VII — Е. С. Тумаркиной и И. П. Мухленовым.

Авторы приносят глубокую благодарность за ценные советы и замечания В. В. Кафарову, А. Е. Горштейну, Н. В. Кузичкину и будут признательны за все отзывы, предложения и замечания, которые поступят от читателей книги.

Авторы

Глава I

ВВЕДЕНИЕ.

ОБЩИЕ ПОНЯТИЯ

Технология — наука о способах и процессах производства промышленных продуктов из природного сырья.

Промышленные продукты могут служить средствами производства (например, металлообрабатывающие станки или серная кислота) или предметами народного потребления (например, хозяйственные изделия из пластических масс или одежда из химических волокон). В то же время многие готовые промышленные продукты могут использоваться как сырье для последующих производств. Так, аммиак служит основным сырьем в производстве азотной кислоты, которая в свою очередь применяется при получении минеральных удобрений, органических нитропроизводных и ряда других веществ.

Способ производства* — это совокупность всех операций, которые проходит сырье до получения из него продукта. Способ производства складывается из последовательных операций, протекающих в соответствующих машинах и аппаратах. Взаимосвязь между отдельными аппаратами и реакторами с описанием происходящих в них процессов и превращений называют технологической схемой. Технологическая схема описывается в тексте или последовательным схематическим изображением соединенных между собой машин и аппаратов, или же последовательным условным обозначением связанных между собой операций. Операция происходит в одном или нескольких аппаратах (машинах); она представляет собой сочетание различных технологических процессов. В каждом аппарате может протекать один или совокупность процессов. В химических аппаратах-реакторах, как правило, одновременно протекают гидравлические, тепловые, диффузионные и химические процессы. Технология делится на механическую и химическую.

В механической технологии рассматривают процессы, в которых изменяется форма или внешний вид и физические свойства материала, а в химической — процессы коренного изменения состава, свойств и внутреннего строения вещества. Это деление в значительной степени условно, так как при изменении вида материала часто меняются его состав и химические свойства. Так, например, литейное производство относится к механической технологии, но при литье металлов происходят и химические реакции. Химические процессы в свою очередь во всех производствах сопровождаются механическими. Химическая технология рассматривает способы и процессы производства в химической, нефтехимической, металлургической, целлюлозно-бумажной, пищевой, текстильной, легкой и других отраслях промышленности.

* Технологический термин «способ производства», естественно, отличается от общественного экономического понятия о способе как единстве производительных сил и производственных отношений.

1. ЗНАЧЕНИЕ И РАЗВИТИЕ ХИМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Значение химической промышленности определяется тем, что она обеспечивает народное хозяйство огромным количеством продуктов, без которых была бы невозможна жизнь современного общества. Рассмотрим значение химических производств на отдельных примерах.

Химическая переработка ископаемого топлива, т. е. каменного угля, нефти, природного газа, торфа и сланца, позволяет получать такие важнейшие продукты, как кокс, моторные топлива, смазочные масла, горючие газы и большое количество органических веществ. Без кокса невозможна современная металлургия, а следовательно, и все зависящие от нее отрасли хозяйства, в том числе машиностроение. Без бензина, лигроина и других моторных топлив была бы невозможна работа авиационного и автомобильного транспорта. Велико значение горючих газов в быту и промышленности как безольного и бездымного топлива. На базе органических веществ, полученных при переработке природных газов, нефти, угля, торфа и сланца, производятся красители, лаки, лекарственные препараты, спирты, взрывчатые вещества и другие продукты, потребляемые в самых различных производствах и в быту. Особенно большое значение имеют получаемые из продуктов переработки топлива высокомолекулярные синтетические материалы — смолы, используемые для производства пластических масс, синтетических волокон и каучуков.

Из угля (природных газов), воды и воздуха на химических заводах получают аммиак и азотную кислоту, а из них производят минеральные удобрения, различные синтетические вещества и другие материалы. Серная кислота, получаемая из природных минералов — серного колчедана или серы, применяется во многих производствах. При помощи ее нерастворимые в воде минералы — апатит или фосфорит — перерабатывают в суперфосфат или другие фосфорные удобрения. Производство цветных металлов и машиностроение, текстильная, кожевенная и пищевая промышленности потребляют серную кислоту или ее соли. На транспорте применяют сернокислотные (свинцовые) аккумуляторы.

Из поваренной соли получают соляную кислоту, соду, едкий натр (гидроксид натрия) и хлор, которые в свою очередь применяют в производстве алюминия, стекла, мыла, бумаги, хлопчатобумажных и шерстяных тканей, пластических масс, искусственного волокна и т. п. Большое количество ценных продуктов получают при химической переработке дерева, в том числе шелк и штапель, бумагу, пластические массы, бездымный порох, активный уголь, уксусную кислоту, метиловый и этиловый спирты, скипидар, канифоль, ацетон и др. Химическими способами производят радиоактивные вещества, используемые в атомной энергетике.

Развитие химической промышленности происходит опережающими темпами по сравнению с другими отраслями производств. Мощная химическая промышленность СССР, зани-

мающая по объему продукции второе место после США, создана в основном за годы Советской власти. Химическая промышленность царской России была весьма отсталой как по выпуску продукции, так и в техническом отношении. В 1913 г. в России вырабатывалось, например, серной кислоты в 14 раз меньше, чем в США, и в 10 раз меньше, чем в Германии. Производство суперфосфата составляло всего 2,5% от производства в США и 3,5% от выработки в Германии. Несколько маломощных анилинокрасочных заводов, существовавших в то время, работало на полупродуктах, закупленных у зарубежных фирм. Большая часть сырья и для других химических заводов ввозилась из-за границы. Помимо того, импортировались готовые химические продукты, так как многие отрасли химической промышленности в России совершенно отсутствовали. Производство синтетических высокомолекулярных материалов было в то время в зачаточном состоянии.

За время гражданской войны и иностранной интервенции большинство химических предприятий было остановлено и подверглось значительному разрушению. Однако энергичные мероприятия Советской власти привели к восстановлению довоенного уровня (1913) химической промышленности уже в 1925 г. и быстрому росту ее в последующие годы. Уже в 1928 г. выпуск химической продукции превысил довоенный уровень в 1,5 раза, причем продукция вырабатывалась в основном из отечественного сырья.

В годы первой, второй и начала третьей пятилеток наряду с развитием существовавших производств появились новые отрасли химической промышленности. Триумфом советской химии был пуск в 1932 г. первого в мире завода синтетического каучука по способу С. В. Лебедева. Промышленное производство синтетического каучука было освоено за рубежом много позднее: в Германии в 1937 г., а в США в 1942 г. В годы первых пятилеток создана промышленность органического синтеза, пластических масс, искусственного волокна, сложнейших фармацевтических препаратов и химически чистых реактивов. Построены заводы связанного азота с полным и сложным циклом от синтеза аммиака до азотнокислых солей (нитратов). Заново созданы также современные нефтеперерабатывающая, лесохимическая и гидролизная отрасли промышленности.

За годы первых пятилеток химическая промышленность значительно выросла, выпуск химической продукции увеличился в 1940 г. по сравнению с 1928 г. в 15 раз. Усиленный рост химических производств был запланирован в третьей (предвоенной) пятилетке. Однако во время войны большое количество химических предприятий было разрушено. После войны химические заводы были быстро восстановлены и реконструированы на новой технической основе. Уровень производства, достигнутый в 1940 г., был намного превышен уже в первом послевоенном пятилетии. Усиленная забота партии и правительства обеспечила более быстрое развитие химической промышленности по сравнению с другими отраслями народного хозяйства. Количественно рост производства некоторых

**Т а б л и ц а 1. Производство важнейших продуктов
химической промышленности в СССР (в тыс. тонн)**

Продукты	Годы				
	1940	1945	1960	1970	1980
Серная кислота	1587	781	5 398	12 058	23 000
Минеральные удобрения (в условных единицах)	3238	1221	13 870	55 400	104 000
Кальцинированная сода	536	235	1 887	3 668	—
Каустическая сода	190	128	765	1 938	2 800
Синтетические смолы и пластмассы	10,9	21,3	311,6	1 672	3 600
Химические волокна	11,1	1,1	211,2	623	1 200

важнейших продуктов химической промышленности представлен в табл. 1.

И в настоящее время продолжается всестороннее развитие химической промышленности. Особенно бурное ее развитие происходит в восточных районах СССР на базе имеющихся там богатых запасов сырья. Для новых заводов и реконструкции старых требуется громадное количество технически совершенного оборудования, поэтому быстро развивается химическое машиностроение. Новые крупные химические комбинаты производят на базе комплексного использования сырья разнообразные химические продукты; при этом происходит все более тесное переплетение технологии неорганических и органических веществ и комбинирование химической промышленности с другими отраслями тяжелой промышленности, а также с производствами, относящимися к легкой и пищевой промышленности.

Выполнение намеченных планов развития химической промышленности и химизация народного хозяйства требуют всестороннего расширения научно-исследовательских и опытных работ в области химии, технологии, аппарато- и приборостроения, автоматизации контроля и регулирования процессов.

В решениях XXVI съезда КПСС еще раз подчеркнута большое значение развития химической промышленности СССР, увеличения выпуска важнейших химических веществ, улучшения химического машиностроения, создания безотходной технологии, внедрения аппаратов большой единичной мощности, более полного использования теплоты химических реакций и т. п. Для этого расширяется и совершенствуется сеть научных учреждений, развиваются научно-исследовательские работы в высших учебных заведениях.

Химическая наука и промышленность играют немалую роль в создании и развитии материально-технической базы коммунизма и решении Продовольственной программы Советского Союза, принятой майским (1982 г.) Пленумом ЦК КПСС. Важнейшим условием успешной реализации Продовольственной программы СССР

являются ускорение научно-технического прогресса, высокоэффективное использование производственного потенциала и укрепление материально-технической базы сельского хозяйства, всех отраслей агропромышленного комплекса на основе дальнейшего развития механизации и химизации производства, широкой мелиорации земель.

2. ХИМИЗАЦИЯ НАРОДНОГО ХОЗЯЙСТВА И ПРОБЛЕМЫ ЖИЗНЕОБЕСПЕЧЕНИЯ

Химизацией называется внедрение химических методов, процессов и материалов в народное хозяйство. Широкое внедрение химических методов в различные отрасли промышленности позволяет более рационально вести производство, использовать все составные части сырья, работать без отходов, не загрязняя окружающую среду вредными примесями, снижать себестоимость основного продукта и, наконец, получать новые материалы. Химизация производства — важное направление технического прогресса.

Громадное значение имеет химизация в жизнеобеспечении человечества и прежде всего в удовлетворении потребностей населения пищевыми продуктами.

В связи с этим новый, крупный шаг в своем развитии делает химизация именно сельского хозяйства. Оно получит в 1985 г. минеральных удобрений в количестве 26,5 млн. т, а в 1990 г. 30—32 млн. т (в пересчете на 100%-ное содержание питательных веществ). Более высокими темпами будет развиваться производство высокоэффективных средств защиты растений, будут удовлетворены потребности сельского хозяйства в гербицидах, осуществлены меры по созданию необходимой материально-технической базы химизации.

По мере удовлетворения запросов сельского хозяйства в минеральных удобрениях возрастает роль стимуляторов роста растений и животных. Перед химиками ставится задача по разработке таких стимуляторов, которые позволили бы снимать два урожая в средней полосе Советского Союза и три урожая в год на юге страны. Способствует повышению урожайности применение химических средств борьбы с вредителями сельского хозяйства и сорными растениями.

Однако в связи с прогрессирующим ростом населения земного шара и с ограниченностью площади земель, пригодных для земледелия, возникла необходимость получения синтетической и искусственной пищи. Уже давно для пополнения пищи животных соединениями фосфора применяется кормовой преципитат CaHPO_4 , а также карбамид $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ как один из источников синтеза белка в организме.

В последнее время началось крупнопромышленное производство белковых препаратов микробиологическим синтезом, в котором в качестве катализаторов, действующих при нормальных (природных) температурах, используются ферменты. Сырьем служат

парафин, спирты и органические кислоты, получаемые преимущественно из нефти.

Если бы заменить нефть, применяемую как топливо, другими источниками энергии, то ее ресурсы в качестве сырья для производства пищи и высокомолекулярных соединений были бы практически неисчерпаемы. Используя для микробиологического синтеза всего 4% мировой добычи нефти, можно обеспечить белковый рацион всего населения земного шара. Однако ныне производятся белки, пригодные лишь в качестве добавок к корму скота. Ведутся поиски путей производственного связывания атмосферного азота с помощью микробиологического синтеза.

В настоящее время пищевая промышленность уже широко использует микробиологические методы брожения в производстве спиртов и кислот.

Наивысшей ступенью химизации пищевого производства будет химический синтез белковых препаратов. Теперь уже разрабатываются методы органического синтеза ряда аминокислот, определенный набор которых может частично заменить собственно белковые препараты. Твердо установлено, что добавка аминокислот в пищу человека повышает усвояемость растительных белков. Химический синтез некоторых сложных белков — полипептидов, содержащих десятки и сотни аминокислотных остатков, удалось осуществить пока лишь в лабораторных условиях. Кроме того, разрабатываются химические методы извлечения белков и сахаров из трав, овощных и древесных отходов, водорослей.

Химически решена задача производства гидролизного сахара и спиртов из древесины, хотя это производство пока еще не может заменить получение сахара из сахарной свеклы и тростника.

В будущем обеспечение населения земного шара пищей вполне возможно на основе применения химических методов и материалов, т. е. путем химизации.

Химизация становится необходимой и обязательной во всех аспектах жизни и деятельности человечества. Особо важную роль играют в этом отношении высокомолекулярные соединения, применяемые в виде изделий из пластмасс, резины, химических волокон, а также в виде лаков, красок и клеев. Современное машиностроение, в особенности транспортное, базируется в значительной степени на изделиях из высокомолекулярных соединений. Причем роль последних неизбежно будет возрастать, при соответствующем снижении доли металлов, прежде всего потому, что потребности в конструкционных материалах прогрессивно возрастают, а запасы руд для выплавки металлов неуклонно уменьшаются. Применение искусственных и химических волокон, пластмасс и других полимерных материалов для изготовления одежды, обуви и предметов домашнего обихода стало обязательным ввиду невозможности удовлетворения потребностей населения за счет сельскохозяйственных технических культур и продукции животноводства. Синтетические лекарственные препараты и красители обладают более разнообразными свойствами, чем природные. Кроме того, они, как пра-

вило, дешевле естественных и потому доминируют в потреблении.

Потребность в чистой пресной воде крупных населенных пунктов ныне базируется на химических методах очистки и обезвреживания природных вод (см. ч. 2). В ряде районов земного шара пресной воды рек и озер уже недостаточно, и химики заняты проблемой опреснения вод морей и океанов с одновременным получением ценных хлоридов, сульфатов и карбонатов различных металлов, в том числе и драгоценных. Сточные воды всех предприятий топливной, металлургической, пищевой, легкой, целлюлозно-бумажной и других отраслей промышленности, включая химическую, а также энергетических станций очищаются физико-химическими и чисто химическими (на основе химических реакций) способами.

Жизнеобеспечение человечества включает проблемы чистого воздуха и увеличения энерговооруженности на душу населения. Обе эти проблемы будут комплексно решены путем осуществления водородной энергетики методами химии и химической технологии (см. ч. 2, гл. II). Ныне отходящие газы топливных энергетических установок и транспортных двигателей загрязняют атмосферу оксидами серы, азота и продуктами неполного сгорания углеводов, а также пылью. При переходе на водород или метанол в качестве топлива решаются одновременно задачи использования отбросной теплоты атомных реакций и теплоты земных недр вместо истощающихся ресурсов природного газа и нефти и, с другой стороны, получают чистые отходящие газы. Водородная энергетика — дело будущего. Пока что отходящие газы предприятий следует очищать от вредных примесей, и это решается применением химических методов, катализа, абсорбции и адсорбции газообразных примесей (см. ч. 2, гл. VIII).

3. ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ И ОХРАНА ПРИРОДЫ

Химическая промышленность и другие производства, включающие химико-технологические процессы, являются источниками загрязнения атмосферы, воды и почвы веществами, вредными для природы. С другой стороны, для очистки отходящих газов и сточных вод от вредных для биосферы примесей во многих случаях наиболее действенными являются именно методы химической технологии.

Биосферой называют оболочку земли, структура и энергетика которой обусловлены прошлой или современной деятельностью живых организмов.

Область биосферы постоянно расширяется в связи с научно-техническим прогрессом, в частности с использованием высотных самолетов, ракет, космических кораблей, а также проникновением человека в земные недра, например бурением глубинных скважин вплоть до мантии земли. Ныне биосфера включает в себя верхнюю часть твердой земной оболочки — литосферы, всю гидросферу и атмосферу вплоть до стратосферы.

В стратосфере за счет энергии наиболее коротковолновых ультрафиолетовых излучений солнца кислород превращается в озон, а более длинноволновая часть ультрафиолета вызывает разложение озона. Таким образом, значительная часть ультрафиолетовых излучений затрачивается на обратимое превращение $3\text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{O}_3$ и все живое на земле предохраняется от разрушительного действия мощных излучений. Галогены и оксиды азота, поступающие в атмосферу в возрастающих количествах с отходящими газами промышленных предприятий, проникают до стратосферы и разрушают защитную озонную оболочку. Поэтому нельзя допустить дальнейшего возрастания этих выбросов при прогрессирующем развитии соответствующих производств.

Атмосфера засоряется в наибольшей степени отходящими газами, включающими соединения серы, особенно диоксид серы, который содержится в дымовых газах от сжигания сернистых углей и мазута, а также в отходящих газах цветной металлургии и ряда производств, потребляющих серу, серную кислоту и их производные.

Оксиды азота образуются за счет окисления атмосферного азота во всех технологических процессах, проходящих при температурах, значительно превышающих тысячу градусов, в частности в электрических печах ($t \rightarrow 3000^\circ\text{C}$), в топливных металлургических печах ($t \rightarrow 1600^\circ\text{C}$) и т. д.

В результате неполного сгорания топлива в транспортных двигателях и на энергетических станциях в атмосферу выбрасываются угарный газ и ароматические углеводороды канцерогенного действия. Все возрастающие объемы углекислого газа, поступающего в атмосферу при сжигании всех видов топлива, при одновременном уменьшении на земле зеленых растений, утилизирующих CO_2 , приводит к нарушению соотношения $\text{O}_2 : \text{CO}_2$ в атмосфере.

Свыше 80% углекислого газа извлекается из атмосферы в результате фотосинтеза водорослями и фитопланктоном Мирового океана и лишь немного более 10% — растениями суши. Но наземные воды и океан быстро загрязняются промышленными и бытовыми отходами, прежде всего сточными водами промышленных предприятий.

Особую опасность представляет загрязнение водных бассейнов нефтяными и другими углеродными соединениями, которые непосредственно отравляют живые организмы, подавляют процесс фотосинтеза с участием CO_2 и, кроме того, связывают кислород, что приводит к кислородному голоданию водных растений и животных.

Громадные количества сточных вод, содержащих соединения серы и органические вещества, связывающие растворенный в воде кислород, сбрасывают целлюлозно-бумажные производства. Вода загрязняется особо вредными металлами, такими, как ртуть, свинец, медь, цинк, хром и кадмий, поступающими со сточными водами предприятий цветной металлургии и химических заводов. Попадают в водные бассейны ядохимикаты, применяемые для защиты растений.

Большая часть используемых минеральных удобрений вымывается из почвы, попадает в реки, озера и моря, вызывая зарастание водоемов растительностью, уменьшение содержания кислорода и гибель рыб и других живых существ, обитающих в воде.

Почва и земные недра засоряются твердыми отходами производства: шлаками, огарками, шлаками и особенно пустой породой при добыче и обогащении промышленного сырья. В почву попадают и загрязнения, выброшенные с отходящими газами и некоторыми стоками. В результате полностью выводятся из применения большие площади пахотных земель. Многие твердые отвалы частично растворяются в дождевых и грунтовых водах и распространяются на большие площади, вызывая гибель или снижение роста растений.

Установлено, что темп роста промышленного производства пропорционален существующему объему производства π , т. е. скорость роста производства u во времени τ

$$u = \frac{d\pi}{d\tau} = k_1 \pi, \quad (1.1)$$

где k_1 — коэффициент роста, также непрерывно возрастает со временем. Следовательно, производство растет по экспоненте:

$$\pi = a_1 e^{k_1 \tau}. \quad (1.2)$$

Если производство будет увеличиваться по существующей технологии, то вредные отходы Φ будут возрастать по тому же закону:

$$\Phi = a_2 \pi = a_3 e^{k_1 \tau}, \quad (1.3)$$

где a_1 , a_2 , a_3 — коэффициенты.

Следовательно, для сохранения постоянного уровня вредности отходов для биосферы необходим переход к новым способам производства, дающим меньше вредных отходов в $a_3 e^{k_1 \tau}$ раз или же, как временное паллиативное мероприятие, усиление степени очистки отходящих газов и сточных вод. При этом надо учитывать, что увеличение промышленного производства, например, в два раза (что произойдет за 10—15 лет) для сокращения существующего уровня вредности неизбежно потребует снижения предельно допустимых концентраций (ПДК), загрязняющих примесей в отходящих газах и водах тоже в 2 раза.

Известно, что понижение концентрации компонента C (в данном случае вредного) во времени процесса τ или по величине объема очистительного аппарата v (пропорционального времени τ) происходит по затухающей кривой рис. 1.

Следовательно, снижение ПДК в 2 раза может потребовать весьма сильного возрастания очистительных объемов при существующих методах очистки. Стоимость очистных сооружений будет сильно превышать капиталовложения в само производство, и в результате производство будет нерентабельным. Исходя из этого необходимо разрабатывать новые более эффективные способы

очистки или же переходить к новым способам производства, позволяющим резко снизить количество и концентрацию загрязнений в отходящих газах и сточных водах.

Главным направлением охраны биосферы от вредных выделений химических производств является создание химико-технологических систем, работающих по принципу безотходной технологии, т. е. при комплексном использовании

всех компонентов сырья для выработки продуктов, необходимых народному хозяйству, и применении замкнутых (циркуляционных) систем для отдельных агрегатов и всего производства в целом.

Для защиты водных бассейнов наиболее эффективно создание способов производства с замкнутым (бессточным) водооборотом.

Важным направлением является применение таких видов сырья и топлива, которые позволяют свести к минимуму загрязнение биосферы.

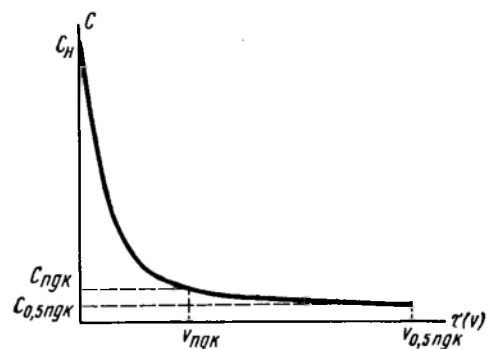


Рис. 1. Зависимость концентрации извлекаемого компонента C от времени процесса τ

Так, например, замена сначала моторного, а затем и энергетического топлива водородом и метанолом, которые производятся циклическими способами, даст возможность предохранить биосферу от пагубного воздействия оксидов серы, азота и продуктов неполного сгорания углеводородов. С подобной же целью разрабатываются автономные электродвигатели для автотранспорта.

Защита почвенного слоя и земных недр от твердых отходов производства и пустой породы базируется, в первую очередь, на создании иных способов добычи сырья и методов его переработки. С экологической точки зрения надо разрабатывать методы подземной газификации твердого топлива, глубинного выщелачивания различных солей и металлов из руд, подземного плавления и выкачивания серы и других легкоплавких материалов.

В настоящее время главным способом защиты биосферы остается сооружение и совершенствование газо- и водоочистительных установок. Поскольку полностью безотходное производство пока трудно осуществимо, очистка промышленных выбросов от вредных загрязнений надолго останется одним из основных направлений охраны биосферы.

4. ОСНОВНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ В РАЗВИТИИ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНИКИ

Развитие химической промышленности определяется в значительной степени совершенствованием химической техники. Техника химических производств развивается в основном в тех же на-

правлениях, что и в других отраслях промышленности. Главной целью технического прогресса является повышение производительности труда с одновременным улучшением качества продукции и снижением ее себестоимости. Основные взаимосвязанные направления развития химической техники: 1) увеличение масштабов производства, мощностей химико-технологических систем (ХТС) и отдельных аппаратов; 2) интенсификация работы аппаратов; 3) снижение энергозатрат и максимальное использование теплоты химических реакций; 4) уменьшение количества стадий производства и переход к циклическим (замкнутым) системам; 5) замена периодических процессов непрерывными; 6) механизация трудоемких операций и автоматизация производства.

Увеличение масштабов производства, т. е. укрупнение цехов и заводов за счет увеличения количества химико-технологических систем, хотя и не повышает производительность каждого аппарата, но позволяет снизить удельные расходы на вспомогательные цеха и операции, общезаводские расходы и цеховые расходы, включая ремонтные работы. Таким образом, снижается себестоимость производимого продукта. Однако управление производством, включающим большое количество параллельных систем, усложняется. Более эффективным оказалось увеличение мощностей химико-технологических систем путем соответствующего укрупнения аппаратов, входящих в систему. При этом достигаются все преимущества, которые достигались увеличением количества параллельно работающих систем. Основное преимущество укрупнения аппаратов, т. е. увеличения их объемов без существенного изменения конструкции, — это увеличение производительности, которая пропорциональна возрастанию рабочего объема аппарата.

Производительностью Π называется количество выработанного продукта G или переработанного сырья за единицу времени τ (кг/ч или т/ч):

$$\Pi = G/\tau. \quad (1.4)$$

В ряде производств количество выработанного продукта измеряют его объемом V_{Π} , тогда размерность Π будет м³/ч:

$$\Pi = V_{\Pi}/\tau. \quad (1.5)$$

Увеличение объема аппарата, как правило, приводит к экономии металла или другого конструкционного материала в расчете на единицу реакционного объема и на единицу вырабатываемой продукции. В связи с этим уменьшаются расходы на строительство зданий, сооружений и вспомогательного оборудования. В общем уменьшаются расходы на капитальное строительство, а также и на ремонт существующих заводов. Повышение размеров и производительности работы аппаратов также снижает эксплуатационные расходы. Прежде всего уменьшаются потери теплоты в окружающую среду, обычно повышается интенсивность работы аппарата и снижаются расходные коэффициенты по сырью, а главное — повышается производительность труда работников производства, так

как штат обслуживающего персонала обычно возрастает в меньшей степени, чем производительность аппарата.

Исходя из экономической эффективности, непрерывно увеличивают мощность вновь устанавливаемых машин и аппаратов. Например, мощность основных реакторов сернокислотного и аммиачного производства за последние двадцать лет возросла в 30 раз, а производительность адсорбционных установок в органической технологии увеличилась от десятков тысяч до миллиона кубометров в час обрабатываемого газа. Однако увеличение объема аппарата без значительного усложнения его конструкции возможно лишь до некоторого предела, уже достигнутого в ряде крупномасштабных систем, в том числе аммиачных и сернокислотных. Одновременно с усложнением конструкций затрудняется обслуживание крупных аппаратов. Поэтому много эффективнее повышение производительности аппаратов за счет интенсификации их работы.

Интенсивностью работы аппарата I называется производительность его, отнесенная к какой-либо величине, характеризующей размеры данного аппарата. Обычно для вычисления интенсивности относят производительность к объему аппарата v (m^3) или к площади его сечения S (m^2):

$$I = \Pi/v = G/\tau v, \quad (1.6)$$

$$I = V_{\Pi}/\tau v, \quad (1.7)$$

$$I = \Pi/S = G/\tau S, \quad (1.8)$$

$$I = V_{\Pi}/\tau S. \quad (1.9)$$

Интенсификация достигается двумя путями: 1) улучшением конструкций машин или аппаратов; 2) совершенствованием технологических процессов в аппаратах данного вида. Интенсивность работы аппарата пропорциональна скорости процесса, поэтому, изучая кинетику технологических процессов, стремятся создать такую конструкцию аппарата и технологический режим в нем, которые обеспечили бы максимальную скорость процесса.

При разработке улучшенных или принципиально новых конструкций машин и аппаратов интенсивность химического процесса повышается (по сравнению с аппаратами старых конструкций) главным образом усилением перемешивания реагирующих компонентов и увеличением поверхности соприкосновения между взаимодействующими веществами, находящимися в разных агрегатных состояниях (твердом, жидком, газообразном). Улучшение конструкций аппаратов часто бывает связано с механизацией и автоматизацией их обслуживания.

Основными технологическими путями интенсификации работы аппаратов данного вида являются повышение температуры, давления и концентраций реагирующих веществ в сочетании с применением катализаторов и перемешиванием реагирующих масс. Однако для ускорения некоторых процессов необходимо, наоборот, понижение температуры, применение вакуума и снижение концентраций веществ. Исходя из этого в химической технике применяют

самые различные параметры технологического режима: температуры от близких к абсолютному нулю до нескольких тысяч градусов, давления в производственных аппаратах бывают от почти абсолютного вакуума до сотен мегапаскалей. Возможность применения высоких температур и давлений часто ограничивается стойкостью конструкционных материалов, из которых изготовлена аппаратура, или разложением реагентов и, наконец, экономической эффективностью интенсифицирующих факторов. Интенсификация целесообразна лишь при условии, что она не вызывает большого роста затрат энергии на проведение процесса.

Снижение затрат энергии на единицу продукции достигается, во-первых, уменьшением гидравлических сопротивлений всех аппаратов и трубопроводов химико-технологической системы и, во-вторых, понижением степени перемешивания реагирующих масс, хотя это может вызвать уменьшение интенсивности работы аппарата. Главная же мера экономии энергии в химических производствах — максимальное использование теплоты химических реакций для нагревания исходных веществ до оптимальной температуры и для выработки пара, являющегося ценным побочным продуктом ряда химических производств.

Для повышения степени использования теплоты реакций стремятся увеличивать концентрации реагентов, а также размещать теплообменные элементы и трубы паровых котлов непосредственно в реакционной зоне.

Уменьшение количества стадий производства и переход к циклическим (замкнутым) системам можно считать двуединым направлением в развитии химических производств, приводящим к снижению затрат на капитальное строительство и уменьшению себестоимости продукции. Так, например, в настоящее время формальдегид производится окислением метанола, а метанол синтезируют из смеси CO и H_2 , получаемой конверсией метана (природного газа) с водяным паром. Ведутся исследования по прямому окислению метана до формальдегида, т. е. по замене трехстадийного способа одностадийным. Соответственно снизятся капитальные затраты и повысится производительность труда обслуживающего персонала. Эффективность циклической системы можно рассмотреть на примере производства серной кислоты контактным способом (см. ч. 2, гл. IV). Ныне серная кислота производится по схеме с открытой цепью аппаратов, через которые последовательно проходит газовая смесь. Окисление диоксида серы происходит в пять стадий, абсорбция триоксида серы — в две стадии. Переход к циклической системе с применением кислорода и повышенного давления позволит снизить количество аппаратов в системе в 3 раза, в частности применить одностадийное окисление диоксида серы. При этом резко снизится количество диоксида серы в отходящих газах, т. е. одновременно решается экологическая проблема. Разумеется, далеко не все производства целесообразно переводить к одностадийным или к циклическим, но искать такие пути надо.

Замена периодических процессов непрерывными — характерное для химической промышленности направление технического прогресса.

Периодическим называют процесс, в котором порция сырья загружается в аппарат, проходит в нем ряд стадий обработки и затем выгружаются все образовавшиеся вещества. Таким образом, от загрузки сырья до выгрузки продукта проходит определенный период времени. Аппарат не работает (простаивает) во время загрузки и выгрузки. Эти операции связаны с затратой большого количества труда. Механизация загрузки и выгрузки затруднена, так как требуются периодически действующие механизмы большей мощности, чем для непрерывных процессов. Еще труднее автоматизировать периодические процессы, так как показатели режима, по которым производится автоматизация, т. е. температура, давление и концентрация вещества, меняются в течение всего периода реакции. Сначала обычно повышаются температура и давление, потом в конце процесса они понижаются; концентрации реагирующих веществ все время понижаются, но с разной скоростью. Аппарат работает с неполной интенсивностью при выводе на режим. Периодические процессы сложны в обслуживании; качество продукции нередко сильно меняется в зависимости от режима обслуживания. Время цикла, т. е. продолжительность периодического производственного процесса, всегда больше, чем непрерывного; энергетические затраты выше. Все эти причины и побуждают в настоящее время заменять периодические процессы непрерывными.

Непрерывными называют процессы, в которых поступление сырья в аппарат и выпуск продукции происходят непрерывно (или систематическими порциями) в течение длительного времени. При этом технологические процессы протекают одновременно со вспомогательными и транспортными операциями. Простое оборудование нет, производительность аппаратов выше. В каждой точке аппарата соблюдаются постоянная температура, концентрация веществ, давление и т. п., поэтому легко вести наблюдение за работой аппаратов, механизировать загрузку сырья и выгрузку продукта, автоматизировать процесс. При непрерывном процессе обычно улучшается и качество продукции, облегчается использование теплоты реакции и отходов производства, например газов, так как они выделяются равномерно.

Большинство химических производств уже работает непрерывно; оставшиеся периодические процессы постепенно заменяются непрерывными. Однако в настоящее время еще нельзя сразу все производства перевести на непрерывные; в одних случаях это приводит к ухудшению качества продукта (например, при коксовании), в других еще не изобретены средства рациональной механизации и автоматизации процесса, в особенности на маломощных и малогабаритных установках.

При сравнительной оценке периодических и непрерывных процессов следует также учитывать, что средняя концентрация реаги-

рующих веществ в проточных реакторах непрерывного действия обычно ниже, чем в реакторах периодического действия, что и отражается на интенсивности их работы (см. гл. II).

Механизация трудоемких операций и автоматизация производства — это наиболее общие пути технического прогресса для всех отраслей народного хозяйства.

Механизация — замена физического труда человека машинным. Механизация закономерно повышает производительность труда за счет интенсификации работы аппаратуры или сокращения штата обслуживающего персонала. Таким образом, механизация трудоемких процессов — важнейшая задача развития не только химической промышленности, но и всего народного хозяйства. В большинстве химических производств основные операции уже механизированы. Не всегда механизирована загрузка сырья, выгрузка продукта и транспортировка материалов; именно механизация этих стадий производства и является главной задачей настоящего времени.

Автоматизация характеризуется освобождением человека от непосредственного выполнения функций управления производственными процессами и передачей этих функций автоматическим устройством. Автоматизация — высшая степень механизации, позволяющая сильно увеличивать производительность труда и улучшать качество продукции при хороших экономических показателях производства. Автоматизация процесса осуществляется, как правило, сочетанием трех основных приборов: измерителя (или датчика), регулятора и исполнительного механизма. Измеритель, измеряя какой-либо показатель технологического режима, посылает импульс регулятору, который сравнивает значение измеренного показателя с заданным и в случае отклонения посылает команду исполнителю.

В химических производствах прибор-измеритель обычно измеряет температуру, или концентрацию вещества, или скорость потока газа (жидкости) на входе (или на выходе) в аппарат. Прибор-исполнитель производит действие, выравнивающее именно тот показатель, который замеряется измерителем. Таким образом, при автоматизации процесс ведется строго в пределах установленных норм, без нарушений, которые нередко допускаются при ручной регулировке. Для комплексной автоматизации сложных химико-технологических систем применяют управляющие электронно-вычислительные машины, которые получают информацию о ходе процесса от различных приборов-измерителей, вычисляют оптимальные условия и дают команды приборам-исполнителям. Таким образом, в химическую промышленность внедряется кибернетика. Широкое применение в промышленности автоматизированных систем управления технологическими процессами (АСУ ТП) — это одна из насущных задач настоящего времени.

В некоторых случаях еще трудно или нерационально применять полную автоматизацию. Тогда используют дистанционное управление. Дистанционное управление — это в сущности неполная

автоматизация, при которой есть приборы: измеритель и исполнитель, а регулятором является человек. Человек управляет процессом на расстоянии (например, с пульта), пуская исполнительные устройства по показаниям измерителя. Дистанционное управление может служить дополнением к автоматизации для контроля ее действия.

Указанные тенденции в развитии химической техники взаимосвязаны и взаимообусловлены, поэтому целесообразно именно комплексное использование различных средств, повышающих эффективность производства. Технические средства должны дополняться и обобщаться улучшением организации и управления производством.

5. КАЧЕСТВО И СЕБЕСТОИМОСТЬ ХИМИЧЕСКОЙ ПРОДУКЦИИ

Достигнутая на основе технического прогресса большая интенсивность процессов должна сочетаться с высоким качеством продукции и возможно более низкой ее себестоимостью при хороших условиях труда рабочих. Поэтому при конструировании аппаратов и определении параметров технологического режима задаются такие условия, при которых рационально сочетаются все перечисленные показатели. Режим работы аппаратов, оптимальный с точки зрения скорости технологического процесса, но вызывающий снижение качества продукта, повышение его себестоимости или ухудшение условий труда, не может применяться.

Высокое качество химических продуктов в большинстве случаев определяется их чистотой или концентрацией в них основного вещества. Для высокомолекулярных продуктов важно также строение молекул и соответствующие строению физико-химические свойства. Производство чистых или концентрированных продуктов необходимо не только с точки зрения качества окончательной продукции, идущей на народное потребление. Концентрированные продукты (точнее полуфабрикаты) повышают интенсивность тех процессов, в которых они применяются в качестве сырья или средств производства, а продукция химической промышленности в значительной степени является именно сырьем или средствами производства, а не непосредственными предметами народного потребления.

Качество каждого химического продукта, т. е. состав и свойства его, должны удовлетворять требованиям, изложенным в государственных или общесоюзных стандартах (ГОСТ, ОСТ). При установлении стандартов учитываются требования потребителя и возможности производства. В зависимости от требований потребителя на продукцию какого-либо производства может быть несколько стандартов, но требования их должны быть такими, чтобы их было возможно осуществить в данном производстве. Так, например, существуют различные стандарты на серную кислоту, потребляемую в производстве пищевых продуктов, для зарядки аккумуляторов, в процессах нитрования и для других технических целей. Требования к новым видам продуктов, на которые еще не установлены стандарты, определяются ведомственными техническими условиями (ТУ).

Себестоимость продукции изучается в курсах политической экономии и экономики химической промышленности. Здесь будут рассмотрены лишь основные понятия о себестоимости. Денежное выражение затрат данного предприятия на изготовление и сбыт продукции называется полной себестоимостью. Затраты предприятия, непосредственно связанные с производством продукции, называются фабрично-заводской себестоимостью. Соотношение между различными видами затрат, составляющих себестоимость, представляет собой структуру себестоимости.

Производственная себестоимость складывается из следующих основных статей: 1) сырье, полуфабрикаты и основные материалы*, непосредственно участвующие в химических реакциях производства; 2) топливо и энергия на технологические цели; 3) заработная плата основных производственных рабочих; 4) амортизация — отчисления на возмещение износа основных производственных фондов: зданий, сооружений, оборудования и др.; 5) цеховые расходы, включающие затраты на содержание и текущий ремонт основных производственных фондов (в том числе и зарплату вспомогательных и ремонтных рабочих), а также затраты на содержание административно-управленческого персонала цеха, охрану труда и технику безопасности; 6) общезаводские расходы.

С себестоимости основного продукта обычно снимается стоимость побочных продуктов, полученных из того же сырья. Для составления калькуляции себестоимости, т. е. расчета затрат на единицу продукции, определяют расходные коэффициенты по сырью, материалам, топливу и энергии в натуральных единицах (например, в тоннах сырья на тонну продукции), а затем, учитывая цены на сырье, материалы и другие статьи расхода, рассчитывают калькуляцию.

Соотношение затрат по различным статьям себестоимости сильно изменяется для различных химических производств. Важнейшей статьей в большинстве случаев является сырье; в среднем по химической промышленности оно составляет 70% себестоимости. Топливо и энергия в среднем дают около 10% себестоимости, однако в электротермических и электрохимических производствах электроэнергия — одна из главных статей расхода.

Зарплата основных рабочих в химической промышленности ввиду высокой степени механизации непрерывных производственных процессов составляет в среднем лишь около 4% себестоимости. Однако в ряде химических производств доля зарплаты превышает 20% от себестоимости. Амортизация составляет обычно 3—4% себестоимости. Из анализа себестоимости видны и пути ее снижения. Необходимо применять технологические способы и режимы, приводящие к снижению расходных коэффициентов по сырью. Надо изыскивать более дешевые виды сырья. Комплексное использование сырья с переработкой всех его компонентов в ценные для народного хозяйства продукты является эффективным средством снижения себестоимости.

Интенсификация работы оборудования — наиболее всеобъемлющее средство снижения себестоимости, так как при эффективной интенсификации, например при переходе от периодического процесса к непрерывному, или автоматизации производства могут снизиться расходы по всем статьям себестоимости. Однако в некоторых случаях интенсификация приводит к повышению расходных коэффициентов по сырью и топливу при снижении расходов по другим статьям или к увеличению амортизации; тогда лишь полная калькуляция, лишь расчет себестоимости по всем статьям показывают, сколько целесообразна интенсификация. При этом учитывается еще влияние фактора, снижающего себестоимость, на качество продукции и условия труда рабочих.

Улучшение условий труда служит предметом постоянной заботы ПСС и Советского правительства. Работники химической промышленности несут дело с вредными и ядовитыми газами, жидкостями и пылящими сыпучими веществами, а также с высокими температурами и давлениями. Специальными зонами и правилами по технике безопасности и охране труда предусмотрены запасные для трудящихся условия работы; герметичная аппаратура, вентиляция, оляция горячих поверхностей и т. п. На различных производствах могут возникнуть разнообразные опасности: взрывы, механические повреждения, ожоги,равления. Для устранения их разработаны правила техники безопасности, едусматривающие различные ограждения, приспособления и другие меры, торые рассматриваются в курсе техники безопасности. При проектировании паратов и цехов выбираются такие типы аппаратов и режимы работы, которые ответствуют наименьшей вредности и опасности труда рабочих. Этим же целям

* При калькулировании себестоимости сырьем называют исходный материал, прошедший промышленную переработку. Полуфабрикатом называют предва-тельно подвергшийся промышленной переработке исходный материал на дан-м предприятии. В руководствах по технологии основные материалы и полу-брикаты обычно называют сырьем или полупродуктом данного производства.

служат механизация и автоматизация производства. На каждом предприятии контроль за соблюдением безопасного осуществления технологического процесса выполняют инженеры по технике безопасности.

6. ПРОЕКТИРОВАНИЕ ХИМИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ И МОДЕЛИРОВАНИЕ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Промышленные аппараты и целые химико-технологические системы разрабатываются на основе опыта действующих производств или на основе лабораторных исследований с использованием соответствующих закономерностей химической технологии.

При организации нового производства необходимо произвести ряд расчетов, которые можно разделить на технологические, выполняемые инженерами-технологами; конструктивные, которые производят инженеры-конструкторы; и технико-экономические, выполняемые инженерами-экономистами. Эти виды расчетов тесно связаны друг с другом. В проектировании участвует большой круг специалистов. Химическое производство обычно связано с потреблением электрической энергии, воды, пара, воздуха на санитарно-технические нужды (вентиляция); для любого производства необходимы здания и сооружения, поэтому в проектировании участвуют инженеры-энергетики, санитарники, строители и т. п. Совокупность всех видов расчетов, чертежей и схем или макетов составляет проект нового производства.

Исходные данные для проектирования нового производства, необходимые проектной организации, выдает, как правило, соответствующий научно-исследовательский институт по указанию ведомства (министерства). Исходные данные (или задание на проектирование) включают разнообразные параметры, состав которых меняется в зависимости от условий проектирования.

Примерные параметры проектирования цеха: 1) место строительства цеха; 2) производительность; 3) ассортимент выпускаемой продукции; 4) вид и качество используемого сырья; 5) технологическая схема производства; 6) показатели (параметры) технологического режима; 7) технологическая аппаратура и материал для нее; 8) схема контроля и регулирования процесса. В зависимости от характера химического производства и от того, относится ли разрабатываемая проектная документация к отдельной операции или ко всему производству в целом, некоторые параметры могут отсутствовать; в отдельных случаях, наоборот, приведенный перечень может быть расширен. Каждый из перечисленных параметров выбирается таким образом, чтобы была обеспечена наиболее высокая экономическая эффективность не отдельной физической или химической операции, а всего производства в целом. Это объясняется тем, что иногда условия, обеспечивающие минимальные затраты по одной операции, приводят к более высоким затратам при оформлении других операций, в результате этого суммарные затраты увеличиваются. Так, например, увеличение дисперсности твердого материала ускоряет его растворение (или экстракцию) в растворителях с мешалками. Операция растворения удешевляется, но одновременно сильно увеличиваются затраты на помол твердого материала. Следовательно, оптимальная дисперсность должна соответствовать минимальным совокупным расходам на помол и растворение.

Начальные исходные параметры проверяются проектной организацией составлением технико-экономических расчетов и на основе расчетов уточняются или изменяются. Таким образом, проектирование начинается при тесном взаимодействии технологов-разработчиков и проектантов. Иногда в ведомственном задании на проектирование указывается только вырабатываемый продукт, а оптимальные значения всех указанных параметров устанавливают в процессе разработки проекта.

Проектирование обычно осуществляется в две стадии в соответствии с практическим или ведомственным заданием.

Первая стадия — проектное задание — включает выбор и обоснование места строительства и метода производства, источников сырья и энергии, разработку принципиальной технологической схемы, расчеты основных процессов и аппаратов, определение производственных штатов, строительных объемов и себестоимости продукции. Основу проектного задания составляют технологические расчеты. Однако только технико-экономическое сравнение различных способов производства на базе разного сырья и энергии с применением тех или иных процессов и аппаратов позволяет установить оптимальные показатели. Таким образом, технолог рассчитывает несколько вариантов производства, отдельных процессов и соответствующих аппаратов для выбора наилучших.

В состав проектного задания входят технологическая записка, технологическая схема и чертежи аппаратов, наиболее важных и специфичных для данного производства, — прежде всего основных реакторов. Технологическая записка содержит основные данные, принятые и обоснованные для разработки проекта. Например, в технологической записке приводятся обоснования выбранного места строительства цеха, данные об источниках сырья, воды, электроэнергии, а также расчеты основных процессов и аппаратов.

Технологическая схема подробно раскрывает сущность химико-технологического процесса и достаточно точно отражает оформление отдельных аппаратов, узлов и всего процесса в целом. Например, в технологической схеме приводится краткая характеристика основного оборудования и его габариты. Это оборудование вычерчивается с основными внутренними устройствами, наносятся входы и выходы, т. е. участки трубопроводов, соединяющие оборудование с внешними коммуникациями; наносятся газовые и жидкостные коллекторы, а также основные вентили и исполнительные механизмы КИП. При выполнении схемы все аппараты вычерчивают в масштабе обычно 1:100, основные технологические потоки выделяют жирными линиями, газовые коллекторы размещают в верхней части схемы, жидкостные — в нижней. Чертежи основных аппаратов данного производства в уровне проектного задания обычно выполняются без детализации, но в спецификации указываются размеры, масса и род материала главных деталей.

Проектное задание служит основанием для второй, завершающей стадии проектирования.

Вторая стадия — рабочие чертежи — выполняется детально по всем разделам. Рабочие чертежи, схемы и другая проектная документация, выходящая на второй стадии проектирования, поступают непосредственно на строительную площадку для осуществления строительства цехов и монтажа технологического оборудования, коммуникаций и средств автоматизации.

Иногда проектирование ведется в три стадии. Тогда второй стадией проектирования является технический проект, более полный, чем проектное задание, но не включающий в себя варианты, которые отпали при технико-экономическом обосновании в проектном задании. Технологические расчеты начинаются, как правило, с уточнения метода производства, указанного в исходных данных. Для выбора метода производства проводится сравнительная оценка существующих и вновь предлагаемых методов с точки зрения качества продукции, расхода сырья и энергии, уровня механизации и автоматизации процесса, санитарно-технических условий труда, наличия побочных продуктов и отходов производства, методов очисткиходящих газов и сточных вод. Решающую роль в окончательном выборе того или иного способа играет экономика. Выбрав способ производства, технолог намечает основные параметры технологического режима, типы аппаратов и технологическую схему, которая включает в себя основные аппараты и коммуникации между ними, а также транспортные устройства для подачи сырья и вывода готовой продукции. Схема установки контрольно-измерительных приборов (КИП) и автоматизации выполняется обычно отдельно от основной технологической схемы.

В новом производстве должны быть приняты интенсивные процессы и высокопроизводительные аппараты, надежные в работе, простые в обслуживании, выполненные из легко доступных и по возможности дешевых конструктивных материалов.

При выборе процессов и аппаратов обычно приходится сравнивать несколько вариантов. Так, для обжига серного колчедана в мировой практике применяется пять типов печей с различными способами перемешивания твердой и газовой фаз,

и каждый из этих типов в каких-либо условиях имеет преимущества перед другими. Для извлечения сероводорода из различных газовых смесей применяются свыше десяти способов, и каждый из них рационален в соответствующих условиях.

Составив технологическую схему производства и определив основные направления потоков сырья, полупродуктов и готовой продукции, приступают к составлению материального и энергетического балансов. Далее производят расчет основных реакционных аппаратов, определяют производительность и время пребывания реагентов в каждом аппарате, основные размеры. При этом используют методы моделирования процессов и аппаратов. При расчетах уточняют оптимальные параметры технологического режима, которые были намечены ранее. В зависимости от агрессивности среды, температуры и давления в аппарате выбирают основные конструкционные материалы, из которых следует изготовлять аппараты. Определив основные размеры и производительность аппаратов, находят далее исходя из общей производительности проектируемого производства количество однотипных параллельно работающих аппаратов. Дальнейшие расчеты по конструированию аппаратов и отдельных узлов ведут конструкторы, однако тип аппарата и размеры реакционного объема определяют технологи. Последовательность отдельных стадий проектирования и объем их могут сильно изменяться в зависимости от поставленных задач. Если для какой-либо операции промышленность химического машиностроения выпускает стандартные аппараты определенной производительности и конструкции, естественно, нет необходимости проводить конструкторские расчеты. Задачи проектантов-механиков сводятся к выполнению расчетов и чертежей по монтажу аппаратов, арматуры и коммуникаций к ним.

В технологическом расчете комплексно решаются вопросы гидродинамики, тепло- и массопередачи и химической кинетики для нахождения наиболее экономически рациональных параметров технологических процессов и аппаратов. Расчеты материальных потоков сочетаются с энергетическими расчетами, так как рациональное использование энергии нередко оказывается решающим при выборе способа производства данного продукта.

Материальный и энергетический балансы составляются при проектировании новых производств и для анализа работы существующих.

Материальный баланс — вещественное выражение закона сохранения массы вещества, согласно которому по всякой замкнутой системе масса веществ, вступивших во взаимодействие, равна массе веществ, образовавшихся в результате взаимодействия. Применительно к материальному балансу любого технологического процесса это означает, что масса веществ, поступивших на технологическую операцию — приход, равна массе полученных веществ — расходу. Материальный баланс составляют по уравнению основной суммарной реакции с учетом параллельных и побочных реакций.

В производственных процессах даже между главными компонентами сырья кроме основной происходят побочные реакции; кроме того, побочные реакции возникают за счет примесей. Обычно учитывают не все происходящие реакции и полученные побочные продукты, а лишь имеющие наиболее существенное значение, т. е. материальный баланс имеет приближенный характер. Допускается, что приход материалов не точно равен расходу.

Поскольку на практике приходится иметь дело не с чистыми веществами, а с сырьем сложного состава, то приходится сравнивать (балансировать) массу основных компонентов и примесей во всех видах поступающего сырья, согласно анализам, с массой основного продукта, побочных продуктов и отходов производства.

Материальный баланс непрерывно действующих проточных реакторов составляется, как правило, для установившегося (стационарного) режима, при котором общая масса веществ, поступивших в аппарат за данный период времени, равна массе веществ, вышедших из аппарата. Количество же всех веществ в аппарате постоянно, т. е. накопления или убыли суммарного количества веществ не происходит.

Определение массы веществ производится отдельно для твердой, жидкой и газовой фаз, поэтому балансы выражаются обычно формулой

$$G_{\text{т}} + G_{\text{ж}} + G_{\text{г}} = G'_{\text{т}} + G'_{\text{ж}} + G'_{\text{г}}, \quad (1.10)$$

е G_t , $G_{ж}$, G_g — соответственно массы твердых, жидких и газообразных материалов, поступающих в производство или на данную операцию (в аппарат); G'_t , $G'_{ж}$, G'_g — массы продуктов производства.

При производстве некоторых продуктов могут отсутствовать какие-либо фазы (твердая, жидкая или газообразная) и существовать по несколько веществ одной или-либо фазы, так что формула (1.10) соответственно упрощается или усложняется. Масса основного продукта обычно задается при проектировании или меряется в существующем производстве, определяют же из уравнений материального баланса количества сырья или побочных продуктов, которые затруднительно измерить в существующем производстве или задать при проектировании. Материальный баланс чаще всего составляют из расчета расхода сырья и получения побочных продуктов на единицу (килограмм, тонна, кмоль) основного продукта; иногда балансы относят к единице массы сырья или к единице времени (час, сутки, месяц). В результате составления материального баланса вычисляются расходные коэффициенты по сырью. Например, для процесса, материальный баланс которого соответствует уравнению (1.10), если G'_t — количество целевого продукта; G_t — количество основного исходного вещества и $G_{ж}$, G_g — менее ценные исходные вещества (в частности, вода и кислород воздуха), то расходные коэффициенты вычисляются как соотношения: G_t/G'_t , $G_{ж}/G'_t$, G_g/G'_t .

При составлении полного баланса данной операции обычно решают систему уравнений типа (1.10) с двумя или тремя неизвестными, при этом используют и формулы для вычисления выхода продукта (см. 11.8—11.9) или скорости процесса (количества полученного вещества) (см. 11.52—11.56). Часто в конце расчета вводят таблицу баланса.

Нередко составляют баланс для какой-либо одной фазы гетерогенного процесса, происходящего в реакторе. Тогда, вследствие перехода веществ из одной фазы в другую, масса веществ, поступающих в реактор в составе данной фазы (например, газовой), не равна массе веществ, выходящих из реактора. В реакторе происходит накопление или убыль количества веществ в данной фазе. При этом общее уравнение материального баланса, например для газовой фазы, принимает вид

$$G_t + G_{гн} = G'_t + G_{гв}, \quad (1.11)$$

где количества веществ, накопившихся в реакторе $G_{гн}$ или убывающих из газовой фазы $G_{гв}$, рассчитываются по основным кинетическим уравнениям массопереноса (11.52) и (11.56). В многокомпонентных системах может одновременно происходить передача некоторых компонентов в газовую фазу и одновременная массопередача (абсорбция, адсорбция, конденсация) из газовой фазы. Таким образом, в уравнении (1.11) может быть несколько членов $G_{гн}$ и $G_{гв}$. В простейшем случае составляют баланс по одному из исходных веществ или по целевому продукту. Например, для исходного вещества А при установившемся режиме в реакторе уравнение баланса за единицу времени имеет вид

$$G_{Aпр} = G_{Aрасх} + G_A, \quad (1.12)$$

где $G_{Aпр}$ — количество вещества, поступившего в реактор; $G_{Aрасх}$ — количество вещества А, вышедшего из реактора; G_A — количество вещества А, израсходованное на химическую реакцию.

В дифференциальной форме для установившегося режима уравнение баланса можно выразить через линейную скорость потока w по высоте H (длине) реактора через изменение концентрации G_A и скорость расхода вещества А в результате реакции (или массопередачи в другую фазу) u_A :

$$w (\partial C_A / \partial H) = - u_A, \quad (1.13)$$

где $w (\partial C_A / \partial H)$ — перенос вещества А за единицу времени, т. е. разность между количеством вещества А, поступившего в бесконечно малый (элементарный) объем реактора, и выходящим из него. Аналогичная величина в уравнении (1.12) выражается разностью $G_{Aпр} - G_{Aрасх}$. Для установившегося режима, если скорость поступления вещества А больше, чем его расход, уравнение баланса имеет вид

$$\partial C_A / \partial \tau_{нак} = - w (\partial C_A / \partial H) - u_A, \quad (1.14)$$

где $\partial C_A / \partial \tau_{\text{нак}}$ — скорость накопления вещества А в элементарном объеме; $\tau_{\text{нак}}$ — время накопления.

Энергетический баланс составляют на основе закона сохранения энергии, в соответствии с которым в замкнутой системе сумма всех видов энергии постоянна. Обычно в химико-технологических процессах составляется тепловой баланс, применительно к которому закон сохранения энергии формулируется следующим образом: приход теплоты в данной производственной операции должен быть равен расходу ее в той же операции. Тепловой баланс составляют по данным материального баланса и тепловых эффектов химических реакций и физических превращений, происходящих в аппарате, с учетом подвода теплоты извне и отвода ее с продуктами реакции, а также через стенки аппарата.

Тепловой баланс рассчитывают по уравнению вида

$$Q_T + Q_{\text{ж}} + Q_G + Q_{\text{ф}} + Q_p + Q_{\text{п}} = Q'_T + Q'_{\text{ж}} + Q'_G + Q'_{\text{ф}} + Q'_p + Q'_{\text{п}}, \quad (1.15)$$

где $Q_T, Q_{\text{ж}}, Q_G$ — количества теплоты, вносимые с поступающими в аппарат твердым, жидким, газообразным материалами соответственно; $Q'_T, Q'_{\text{ж}}, Q'_G$ — количества теплоты для выходящих материалов; $Q_{\text{ф}}$ и $Q'_{\text{ф}}$ — теплоты физических процессов, происходящих с выделением и поглощением ($Q'_{\text{ф}}$) теплоты; Q_p и Q'_p — теплота экзо- и эндотермических (Q'_p) реакций; $Q_{\text{п}}$ — количество теплоты, подводимой в аппарат извне; $Q'_{\text{п}}$ — потери теплоты в окружающую среду и отвод ее через холодильники, помещенные внутри аппарата.

Величины $Q_T, Q_{\text{ж}}, Q_G$ и $Q'_T, Q'_{\text{ж}}, Q'_G$ в некоторых книгах называют теплосодержанием материалов. Обычно эти величины вычисляют отдельно для каждого вида поступающего и выходящего материала по формуле

$$Q = Gct, \quad (1.16)$$

т. е. как произведение количества материала G , средней теплоемкости его c и температуры t , отсчитанной от какой-либо заданной точки, обычно от 0°C . Для газов теплоемкости при постоянном давлении можно определить при температуре T К по формуле [в Дж/(моль·К)]

$$c_p = a_0 + a_1 T \pm a_2 T^2, \quad (1.17)$$

коэффициенты которой a_0, a_1, a_2 приведены в технической литературе (справочники, пособия по химической технологии, учебники физической химии и т. п.). Обычно приходится иметь дело со смесями веществ, поэтому в формулу (1.16) подставляется теплоемкость смеси $c_{\text{см}}$, которая вычисляется по закону аддитивности. Например, для смеси трех материалов, имеющих теплоемкости c_1, c_2 , и c_3 при количествах материала в смеси G_1, G_2, G_3 :

$$c_{\text{см}} = \frac{G_1 c_1 + G_2 c_2 + G_3 c_3}{G_1 + G_2 + G_3}. \quad (1.18)$$

Для твердых веществ в большинстве случаев справедливы правила, согласно которым атомные теплоемкости элементов одинаковы* и близки к 27 Дж/(моль·К), а молярные теплоемкости равны сумме атомных теплоемкостей, входящих в молекулу элементов. В теплосодержание жидкости иногда включают также теплоту плавления, а для газов еще и теплоту парообразования, если эти процессы происходят в рассчитываемых аппаратах. Однако теплоту процессов кристаллизации и конденсации лучше учитывать в следующей статье баланса совместно с теплотой, выделяющейся при других процессах: абсорбции и адсорбции газов, растворов твердых веществ и жидкостей и т. п. Суммарно теплота физических процессов выражается уравнением

$$Q_{\text{ф}} = G_1 r_1 + G_2 r_2 + G_3 r_3 + \dots \quad (1.19)$$

* Исключение составляют следующие элементы:

Элемент	Н	В	С	О	F	Si	P	S
c_p , Дж/(моль·К)	14,4	13,9	7,5	14,6	20,9	20,2	22,6	16,8

де G_1, G_2, G_3 — количества компонентов смеси, претерпевших фазовые переходы в данном аппарате; r_1, r_2, r_3 — соответственная теплота фазовых переходов конденсации, кристаллизации, растворения и т. п.). Количество членов в правой части уравнения (1.19) соответствует числу индивидуальных компонентов, изменивших фазовое состояние. Так же рассчитывается расход теплоты на физические процессы, происходящие с поглощением теплоты $Q'_{\text{ф}}$: десорбцию газов, парообразование, плавление, растворение и т. п. Теплоту экзотермических реакций Q_p вычисляют по уравнению каждой реакции (основной и побочной). Например, для реакции синтеза



теплота реакции между веществами А и В рассчитывается как произведение количества молей полученного продукта D на тепловой эффект реакции ΔH . В статье приведено общее количество теплоты реакций Q_p равно сумме теплот, полученных во всем экзотермическим реакциям. Таким же образом рассчитывают расход теплоты Q'_p на проведение эндотермических реакций.

Подвод теплоты в аппарат $Q_{\text{п}}$ можно учитывать по потере теплоты теплоносителем, например греющей водой

$$Q_{\text{п}} = Gc (t_{\text{нач}} - t_{\text{кон}}), \quad (1.21)$$

$$Q_{\text{п}} = Gr, \quad (1.22)$$

или же по одной из формул теплопередачи через греющую стенку

$$Q_{\text{п}} = k_{\text{т}} F (t_{\text{г}} - t_{\text{х}}) \tau, \quad (1.23)$$

де $k_{\text{т}}$ — коэффициент теплопередачи; F — поверхность теплопередачи; $t_{\text{г}}$ — средняя температура греющего вещества (воды, пара и т. п.); $t_{\text{х}}$ — средняя температура нагреваемого (холодного) материала в аппарате; r — теплота испарения; τ — время.

По формулам теплопередачи также можно рассчитывать отвод теплоты от реагирующей массы в аппарате или потерю теплоты в окружающую среду $Q'_{\text{п}}$. Эту статью расхода часто вычисляют по изменению теплоты хладагента, например охлаждающего воздуха или воды.

Моделирование химико-технологических процессов и реакторов необходимо осуществлять при проведении исследований, на стадии проектирования производств и для оптимизации работы (определения оптимальных параметров технологического режима) действующих аппаратов и установок. При организации нового производства моделирование связывает исследовательскую работу с проектной, позволяя переходить от лабораторного исследования к производственному осуществлению процесса. Моделирование какого-либо физического явления, в том числе и химико-технологического процесса, — это осуществление явления, подобного прототипу (образцу). Подобными называются такие явления, для которых соотношения сходственных, характеризующих их величин постоянны*.

Таким образом, моделирование технологического процесса предполагает его описание через модели — такие упрощенные системы, которые отражают отдельные ограниченные в нужном направлении стороны явлений рассматриваемого процесса. По определению М. Г. Слинько, моделирование состоит в изучении на моделях процессов для предсказания результатов их протекания в аппаратах заданной конструкции и любых размеров. Оно включает построение моделей и рекомендации на их основе по разработке производственных процессов и реакторов.

Первая задача моделирования — математическое определение функциональной связи скорости процесса u , или константы скорости k , или выхода продукта x с определяющими их величинами.

Основными характеристиками химико-технологических процессов, определяющими их скорость, являются концентрации исходных веществ и продуктов взаимо-

* Общая сущность подобия и моделирование физических процессов химической технологии рассматриваются в курсе процессов и аппаратов химической технологии.

действия в реакционном объеме C_1, C_2, C_3 ; коэффициенты эффективной диффузии компонентов системы D_1, D_2, D_3 ; температура в реакционном объеме T и давление P ; степень перемешивания взаимодействующих фаз, которая может определяться относительными линейными скоростями движения фаз $w_r, w_{ж}, w_t$; активность применяемого катализатора A_k ; плотности компонентов системы $\rho_r, \rho_{ж}, \rho_t$; коэффициенты вязкости — динамические μ или кинематические ν ; поверхностное натяжение или силы адгезии на фазовой границе σ ; геометрические характеристики взаимодействующей системы: высота реакционного объема H , основной размер сечения аппарата, например диаметр D_a или длина пути жидкости (твердого сыпучего материала) в перекрестном потоке с газом (жидкостью) L , и т. п. Скорость процесса можно выразить как функцию перечисленных параметров, например,

$$u = f(C_1, C_2, C_3, \dots, D_1, D_2, D_3, \dots, T, P, w_r, w_{ж}, w_t, A_k, \rho_r, \rho_t, \mu, \sigma, H, D_a). \quad (1.24)$$

Связь между параметрами представляется в виде системы уравнений или графических зависимостей и частных соотношений. Обычно кинетические характеристики процесса тесно связаны с условиями теплообмена в данном аппарате, поэтому полное моделирование аппарата включает и моделирование теплопроводности и теплопередачи. При моделировании целого производства или какой-либо операции с определением оптимальных параметров основной характеристикой является себестоимость продукта или стоимость переработки в данном аппарате. Количество определяющих параметров сильно увеличивается; решающее значение приобретают расходные коэффициенты по сырью, топливу, электроэнергии и другие экономические показатели.

Применяются различные приемы моделирования химико-технологических процессов и реакционных аппаратов, их можно ориентировочно разделить на три метода: 1) физическое моделирование; 2) математическое моделирование; 3) моделирование методом масштабного перехода на основе частных соотношений.

Физическое моделирование предполагает изучение химико-технологического процесса непосредственно при его воспроизведении в разных масштабах и проведении анализа влияния физических параметров и линейных размеров. Эксперименты проводят на исследуемом объекте, а обработка опытных данных осуществляется составлением критериальных уравнений на основе общего метода подобия или анализа размерностей*. Для составления критериального уравнения методом анализа размерностей входящих в него величин достаточно представить определяемые характеристики процесса как функции определяющих параметров по типу функциональной связи [см. уравнение (1.24)] Степень влияния каждого параметра находится экспериментально и выражается показателями степени при критериях, в которые входит данный параметр.

Критериальные уравнения, полученные подобным преобразованием дифференциальных уравнений и функциональных зависимостей, могут содержать безразмерные комплексы и симплексы самого различного вида.

При моделировании кинетики процесса в качестве определяемого часто применяют критерий Маргулиса $Ma = k/w$, где k — константа скорости процесса, м/с; w — линейная скорость потока, м/с. Обычно приходится решать критериальные уравнения, включающие значительные количества определяющих критериев, например,

$$Ma = B Re^a Pr^b Ar^n c S^d \Gamma^e, \quad (1.25)$$

где B — коэффициент пропорциональности; $Re = w\rho/\mu$ — критерий Рейнольдса; $Pr = \mu/\rho D$ — критерий Прандтля; $Ar = E/RT$ — кинетический критерий Аррениуса, в котором энергия активации E может выражать активность катализатора; $S = C_1/C_2$ — симплекс концентраций исходных компонентов; $\Gamma = l_1/l_2$ — симплекс геометрических размеров, влияющих на константу скорости процесса.

Безразмерная форма позволяет распространить найденные зависимости на группу подобных между собой явлений, характеризующихся постоянством показателей степени a, b, c, d, e в критериальных уравнениях.

* Общие сведения о методе подобия и анализа размерностей даются в курсе процессов и аппаратов.

необходимо отметить, что в случае сложных систем и процессов получается большой набор критериев подобия, которые иногда становятся одновременно несовместимыми. Исследуемый процесс приходится воспроизводить в несколько этапов, переходя от меньших масштабов к большим, закономерно варьируя определяющие линейные размеры на основании метода подобия.

Критериальные уравнения применимы лишь в тех пределах изменения определяющих параметров, которые исследованы на модельных установках. Кроме того, точность используемых ныне критериальных уравнений понижена потому, что искомый критерий определяется одним членом произведения определяющих критериев, тогда как соответствующие явления описываются многочленами дифференциальных уравнений.

Методы подобия (физическое моделирование) применимы при проектировании сравнительно простых процессов и операций, в частности протекающих в однофазных системах с фиксированными границами, при небольших изменениях масштабов. Для анализа двухфазных систем со свободными поверхностями (процессов, осложненных химическими реакциями), а также процессов с многозначной стохастической картиной связи между явлениями использование методов физического моделирования затруднительно. Основным методом расчета и анализа сложных систем реакторов стал метод математического моделирования.

Математическое моделирование применимо для процессов, аппаратов и целых химико-технологических систем любой сложности. Поскольку математическое описание химико-технологических процессов и систем почти всегда весьма сложно, метод математического моделирования получил широкое применение после развития средств вычислительной техники.

Характерной чертой метода математического моделирования является принцип изоморфности математических моделей, т. е. одинаковое по форме математическое описание для разных по физической природе явлений. Например, дифференциальные уравнения процессов переноса теплоты Q , вещества G и электричества i одинаковы по своему виду

$$Q = -\lambda \frac{dt}{dl} \quad (\text{закон Фурье}); \quad (1.26)$$

$$G = -D \frac{dC}{dl} \quad (\text{закон Фика}); \quad (1.27)$$

$$i = -\frac{1}{\rho} \frac{dv}{dl} \quad (\text{закон Ома}) \quad (1.28)$$

при различных определяющих параметрах: λ — коэффициент теплопроводности; D — коэффициент диффузии; ρ — коэффициент омического сопротивления.

Приведенные уравнения отличаются лишь тем, что в них входят соответствующие градиенты: температуры, концентрации и напряжения:

$$\frac{dt}{dl}, \frac{dC}{dl}, \frac{dv}{dl}. \quad (1.29)$$

Если ввести соответствующие пересчетные коэффициенты, любое явление можно смоделировать переносом электричества. Таким образом, становится возможным использовать результаты, полученные при изучении одних объектов, для исследования других. На принципе изоморфности основана работа аналоговых вычислительных машин, позволяющих моделировать физико-химические процессы различной природы.

Примерная последовательность моделирования: сначала химико-технологический процесс исследуют и выполняют его математическое описание, затем составляют блок-схему моделирующей системы, по которой производится набор функциональных блоков. Функциональный блок совершает определенную операцию: дифференцирование, интегрирование, умножение, суммирование и т. п. В результате первоначальная система уравнений, описывающая технологический процесс, преобразуется в систему уравнений в напряжениях тока. Напряжения тока моделируют изменение параметров технологического режима в реакционном объеме. Таким образом, набранная электронная схема является моделью процес-

са. Результаты решения можно записать самопишущим прибором. Для решения сложных задач применяются цифровые вычислительные машины.

Математическое моделирование включает в качестве первого этапа разбиение процесса на зависимые составляющие (уровни) и изучение закономерностей протекания всех составляющих с целью выражения результатов в математической форме. При этом требуется не только и не столько знание математики, сколько глубокое понимание сущности описываемых явлений. В математическом описании каждого уровня должны быть учтены наиболее существенные факторы, влияющие на процесс, и в то же время оно не должно быть загромождено множеством второстепенных факторов, учет которых только усложняет математический анализ и делает труднообозримыми исследования.

Изучение процесса не в сложной совокупности, а по частям — основное требование построения математической модели. Например, при моделировании реакторов сначала составляется кинетическая модель, представляющая совокупность уравнений, характеризующих зависимости скоростей отдельных реакций от состава реагирующих веществ, температур и давлений во всей области реализации технологического процесса.

На втором уровне производится моделирование процесса в элементарном объеме реактора, например на одном зерне катализатора. Составные части указанной модели представляют собой стадии массотеплопереноса в элементарном объеме, например в порах зерен катализатора. Связи между стадиями описываются уравнениями материального и теплового балансов.

Третьим уровнем является модель процесса в данном реакционном объеме, например в слое катализатора с учетом переноса вещества и теплоты по данному слою.

Наконец, четвертый уровень представляет модель контактного аппарата, агрегата, включающего один или несколько реакционных объемов. В такой модели учитывается расположение отдельных реакционных объемов, например слоев контактного аппарата и наличие теплообменных устройств. Модель четвертого уровня является по существу, моделью элемента всей химико-технологической системы (ХТС). Совокупность моделей элементов ХТС, дополненных уравнениями связи, составляет математическую модель полной технологической системы.

Модель каждого предыдущего уровня входит в модель последующего как составная его часть и не зависит от его масштаба.

На втором этапе математического моделирования полученные данные по всем составляющим объединяются в математическое описание суммарного процесса, протекающего в аппарате, после чего проводится анализ полученной модели с целью предсказания протекания процесса в аппарате любого масштаба. Анализ математических моделей заключается в нахождении температурных и концентрационных полей внутри изучаемой системы в любой момент времени, т. е. в решении уравнений математического описания. Для этих целей необходимо знать распределение концентраций компонентов и температур внутри системы в начальный момент времени (начальные условия) и закон взаимодействия между окружающей средой и поверхностью системы (граничные условия). Граничные условия могут быть заданы различными способами, однако при моделировании процессов массо- и теплопереноса принято отделять граничные условия 1-го, 2-го и 3-го рода.

Граничные условия 1-го рода состоят в задании распределения температуры t или концентрации C по поверхности исследуемой системы в любой момент времени τ :

$$t = f_1(\tau, x, y, z); \quad (1.30)$$

$$C = \varphi_1(\tau_1, x_1, y_1, z_1). \quad (1.31)$$

Граничные условия 2-го рода состоят в задании производной температуры или концентрации компонентов по нормали к ограничивающей поверхности рассматриваемой системы:

$$\frac{\partial t}{\partial n} = f_2(\tau, x, y, z), \quad (1.32)$$

$$\frac{\partial C}{\partial n} = \varphi_2(\tau_1, x_1, y_1, z_1). \quad (1.33)$$

Граничные условия 3-го рода представляют линейную комбинацию распределения температур и концентраций и их производных по нормали к поверхности.

Применение вычислительной техники позволяет проводить анализ разнообразных сложных химико-технологических процессов и ХТС, затем быстро исследовать различные варианты их аппаратного оформления.

В Советском Союзе и за рубежом ведутся работы по разработке таких универсальных машинных программ, которые позволяют проектировщику в короткий срок проанализировать различные варианты схем производства и выбрать наиболее эффективный. Однако составление математической модели всего производства — задача весьма сложная. Большая часть химико-технологических систем еще достаточно изучена для полного математического описания и математическое моделирование применимо лишь для решения частных задач в совокупности с методом физического моделирования.

Моделирование методом масштабного перехода на основе частных соотношений применяется, если нет ни полного тематического описания процесса, ни критериальных уравнений. Пока что такое положение характерно для ряда производственных процессов. При моделировании таких процессов используют соответствующие технологические параметры таких же подобных или аналогичных производств, сочетая их с табличными и графическими результатами лабораторных исследований. При этом применяются отдельные (частные) соотношения, которые должны быть одинаковыми в модели и образце. В частности, постоянное соотношение объемных скоростей реагирующих масс модели и образца V_m/V_o ; постоянство соотношения потоков материалов, поступающих в аппарат, например газа G и жидкости L (G/L); одинаковое значение отношения действительной линейной скорости w к критической $w_{кр}$, где под $w_{кр}$ понимают скорость начала взвешивания (псевдооживления) зерна при применении взвешенного слоя, скорость уноса частиц (капель) в аппаратах с распылением твердого материала или разбрызгиванием жидкости, скорость газа, соответствующую прекращению стекания жидкости по насадке и гоплению башен с насадкой, и т. п.; равенство отношений сечения аппарата и свободного сечения ситчатой полки, выражаемое через диаметр аппарата D и диаметр отверстия решетки $d_o: D^2/d_o^2$ и т. п. Применяются также отдельные критерии, используемые при физическом моделировании. Моделирование методом выбора и применения частных соотношений и критериев требует большого опыта искусства со стороны проектантов. Во многих случаях, когда проектанты не имеют большого опыта, приходится принимать коэффициенты запаса реакционных объемов в 2 раза или более. Таким образом, математическое описание процессов математическое моделирование являются народнохозяйственной задачей, решение которой уменьшает затраты на строительство новых производств и снижает бестопливность продукции.

Глава II

ОСНОВНЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

ПОНЯТИЕ О ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКОМ ПРОЦЕССЕ

В химической технологии рассматривается совокупность физических и химических явлений, из комплекса которых и складывается технологический процесс. Химико-технологический процесс, как правило, складывается из следующих взаимосвязанных элементарных процессов (стадий): 1) подвода реагирующих компонентов в зону реакции; 2) химических реакций; 3) отвода из зоны реакции полученных продуктов.

Подвод реагирующих компонентов в зону реакции совершается молекулярной диффузией или конвекцией.

При сильном перемешивании реагирующих веществ конвективный перенос называют также турбулентной диффузией. В двух- или многофазных системах* подвод реагирующих компонентов может совершаться абсорбцией или десорбцией газов, конденсацией паров, плавлением твердых веществ или растворением их в жидкости, испарением жидкостей или возгонкой твердых веществ. Межфазный переход — это сложный диффузионный процесс.

Химические реакции — это второй этап химико-технологического процесса. В реагирующей системе обычно происходит несколько последовательных (а иногда и параллельных) химических реакций, приводящих к образованию основного продукта, а также ряд побочных реакций между основными исходными веществами и примесями, наличие которых в исходном сырье неизбежно. В результате кроме основного образуются побочные продукты (материалы, имеющие народнохозяйственное значение) или же отходы и отбросы производства, т. е. продукты реакций, не имеющие значительной ценности и не находящие достаточного применения в народном хозяйстве. Побочные продукты и отходы производства могут образоваться при основной реакции наряду с целевым продуктом, а также вследствие побочных реакций между основными исходными веществами и примесями. Обычно при анализе производственных процессов учитываются не все реакции, а лишь те из них, которые имеют определяющее влияние на количество и качество получаемых целевых продуктов.

Отвод продуктов из зоны реакции может совершаться так же, как и подвод реагирующих компонентов диффузией, конвекцией и переходом вещества из одной фазы (газовой, жидкой, твердой) в другую. Общую скорость технологического процесса может лимитировать скорость одного из трех составляющих элементарных процессов, который протекает медленнее других. Если наиболее медленно идут химические реакции и они лимитируют общую скорость, то процесс происходит в кинетической области; в этом случае технологи стремятся усилить именно те факторы (концентрация исходных веществ, температура, применение катализаторов и проч.), которые влияют особенно на скорость реакции. Если общую скорость процесса лимитирует подвод реагентов в зону реакции или отвод продуктов, то это значит, что процесс происходит в диффузионной области. Скорость диффузии стремятся увеличить прежде всего перемешиванием (турбулизацией реагирующей системы), повышением температуры и концентраций, переводом системы из многофазной в однофазную и т. п. Если скорости всех элементов, составляющих технологический процесс, соизмеримы (почти одинаковы), то процесс происходит в переходной области и поэтому необходимо воздействовать прежде всего такими факторами, которые ускоряют как диффузию, так и реак-

* Системой называется группа веществ, находящихся в физическом или химическом взаимодействии. Фазой называется совокупность однородных частей системы, одинаковых по составу, физическим и химическим свойствам и отграниченных от других частей системы поверхностью раздела.

ин, т. е. повышать концентрацию исходных веществ и температуру.

Знание основных закономерностей химической технологии существенно облегчает выявление такого технологического режима, который позволяет проводить процесс наиболее эффективно, т. е. большой интенсивностью, до наивысшего выхода продукта, при хорошем качестве его. Технолог использует основные закономерности как при анализе существующего производства для его улучшения, так и, в особенности, при организации нового производства.

КЛАССИФИКАЦИЯ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Все процессы химической технологии делятся прежде всего на химические, включающие химическую реакцию, и физические. В данном курсе рассматривается классификация химико-технологических процессов. Химические реакции являются наиболее важным этапом химико-технологического процесса.

При классификации химико-технологических процессов учитывают деление химических реакций на простые, сложные-параллельные и сложные-последовательные. При описании отдельных классов химико-технологических процессов реакции подразделяют по типу взаимодействия реагентов на окислительно-восстановительное (гомолитическое) и кислотно-основное (гетеролитическое). Химические реакции и процессы массопередачи могут быть обратимыми или необратимыми, соответственно различают технологические процессы в целом.

Необходимо разграничивать процессы, протекающие в кинетической и диффузионной области. Этот вид классификации процессов сильно усложняется в гетерогенных системах, в особенности при взаимодействии компонента газовой или жидкой смеси с поверхностью твердого пористого материала. В таких процессах в зависимости от лимитирующего этапа можно наблюдать области: внешнедиффузионную, переходную от внешне- к внутريدиффузионной, внутريدиффузионную (в порах твердого материала), внутреннюю — переходную и кинетическую. Такие области имеют наибольшее значение для гетерогенно-каталитических процессов.

Если механизм процесса сложный, принадлежность его к тому или иному классу определяется целенаправленностью. В классификации технологических процессов большое значение имеет необходимый для их оптимизации технологический режим. *Технологическим режимом называется совокупность основных факторов (параметров), влияющих на скорость процесса, выход и качество продукта.* Для большинства химико-технологических процессов основными параметрами режима являются температура, давление, наименование катализатора и активность его, концентрации взаимодействующих веществ, способ и степень перемешивания реагентов. Для некоторых типов химико-технологических процессов первостепенное значение приобретают иные показатели режима, не харак-

терные для большинства химико-технологических процессов; так, например, электрохимические процессы характеризуются напряжением и плотностью тока, радиационно-химические — применяемым уровнем радиации

Параметры технологического режима определяют принципы конструирования соответствующих реакторов. Оптимальному значению параметров технологического режима соответствует максимальная производительность аппаратов и производительность труда персонала, обслуживающего процесс. Поэтому характер и значения параметров технологического режима положены в основу классификации химико-технологических процессов. Однако все параметры технологического режима взаимосвязаны и обуславливают друг друга. Изменение одного из параметров влечет за собой резкое изменение оптимальных величин других параметров режима. Поэтому четкая классификация технологических процессов по всем без исключения параметрам режима была бы очень сложна и нецелесообразна в общем курсе химической технологии. Необходимо выбрать параметры, оказывающие решающее влияние.

На конструкцию реакторов и скорость процессов сильно влияют способ и степень перемешивания реагентов. В свою очередь способ и интенсивность перемешивания реагирующих масс зависят от агрегатного состояния последних. Именно агрегатное состояние перерабатываемых веществ определяет способы их технологической переработки и принципы конструирования аппаратов. Поэтому при изучении общих закономерностей химической технологии принято делить процессы и соответствующие им реакторы прежде всего по агрегатному (фазовому) состоянию взаимодействующих веществ. По этому признаку все системы взаимодействующих веществ и соответствующие им технологические процессы делятся на однородные, или гомогенные, и неоднородные, или гетерогенные.

Гомогенными называются такие процессы, в которых все реагирующие вещества находятся в одной какой-либо фазе: газовой (Г), твердой (Т), жидкой (Ж). В гомогенных системах взаимодействующих веществ реакции происходят обычно быстрее, чем в гетерогенных, механизм всего технологического процесса проще и соответственно управление процессом легче, поэтому технологи на практике часто стремятся к гомогенным процессам, т. е. переводят твердые реагирующие вещества или по крайней мере одно из них в жидкое состояние плавлением или растворением; с той же целью производят абсорбцию газов или конденсацию их.

Гетерогенные системы включают две или большее количество фаз*. Существуют следующие двухфазные системы: газ — жидкость; газ — твердое тело; жидкость — жидкость (несмешивающиеся); жидкость — твердое тело и твердое тело — твердое тело. В производственной практике наиболее часто встречаются систе-

* Фазы гетерогенных систем могут быть также однородными или неоднородными по составу и свойствам.

ы Г—Ж, Г—Т, Ж—Т. Нередко производственные процессы протекают в многофазных гетерогенных системах, например —Ж—Т, Г—Т—Т, Ж—Т—Т, Г—Ж—Т—Т—* и т. п. Гетерогенные процессы более распространены в промышленной практике, чем гомогенные. При этом, как правило, гетерогенный этап процесса (массопередача) имеет диффузионный характер, а химическая реакция происходит гомогенно в газовой или жидкой фазе. Однако в ряде производств протекают гетерогенные реакции на границе Г—Т, Г—Ж, Ж—Т, которые обычно и определяют общую скорость процесса. Гетерогенные реакции происходят, частности, при горении (окислении) твердых веществ и жидко-ей, при растворении металлов и минералов в кислотах и щелочах.

Химические процессы делят на каталитические и некаталитические. По значениям параметров технологического режима процессы можно разделить на низко- и высокотемпературные, происходящие под вакуумом, при нормальном и высоком давлении, с высокой и низкой концентрацией исходных веществ и т. п. Однако такая подробная классификация, применяемая в некоторых руководствах по отдельным химическим производствам, излишне сложна для общего курса химической технологии.

По характеру протекания процесса во времени соответствующие аппараты и осуществляемые в них процессы делятся на периодические и непрерывные. Непрерывно действующие реакторы называются проточными, так как через них постоянно протекают потоки реагирующих масс.

По гидродинамическому режиму различают два предельных случая перемешивания реагирующих компонентов с продуктами реакции. Полное смешение представляет собой режим, при котором турбулизация столь сильна, что концентрация реагентов в проточном реакторе одинакова во всем объеме аппарата от ввода исходной смеси до места вывода продукционной смеси.

Идеальное вытеснение наблюдается тогда, когда исходная смесь не перемешивается с продуктами реакции, а проходит ламинарным потоком по всей длине или высоте аппарата. В таких реакторах происходит плавное изменение концентраций в направлении потока реагентов, тогда как в реакционном объеме полного смешения нет градиента концентраций. В промышленных проточных реакторах степень перемешивания всегда меньше, чем в аппаратах полного смешения, и больше, чем в аппаратах идеального вытеснения. В некоторых типах реакторов режим перемешивания близок к одному из предельных случаев.

По температурному режиму проточные реакторы и происходящие в них процессы делят на изотермические, адиабатические и

* Твердыми в химической технологии называются все материалы, частицы которых (атомы, ионы, молекулы) постоянно зафиксированы относительно друг друга, в том числе и аморфные тела (например, стекло), которые согласно физико-химическому определению являются переохлажденными жидкостями.

политермические (программно-регулируемые). В изотермических реакторах температура постоянна во всем реакционном объеме. Идеально-изотермический режим возможен лишь в реакторах с достаточно сильным перемешиванием, приближающимся к полному смешению. Приближаются к изотермическим процессы, в которых происходят реакции с малым тепловым эффектом (например, изомеризация) или при малой концентрации реагирующих веществ. Последнее характерно для процессов очистки газов от вредных примесей.

В адиабатических реакторах нет отвода или подвода теплоты, вся теплота реакции аккумулируется потоком реагирующих веществ. Идеально-адиабатический режим возможен лишь в реакторах идеального вытеснения при полной изоляции от внешней среды. В таких реакторах температура потока вдоль оси реактора прямо или обратно пропорциональна степени превращения исходного вещества в продукт.

В политермических реакторах теплота реакции лишь частично отводится из зоны реакции или компенсируется подводом для эндотермических процессов в соответствии с расчетом (проектом) аппарата. В результате температура по длине (или высоте) реакционного объема изменяется неравномерно и температурный режим выражается различными кривыми, вид которых соответствует предварительному расчету (программе) и регулируется изменением параметров технологического режима. Промышленные реакторы имеют в большинстве политермический температурный режим, но иногда приближаются к изотермическому или адиабатическому режиму.

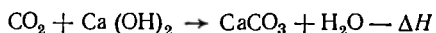
Химические превращения веществ сопровождаются в той или иной степени тепловыми процессами. По тепловому эффекту процессов их делят на экзо- и эндотермические. Такое деление имеет особо важное значение при определении влияния теплового эффекта на равновесие и скорость обратимых реакций. Тепловой эффект реакций в ряде производств определяет технологическую схему производства и конструкцию реактора.

В гетерогенных системах различают проточные, противоточные и перекрестные процессы. Такой вид классификации необходим для определения характера изменения движущей силы процесса по высоте (длине) реактора. Таким образом, даже упрощенная классификация процессов, принятая в общем курсе химической технологии, довольно сложна, поскольку она отражает всесторонний подход к изучению разнообразных химико-технологических процессов, существующих в промышленности.

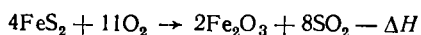
Основные объекты, изучаемые в химической технологии, — равновесие и скорость химико-технологических процессов. Закономерности, управляющие равновесием и скоростью процессов, сильно различаются в гомогенных и гетерогенных системах.

· РАВНОВЕСИЕ В ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССАХ

Химические процессы делятся на обратимые и необратимые. Необратимые процессы протекают лишь в одном направлении. Химические реакции, как правило, обратимы в том отношении, что в зависимости от условий они могут протекать как в прямом, так и обратном направлениях. Однако в типичных производственных условиях многие химические реакции практически необратимы. Так, например, реакция



условиях очистки газовых смесей от CO_2 промыванием их известковым молоком практически необратима. Необратимы многие ложные реакции, представляющие собой совокупность ряда стадий, например реакция обжига пирита



В гетерогенных системах обратимыми называют *такие процессы, в которых возможен переход вещества или теплоты как из одной фазы во вторую, так и обратно.*

Все обратимые химико-технологические процессы стремятся к равновесию, при котором скорости прямого и обратного процессов равняются, в результате чего соотношение компонентов во взаимодействующей системе остается неизменным, пока не изменятся внешние условия. При изменении же температуры, давления или концентрации одного из компонентов (или молярного объема, обратного концентрации) равновесие нарушается и в системе самопроизвольно происходят диффузионные и химические процессы, ведущие к восстановлению равновесия в новых условиях. К химическому равновесию применим второй закон термодинамики в его общем виде, т. е. одним из условий химического равновесия в изолированной системе является максимум энтропии S . Дальнейшего реверсирования энтропии, обязательного для всех самопроизвольных процессов в состоянии равновесия, не происходит, т. е. $dS=0$.

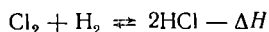
Влияние основных параметров технологического режима на равновесие в гомогенных и гетерогенных системах определяется принципом Ле Шателье, выражающим второй закон термодинамики. Согласно принципу Ле Шателье в системе, выведенной внешним воздействием из состояния равновесия, происходят изменения, направленные к ослаблению воздействий, выводящих систему из равновесия. Для примера рассмотрим применение принципа Ле Шателье к экзотермической реакции синтеза:



* Реакция (II.1) является основной во многих промышленных процессах, рассмотренных в последующих главах учебника, например для окисления диоксида серы, абсорбции триоксида серы, синтеза аммиака, хлороводорода, спиртов, высокомолекулярных соединений и во многих других органических и неорганических синтезах. Поэтому она будет рассматриваться как модельная.

где m , n и p — количества молей вещества А, В и D; ΔH — изменение энтальпии, т. е. тепловой эффект реакции. Во многих руководствах по химической технологии, тепловой эффект реакции обозначают q_p в джоулях на моль основного реагента; $q_p = -\Delta H^*$. Обозначая объемы веществ через V , примем, что $V_A + V_B > V_D$, т. е. реакция идет с уменьшением объема.

Основные условия, влияющие на количество получаемого продукта, — температура t , давление P и концентрации (соотношения в реакционном объеме) реагирующих веществ C_A , C_B и C_D . Для сдвига равновесия вправо, т. е. увеличения количества продукта (повышения равновесного выхода), согласно принципу Ле Шателье необходимо понижать температуру t и концентрацию продукта C_D , т. е. выводить продукт из реакционной зоны, а также увеличивать давление P и концентрации исходных веществ C_A и C_B в реакционной зоне. Причем повышение C_A будет способствовать более полному превращению вещества В, и наоборот, повышение C_B способствует более полному превращению вещества А. Это обстоятельство часто используют в промышленности. Так, например, при синтезе хлороводорода по суммарному уравнению реакции



присутствие хлора в хлороводороде нежелательно (он загрязняет соляную кислоту), а наличие водорода не вызывает затруднений. Поэтому, применяя газовую смесь с избытком водорода, получают продукционный газ, почти не содержащий хлора.

Применяя принцип Ле Шателье к гетерогенному экзотермическому процессу абсорбции компонента газовой смеси жидкостью, можно установить, что равновесная концентрация газа в жидкости или равновесная степень абсорбции газового компонента (выход продукта) будет увеличиваться при понижении температуры и повышении общего давления, а также при уменьшении парциального давления поглощенного компонента над жидкостью. Уменьшение парциального давления может быть достигнуто при выводе продукта из зоны абсорбции, например осаждением его в виде твердых кристаллов **. Повышение концентрации (парциального давления) поглощаемого компонента в газовой смеси увеличивает равновесную концентрацию его в жидкости, но степень абсорбции может не изменяться.

Растворимость твердого кристаллического вещества в жидкости в соответствии с принципом Ле Шателье повышается с ростом температуры, если этот процесс является эндотермическим, так как энергия, затрачиваемая на разрушение кристаллической решетки, обычно больше теплоты сольватации молекул. Давление при этом

* В последующих формулах используется обозначение q_p .

** Так, для абсорбции CO_2 можно выбирать такой поглотитель, который дает с CO_2 кристаллический осадок, например известковое молоко $\text{Ca}(\text{OH})_2$, образующее осадок CaCO_3 .

практически не влияет, поскольку изменение объема незначительно.

Константа равновесия служит для количественного измерения подвижного равновесия. В физической химии константа равновесия определяется как величина термодинамическая, однако ее можно вывести также из закона действующих масс, согласно которому скорость химической реакции в данный момент прямо пропорциональна произведению молярных концентраций реагирующих веществ. Для реакции (II.1) скорость прямой реакции

$$\vec{u}_1 = k_1 [A]^m [B]^n, \quad (II.2)$$

а скорость обратной реакции

$$\overleftarrow{u}_2 = k_2 [D]^p, \quad (II.3)$$

где k_1 и k_2 — константы скорости прямой и обратной реакций; $[A]$, $[B]$ и $[D]$ — молярные концентрации (или парциальные давления) реагирующих компонентов в данный момент, т. е. величины, переменные во времени. Константа равновесия K вычисляется как отношение константы скорости прямой реакции к обратной при равновесии, т. е. при равенстве $\vec{u}_1 = \overleftarrow{u}_2$:

$$k_1 [A^*]^m [B^*]^n = k_2 [D^*]^p, \quad (II.4)$$

откуда

$$K = \frac{k_1}{k_2} = \frac{[D^*]^p}{[A^*]^m [B^*]^n}, \quad (II.5)$$

где $[A^*]$, $[B^*]$ и $[D^*]$ — концентрации или парциальные давления реагирующих компонентов в состоянии равновесия. Для газов K можно выразить через парциальные давления реагирующих компонентов p , концентрации компонентов C и, наконец, через молярные доли их N . Соответственно получаются константы равновесия, обозначаемые K_p , K_C , K_N . Они связаны между собой уравнениями

$$K_p = K_C (RT)^{\Delta N} \quad (II.6)$$

$$K_p = K_N P^{\Delta N}, \quad (II.6a)$$

где P — общее давление газовой смеси; ΔN — приращение числа молей газов вследствие реакции. Для модельной реакции (II.1)

$$\Delta N = p - (m + n). \quad (II.7)$$

Для получения безразмерных значений K в формулу подставляются относительные величины, например отношение действительных парциальных давлений к стандартным. Для растворов пользуются молярными концентрациями или же концентрациями ионов. Уравнение (II.5) не применяется в технических расчетах для вычисления константы равновесия K , так как равновесные концентрации обычно неизвестны и определяются при известных исходных концентрациях по величине K . Значения констант равновесия для различных реакций, определенные опытным путем или

рассчитанные аналитически в зависимости от температуры и давления, приведены в виде таблиц и номограмм в соответствующих специальных руководствах и справочниках. Для определения K по опытным данным ее выражают через выход продукта.

Выходом продукта называется отношение количества фактически полученного продукта $G_{\text{ф}}$ к максимальному количеству продукта $G_{\text{м}}$, которое могло бы получаться из данного исходного вещества:

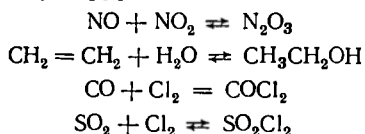
$$x = G_{\text{ф}}/G_{\text{м}}. \quad (\text{II.8})$$

Для химических реакций максимальное количество продукта определяется по уравнению реакции по основному исходному веществу. В качестве основного вещества принимается, как правило, наиболее ценный компонент реакционной смеси, который обычно присутствует в недостатке против стехиометрии. Так, для промышленной реакции $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 = 2\text{SO}_3$ основным реагентом считают диоксид серы, так как второй реагент — кислород — поступает в составе воздуха и является менее ценным. То же относится ко всем многочисленным реакциям окисления при помощи кислорода воздуха, в которых кислород всегда поступает в избытке. При гидратации этилена $\text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ основным считают этилен. Воду, естественно, не принимают за основное исходное вещество и берут в избытке в большинстве процессов гидратации, гидролиза и конверсии с водяным паром. Для процессов межфазной массопередачи (абсорбции, десорбции, испарения и др.) за максимальное принимается все количество вещества, которое имеется в отдающей фазе (например, в газе при абсорбции). Такой выход продукта применительно к химическим реакциям обычно называют *степенью превращения*. В процессах массопередачи такой выход называют *степенью межфазного перехода*, например степенью абсорбции, степенью десорбции и т. п. Степень превращения или межфазного перехода можно выражать (в соответствии с названием) отношением количества израсходованного основного вещества к общему его количеству в начале процесса $G_{\text{н}}$:

$$x = (G_{\text{н}} - G_{\text{к}})/G_{\text{н}}, \quad (\text{II.9})$$

где $G_{\text{к}}$ — количество исходного вещества, оставшегося в конце процесса (в передающей фазе при массопередаче). Формула (II.9), так же как и (II.8), применима для расчета степени превращения любого исходного вещества в гомогенной реакции. Если в числитель формулы (II.8) подставляется количество продукта, полученного в состоянии равновесия, то выход называется *равновесным* $x_{\text{р}}$. Для необратимых процессов, при которых может происходить полное химическое превращение или полный переход вещества из одной фазы в другую, $x_{\text{р}} = 1$. Такой выход обычно называют теоретическим и обозначают $x_{\text{т}}$. Для обратимых процессов равновесный выход, совпадающий с равновесной степенью превращения, всегда меньше единицы ($x_{\text{р}} < 1$), так как равновесие наступает при неполном превращении исходных веществ в продукт.

Равновесный выход x_p обычно вычисляют, используя таблицы значений констант равновесия K , которые имеются в специальных указаниях. С другой стороны, значения K , приведенные в таблицах, вычислены по тем же формулам через равновесный выход продукта, который определили экспериментально. Вид формулы для вычисления константы через равновесный выход продукта x_p определяется типом реакции. Рассмотрим вывод формулы для газовой реакции типа $A+B \rightleftharpoons D$. По такому типу в производстве протекает ряд реакций, в частности ассоциация оксида и диоксида азота в производстве азотной кислоты, синтеза этилового спирта, юсгена, хлористого сульфурла:



Если обозначить через x_p равновесный выход продукта D в долях единицы, через p_A^* , p_B^* и p_D^* — парциальные давления исходных веществ A , B и продукта D в равновесной газовой смеси, то при стехиометрическом соотношении исходных веществ в чистой азовой смеси в состоянии равновесия можно записать:

$$P = p_A^* + p_B^* + p_D^* , \quad (\text{II.10})$$

где P — общее давление. Согласно уравнению (II.8)

$$x_p = G_D / G_m = p_D^* / P , \quad (\text{II.11})$$

$$\frac{p_A^*}{P} + \frac{p_B^*}{P} = 1 - x_p \text{ и } \frac{p_A^*}{P} = \frac{p_B^*}{P} = \frac{1 - x_p}{2} . \quad (\text{II.12})$$

Константа равновесия согласно (II.5)

$$K = p_D^* / p_A^* p_B^* . \quad (\text{II.13})$$

Подставляя в (II.13) значения парциальных давлений из (II.11) (II.12), получаем

$$K = \frac{x_p P}{\left(\frac{1-x_p}{2}\right)^2 P^2} = \frac{4x_p}{(1-x_p)^2 P} . \quad (\text{II.14})$$

Для реакций, уравнение которых изображается моделью $A+B \rightarrow 2D$, например для синтеза хлороводорода, окисления диоксида азота $\text{N}_2\text{O}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_2$, можно также записать:

$$\begin{aligned} x_p &= \frac{p_D^*}{P} , \quad \frac{1-x_p}{2} = \frac{p_A^*}{P} , \quad \frac{1-x_p}{2} = \frac{p_B^*}{P} , \\ K &= \frac{(p_D^*)^2}{p_A^* p_B^*} = \frac{x_p^2 P^2}{\left(\frac{1-x_p}{2}\right)^2 P^2} = \frac{4x_p^2}{(1-x_p)^2} . \end{aligned} \quad (\text{II.15})$$

Таким образом, можно получить уравнения, связывающие x_p и K для любой обратимой реакции. Решая уравнения (II.14) и (II.15) относительно x_p , можно установить, что, согласно принципу Ле Шателье, в первом случае выход возрастает с повышением давления, а во втором случае он не зависит от давления. Равенства (II.2) — (II.15), выражающие скорость или равновесие реакций, совершенно справедливы для простых реакций между идеальными газами или компонентами бесконечно разбавленных растворов при соотношениях реагирующих веществ, близких к стехиометрическим. При переходе к практическим условиям следует учитывать летучести и активности реагирующих компонентов.

Нельзя руководствоваться стехиометрическими коэффициентами в формальном уравнении химической реакции, которое, как правило, выражает лишь суммарное количественное соотношение исходных веществ и продуктов, необходимое для составления материального баланса процесса. Следует вскрывать истинный механизм процесса, находить наиболее медленные лимитирующие стадии его и определять порядок реакции, по которому и должны быть записаны показатели степеней в уравнениях типа (II.2) и (II.3). Так, например, реакции окисления оксида азота в производстве азотной кислоты и серной кислоты нитрозным способом обычно записываются суммарным уравнением



Исходя из стехиометрии реакции (a) можно было бы записать выражение для скорости прямого процесса окисления как уравнение третьего порядка, т. е. с суммой показателей степеней, равной 3:

$$\vec{u} = k_2 C_{\text{NO}}^2 C_{\text{O}_2}, \quad (\text{II.16})$$

где C_{NO} и C_{O_2} — концентрации оксида азота в реагирующей смеси. Константа равновесия реакции (a) описывается уравнением

$$K = \frac{(C_{\text{D}}^*)^p}{(G_{\text{A}}^*)^m (C_{\text{B}}^*)^n} = \frac{(C_{\text{NO}_2}^*)^2}{(C_{\text{NO}}^*)^2 C_{\text{O}_2}^*}. \quad (\text{II.17})$$

Однако фактически процесс идет по двум последовательным реакциям:



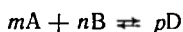
каждая из них выражается уравнениями скорости второго порядка; общая скорость процесса также описывается уравнением второго порядка. В производственных условиях общая скорость процесса лимитируется малым значением константы равновесия реакции (б). Следовательно, и равновесие всего процесса характеризуется не формулой (II.17), а уравнением

$$K = C_{\text{N}_2\text{O}_2}^* / (C_{\text{NO}}^*)^2. \quad (\text{II.18})$$

Для каталитических процессов порядок реакции почти всегда ниже, чем их стехиометрия по химическому уравнению. Так, при некаталитическом окислении диоксида серы $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{SO}_3$ порядок реакции $n=3$; при окислении же на катализаторах в зависимости от их активности порядок реакции n снижается по мере повышения активности катализатора. По данным Г. К. Борескова, для мало активного окисножелезного катализатора $n=2,5$, для более активного ванадиевого $n=1,8$ и для самого активного платинового $n=1$. Однако катализаторы не влияют на состояние равновесия и константа равновесия для каталитического процесса соответствует стехиометрии гомогенной некаталитической реакции, поэтому

$$K = \frac{(C_{\text{SO}_3}^*)^2}{(C_{\text{SO}_2}^*)^2 C_{\text{O}_2}^*}. \quad (\text{II.19})$$

Если реакция несложная и коэффициенты химического уравнения соответствуют порядку реакции, но один из компонентов взят в очень большом избытке, то нецелесообразно учитывать его концентрацию в кинетическом уравнении, так как она практически не меняется в ходе реакции. Для модельной реакции



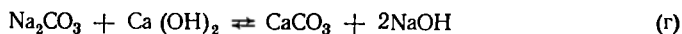
при $C_B \rightarrow 1$ (в молярных долях) целесообразно принять и записывать кинетические уравнения в форме

$$\vec{u}_1 = k'_1 C_A^m \quad \text{и} \quad \overleftarrow{u}_2 = k_2 C_D^p, \quad (\text{II.20})$$

где $k'_1 = k_1 C_B^n$, соответственно

$$K = k'_1 / k_2 = (C_D^*)^p / (C_A^*)^m. \quad (\text{II.21})$$

Таким образом определяют константы скорости и равновесия, например, в процессах гидролиза, гидратации и образования кристаллогидратов, когда имеется многократный избыток воды. Для истемы жидкость — твердое характерен еще один тип процессов, в кинетических уравнениях которых нецелесообразно учитывать все компоненты. Если реакция идет в жидкой среде, но один из реагентов мало растворим и содержится в жидкой и твердой фазах, то по мере его расходования происходит растворение и концентрация малорастворимого вещества в жидкости остается практически постоянной. Даже при незначительном избытке такого компонента его не следует учитывать в уравнениях, чтобы не усложнять расчеты. Примером может служить каустификация содового раствора, применяемая в производстве (или в регенерации) чистого натра известковым способом. Реакция протекает по уравнению



при температуре около 80°C и избытке более дешевого реагента — извести. Известь применяется в виде известкового молока,

представляющего собой взвесь мелких частиц $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в его водном растворе. Карбонат кальция плохо растворим и по мере образования переходит в осадок до тех пор, пока концентрация едкого натра не достигнет 100—130 г/дм³. Согласно формальным кинетическим уравнениям следовало бы определить константу равновесия в жидкой фазе по формуле

$$K = \frac{[\text{CaCO}_3^*][\text{NaOH}^*]^2}{[(\text{CaOH})_2^*][\text{Na}_2\text{CO}_3^*]} \quad (\text{II.22})$$

Однако, учитывая сильное изменение концентраций Na_2CO_3 ($\text{C}_{\text{Na}_2\text{CO}_3} \rightarrow 0$) и NaOH (от 0 до 120 г/дм³) сравнительно незначительное изменение концентраций $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и CaCO_3 в растворе, константу равновесия реакции определяют для данной температуры по уравнению

$$K' = \frac{[\text{NaOH}^*]^2}{[\text{Na}_2\text{CO}_3^*]},$$

где

$$K' = K \frac{[\text{Ca}(\text{OH})_2^*]}{[\text{CaCO}_3^*]} = \text{const.} \quad (\text{II.23})$$

Также упрощаются формулы для определения K в системах газ — твердое.

При вычислении K часто используют стандартные таблицы, имеющиеся в технических справочниках* и руководствах по физической химии. В них обычно приведены теплоты образования (изменение теплосодержаний) q_p или ΔH (Дж/моль), изобарно-изотермические потенциалы образования ΔZ и абсолютные энтропии S в стандартном состоянии, т. е. при 25°C и 10⁵ Па (1 атм)

$$\lg K_p = -\frac{\Delta Z}{2,3RT}, \quad (\text{II.24})$$

так как $2,3R = 2,3 \cdot 8,32 = 19,1$, а $\Delta Z = \Delta H - T\Delta S$, то

$$\lg K_p = (T\Delta S - \Delta H)/19,1T. \quad (\text{II.25})$$

Однако для вычисления по формулам (II.24) и II.25) необходимо выяснить механизм процесса, т. е. не суммарные, а истинные уравнения реакций. Зависимость константы равновесия K от температуры выражается уравнением изобары

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{q_p}{RT^2}, \quad (\text{II.26})$$

которое применяется для определения неизвестной константы равновесия K_{p_2} при температуре T_2 , по известной K_{p_1} при T_1 и

* Бесков С. Д. Технохимические расчеты. М., Высшая школа, 1966.

тигается вследствие уменьшения суммарной скорости реакции $u = \overrightarrow{u_1} - \overleftarrow{u_2}$ по мере снижения концентрации исходных веществ.

В необратимых процессах, т. е. при $\overleftarrow{u} = 0$, скорость реакции стремится к нулю ($u \rightarrow 0$) при полном израсходовании одного из исходных реагентов. В обратимых процессах $u \rightarrow 0$ при $\overrightarrow{u_1} = \overleftarrow{u_2}$, т. е. при достижении равновесия. Согласно закону действующих масс в изолированной системе количество полученного продукта для

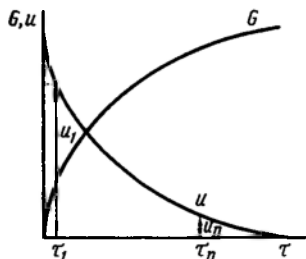


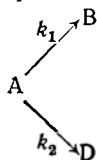
Рис. 2. Кинетика необратимого процесса по закону действующих масс; $P, t = \text{const.}$

простой реакции типа (II.1) изменяется с течением времени по восходящей логарифмической кривой (рис. 2). По аналогичной кривой изменяется и выход продукта (степень превращения) x . Скорость реакции, выраженная количеством полученного продукта за единицу времени (нисходящая кривая), составляет в начале процесса значительную ординату u_1 , а через некоторое время τ_n — лишь величину u_n . При приближении к равновесию или снижении концентрации исходных веществ в необратимых процессах скорость реакции стремится к нулю. Производственный процесс нецелесообразно вести со столь малой скоростью, поэтому

его и не доводят до равновесия. Кривые на рис. 2 выражают кинетику процесса во времени для химических реакций и любой межфазной массопередачи, протекающей в аппаратах периодического действия (в изолированной системе) или в проточных аппаратах, близких по режиму к аппаратам идеального вытеснения.

Изменение концентрации основного исходного вещества и продукта реакции в течение процесса характеризуется кривыми, которые различны для простых и сложных реакций, а также для процессов, протекающих по типу идеального вытеснения и полного смешения. Для простых процессов, протекающих по типу идеального вытеснения без изменения объема по схеме $A \rightarrow D$, концентрация основного исходного вещества C_A уменьшается во времени (рис. 3) от начальной C_{A_0} до нулевой для необратимых процессов и до равновесной C_A^* для обратимых. Соответственно концентрация продукта C_D увеличивается для обратимых процессов от нуля до концентрации C_D^* , соответствующей равновесной степени превращения, т. е. x_p , а для необратимых до $x=1$.

Большинство химических реакций относится к сложным, т. е. состоит из нескольких элементарных. Характер изменения концентраций реагентов для простейшего случая сложнопараллельной реакции, протекающей в реакторе вытеснения по схеме



показан на рис. 4, если константа скорости $k_1 > k_2$. Для простейших сложнопоследовательных реакций типа $A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} D$ в реакторах вытеснения изменение концентраций характеризуется кривыми рис. 5. Во многих производствах технологии органических веществ целевым является промежуточный продукт В. Как видно

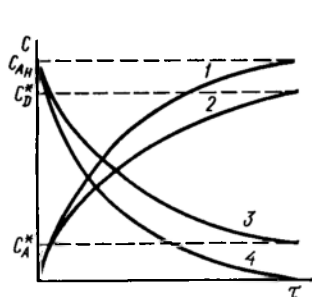


Рис. 3. Типичные кривые изменения концентраций реагентов во времени для простых реакций типа $A \rightarrow D$ в реакторах вытеснения:
1, 2 — нарастание концентраций продукта D для необратимого и обратимого процессов; 3, 4 — уменьшение концентрации исходного вещества

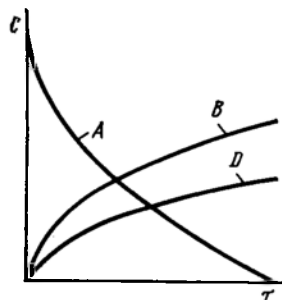
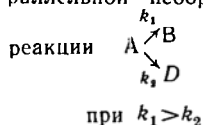


Рис. 4. Изменение концентраций в бинарно-параллельной необратимой реакции



из рис. 5, для оптимального выхода В необходимо не только большое соотношение k_1/k_2 , но и оптимальное время процесса; дальнейшее увеличение времени вызывает превращение целевого продукта В в D. Это относится, в частности, к многочисленным окислительным процессам при производстве спиртов, альдегидов, кислот и других кислородных производных органических соединений, а также к процессам неполного гидрирования (например, $CO + 2H_2 \rightarrow CH_3OH$).

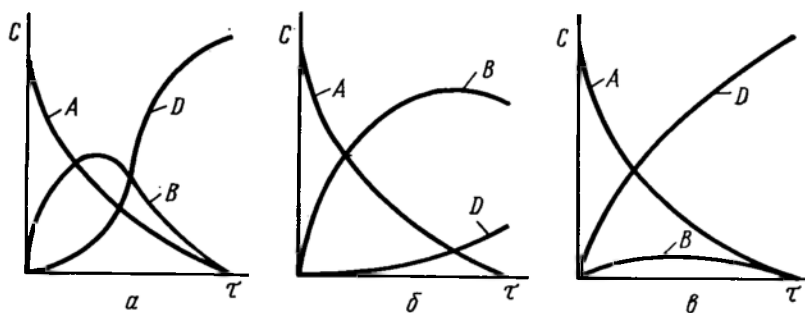


Рис. 5. Изменение концентраций в последовательных необратимых реакциях типа $A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} D$:
а — $k_1 \approx k_2$; б — $k_1 \gg k_2$; в — $k_1 \ll k_2$

Поскольку в проточном реакторе время процесса τ равно отношению высоты (длины) реакционного объема H к линейной скорости потока реагентов w , а также τ выражается отношением реакционного объема v к расходу смеси реагентов V_c , т. е.

$$\tau = H/w = v/V_c, \quad (11.31)$$

то при заданных w и V_c кривые рис. 1—4 выражают также зависимости $C=f(H)$, $C=f(v)$, $u=f(H)$, $u=f(v)$ и т. п. Кинетические

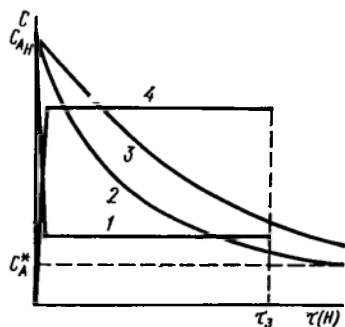


Рис. 6. Изменение концентрации по времени процесса для простой обратимой реакции:

1 — концентрация исходного вещества C_A при режиме, близком к полному смешению и времени реакции τ_3 ; 2 — изменение концентрации C_A при режиме вытеснения в кинетической области; 3 — изменение концентрации C_A при режиме вытеснения в диффузионной области; 4 — концентрация продукта C_D при режиме, близком к полному перемешиванию

кривые, приведенные на рис. 1—4, характеризуют периодические процессы и процессы идеального вытеснения в проточных реакторах. Принципиально отличаются кинетические кривые для процессов, близких по гидродинамическому режиму к полному смешению (см. определение на с. 86). Как видно из рис. 6, при постоянстве температуры T , давления P и начальной концентрации C_H для процессов, протекающих в режиме, близком к полному смешению, степень превращения основного исходного вещества *

$$x = \frac{C_{A_H} - C_{A_H}}{C_{A_H}} \quad (11.32)$$

при некотором заданном времени реакции τ_3 выше, чем для процессов, протекающих без перемешивания реагентов, т. е. в диффузионной области (кривая 3). Это обусловлено снятием внешнелдиффузионного торможения в реакторах с полным перемешиванием.

В то же время степень превращения при полном перемешивании была бы ниже, чем при режиме идеального вытеснения в кинетической области (кривая 2), если бы соблюдалось постоянство параметров (t , P , $C=\text{const}$). Однако по самой сущности режима полного смешения во всем объеме реактора устанавливается постоянная температура, равная конечной температуре выходящей продукционной смеси, а при режиме вытеснения температура меняется от начальной до конечной по адиабатической прямой или политермической кривой. В результате, как будет показано ниже (см. с. 109), средняя температура и соответственно

* Выражение (11.32) справедливо только для процессов, протекающих без изменения объема. При изменении объема

$$x = (C_{A_H} - \beta C_{A_K}) / C_{A_H},$$

где β — коэффициент пересчета концентрации к начальному объему смеси.

константа скорости процесса при режиме вытеснения могут быть ниже, чем при режиме смешения. При всех режимах с увеличением времени концентрация вещества А будет приближаться к равновесной.

Скорость производственного процесса определяет производительность соответствующих аппаратов или размеры и количества их. Скорость процесса рассчитывают по выходу продукта x [см. формулу (II.8)] за время τ или через константу (коэффициент) скорости процесса k . Выход продукта может выражаться в зависимости от условий степенью превращения, равновесным и фактическим выходом. Выход от теоретического, или фактический выход $x_{\text{ф}}$, определяет степень приближения процесса к равновесию и имеет важное значение для оценки скорости производственного процесса. Выходом от теоретического называется отношение количества фактически полученного продукта $G_{\text{ф}}$ к количеству того, которое получилось бы при состоянии равновесия $G_{\text{р}}$. Выход от теоретического всегда меньше единицы и лишь в пределе стремится к единице. Выход часто выражают в процентах, например

$$x_{\text{ф}} = (G_{\text{ф}}/G_{\text{р}}) 100 = (G_{\text{ф}}/G_{\text{м}} x_{\text{р}}) 100. \quad (\text{II.33})$$

Для необратимых процессов в формулу (II.33) вместо $G_{\text{р}}$ подставляют $G_{\text{т}}$ — количество продукта, которое получилось бы при полном превращении в продукт того из исходных веществ, которое имеется в недостатке по стехиометрии реакции. При стехиометрическом соотношении исходных компонентов $G_{\text{т}} = G_{\text{м}}$, т. е. выход от теоретического совпадает со степенью превращения. Для необратимого процесса $x = 1$ и обозначается $x_{\text{т}}$. Для обратимых процессов всегда $x_{\text{ф}} > x$ — степени превращения [см. уравнения (II.8) и (II.33)].

По аналогии с энергетическим понятием — коэффициент полезного действия — выход от теоретического в данном аппарате нередко называют КПД аппарата η . В многополочных аппаратах определяют КПД каждой полки, например КПД тарелки ректификационной колонны.

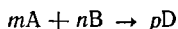
Для сложных (параллельных, последовательных) реакций важным показателем является селективность процесса. Когда в результате превращения основного исходного вещества А получаются целевое (заданное) вещество В, а также побочные продукты D и E, то селективность S можно определить как отношение выхода целевого продукта $x_{\text{ц}} = x_{\text{в}}$ к сумме выходов целевого и побочных ($x_{\text{д}}$ и $x_{\text{е}}$) продуктов

$$S = x_{\text{в}} / (x_{\text{в}} + x_{\text{д}} + x_{\text{е}}). \quad (\text{II.34})$$

или как отношение количества основного исходного вещества, превратившегося в целевой продукт $G_{\text{А} \rightarrow \text{В}}$, к общему количеству прореагировавшего вещества:

$$S = G_{\text{А} \rightarrow \text{В}} / G_{\text{А}}. \quad (\text{II.35})$$

Уравнения (II.8) и (II.33) дают лишь понятие о том или ином виде выхода; действительное вычисление выхода производится различно в зависимости от вида процесса или химической реакции. Рассмотрим для примера вычисление выхода продукта для модельной реакции



1. Если исходные вещества А и В взяты в стехиометрических соотношениях и реакция необратима, то

$$G_{D_T} = G_M = G_A + G_B$$

и теоретический выход

$$x_T = \frac{G_{D_T}}{G_A + G_B} = 1, \quad (II.36)$$

а выход от теоретического равен степени превращения:

$$x = x_\Phi = \frac{G_{D_\Phi}}{G_A + G_B} = \frac{G_{D_\Phi}}{G_{A_0} + G_{B_0} + G_{D_\Phi}}, \quad (II.37)$$

где G_A и G_B — количества исходных веществ до реакции; G_{A_0} и G_{B_0} — количества исходных веществ, оставшихся в реакционной смеси после реакции, т. е. на выходе из аппарата; G_{D_Φ} — количество полученного продукта. Однако для вычисления x_Φ в газовых или жидких гомогенных системах необязательно замерять массовые количества исходных веществ и продуктов реакции, а можно подставлять в формулу концентрации оставшихся исходных веществ и продукта в конечной смеси. Количество любого вещества G в данном объеме v равно произведению концентрации этого вещества C на объем, т. е.

$$G_{A_0} = C_{A_0} v, \quad G_{B_0} = C_{B_0} v, \quad G_{D_\Phi} = C_{D_\Phi} v.$$

Таким образом, измерив концентрацию реагирующих веществ C_{A_0} и C_{B_0} , а также концентрацию получающегося продукта C_{D_Φ} на выходе из аппарата, можно представить степень превращения как отношение массовых концентраций:

$$x = x_\Phi = \frac{C_{D_\Phi}}{C_{A_0} + C_{B_0} + C_{D_\Phi}}. \quad (II.38)$$

2. Если в рассматриваемой необратимой реакции (II.1) взят избыток какого-либо вещества, допустим В, против теоретического, то при прочих равных условиях увеличивается выход по веществу А и уменьшается по веществу В. Данной зависимостью широко пользуются в инженерной практике, когда из двух реагирующих веществ одно А является дорогостоящим или дефицитным, а другое В — дешевым и легкодоступным. Увеличивая кон-

центрацию дешевого вещества В в зоне реакции, добиваются более полного использования дорогого А, т. е. повышают выход готового продукта по А (рис. 7). Примерами таких промышленных процессов являются реакции конверсии метана и других углеводородов с водяным паром для получения синтез-газа ($m\text{CO} + n\text{H}_2$), а также разнообразные процессы гидратации этилена, ацетилен и других непредельных углеводородов с целью получения спиртов, альдегидов и кетонов. Во всех этих процессах веществом В, естественно, является вода или водяной пар, который берется в избытке.

Кислород воздуха, используемый для обжига серосодержащего сырья и окисления SO_2 в производстве серной кислоты, для окисления аммиака в производстве азотной кислоты и для окисления углеводородов и их производных, также является типичным веществом В, применяемым с большим избытком против стехиометрии. Избыток В повышает выход по А лишь до определенного предела, т. е. от x_c при стехиометрическом соотношении

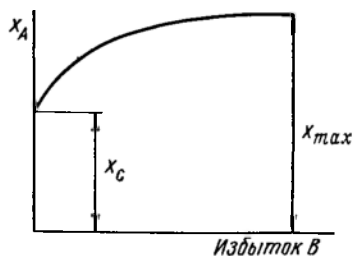


Рис. 7. Влияние избытка вещества В на выход продукта Д по веществу А в реакции $m\text{A} + n\text{B} \rightarrow p\text{D}$ ($\tau, P, t = \text{const}$)

компонентов примерно до $x_{\max}$. Этот предел для необратимых процессов наступает при значении $x_{\max}$, близком к единице, а для обратимых — при $x_{\max} \rightarrow x_p$. Дальнейшее повышение избытка В будет равносильно увеличению балласта. Практически избыток В устанавливается исходя из экономических подсчетов и соответствует выходу $x < x_{\max}$. Выходы продукта по А и по В для реакции (II.1) рассчитываются по следующим уравнениям:

$$x_A = x_{\Phi A} = \frac{G_{D\Phi}}{G_A + G'_B} \quad \text{и} \quad x_B = x_{\Phi B} = \frac{G_{D\Phi}}{G'_A + G_B}, \quad (\text{II.39})$$

где G'_A — количество вещества, рассчитанное по стехиометрическому соотношению по фактическому расходу вещества В; G'_B — количество вещества, рассчитанное по фактическому количеству вещества А. Если рассматривают газовую реакцию, то вместо массовых количеств в формулах (II.39) подставляют парциальные давления или объемные концентрации соответствующих газов.

3. Если реакция (II.1) обратима и реагирующие компоненты А и В введены в систему в стехиометрическом соотношении (например синтез аммиака из H_2 и N_2), то выход от теоретического больше степени превращения, так как количество продукта реакции в состоянии равновесия $G_{Dp} < G_A + G_B$

$$x_{\Phi} = \frac{G_{D\Phi}}{G_{Dp}} = \frac{G_{D\Phi}}{(G_A + G_B) x_p}. \quad (\text{II.40})$$

Такого типа уравнение можно вывести для определения выхода по реакции любого вида.

Выход, как правило, зависит от многих параметров:

$$x = \varphi(T, P, \tau, C_A, C_B, C_D, n \dots), \quad (II.41)$$

где T — температура; P — давление; τ — время; C_A, C_B, C_D — концентрации исходных веществ и продуктов реакций; n — порядок реакции, равный сумме показателей степени при концентрациях

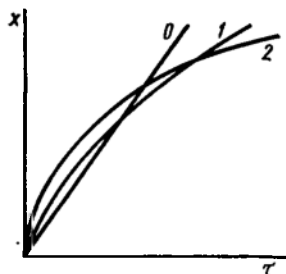


Рис. 8. Влияние порядка реакции на рост выхода продукта по времени τ

0, 1, 2 — порядок реакции

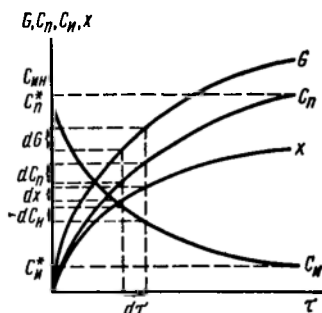


Рис. 9. Изменение кинетических характеристик процесса во времени для простой обратимой реакции в режиме, близком к идеальному вытеснению

исходных веществ в кинетическом уравнении. Зависимость выхода продукта от времени приведена на рис. 8. Однако характер кривых $x=f(\tau)$ сильно зависит от других параметров, входящих в зависимость (II.41).

Теоретическое вычисление выхода трудно, так как он является сложной нелинейной функцией многих переменных. Обычно выход готового продукта определяют на основе практических данных и применяют эту величину для сравнительной оценки нескольких одинаковых производств, осуществляемых по разным технологическим схемам или на различных предприятиях. Выход готового продукта наряду с расходными коэффициентами (т. е. расходом сырья на единицу массы готового продукта) и себестоимостью продукции в значительной степени характеризует степень совершенства того или иного технологического процесса и в основном определяет его экономику. Чем ближе выход к единице, чем ближе расходные коэффициенты к стехиометрическим, тем совершеннее организовано производство и, следовательно, тем лучше его экономические показатели.

Для количественной оценки интенсивности работы различных аппаратов и для технологического расчета производственных процессов лучше пользоваться константой скорости процесса k , кото-

ая в гетерогенных процессах называется также коэффициентом ассопередачи. Константа скорости процесса в отличие от x не зависит от времени τ и концентрации реагирующих веществ C , а ее зависимость от температуры во многих случаях легко определяется по уравнению Аррениуса. Константа скорости процесса — один из определяющих сомножителей в уравнении скорости процесса.

Основные формулы скорости процесса. Скорость химико-технологического процесса u можно выражать производными различных величин во времени. Для простых обратимых процессов, протекающих при режиме, близком к идеальному вытеснению, т. е. при незначительном осевом (продольном) перемешивании, изменение во времени количества продукта G , концентрации продукта в реагирующей смеси C_{Π} , концентрации любого исходного вещества C_{Π} и теплени превращения x выражается кривыми, приведенными на ис. 9. За малый период времени $d\tau$ все величины, характеризующие скорость процесса, изменяются соответственно на dG , dC_{Π} , $-dC_{\Pi}$, dx , т. е. скорость процесса u можно выразить как

$$u = \frac{dG}{d\tau}; \quad \frac{dC_{\Pi}}{d\tau}; \quad -\frac{dC_{\Pi}}{d\tau}; \quad \frac{dx}{d\tau}. \quad (II.42)$$

Такие же выражения скорости процесса применяются при моделировании и проектировании периодически работающих реакторов независимо от степени перемешивания реагентов; в данном случае τ — время от начала процесса. Кривые рис. 9 выражают процесс при постоянстве температуры и давления, однако в периодических процессах температура и давление, как правило, непостоянны. В начале процесса после загрузки реактора температуру постепенно повышают, а в конце процесса иногда снижают, при этом нередко меняется и давление. В проточных реакторах время процесса при определенном расходе реакционной смеси v_c ($\text{м}^3/\text{ч}$) пропорционально объему реактора V :

$$\tau = V/v_c. \quad (II.43)$$

Поэтому выражения (II.42) можно переписать так:

$$u = V_c \frac{dG}{dv}; \quad V_c \frac{dC_{\Pi}}{dv}; \quad -V_c \frac{dC_{\Pi}}{dv}; \quad V_c \frac{dx}{dv}. \quad (II.44)$$

При установившемся потоке реагентов в выражениях (II.44) нередко опускают V_c . При этом соответственно меняется значение константы скорости процесса, но характер кривых, характеризующих скорость процесса (рис. 9), остается неизменным. При постоянстве сечения реактора (обычно вертикальный цилиндр) время процесса пропорционально высоте реактора H , если линейная скорость потока реагентов w постоянна, т. е.

$$\tau = H/w. \quad (II.45)$$

Следовательно, скорость процесса можно выразить как

$$u = w \frac{dG}{dH}; \quad w \frac{dC_{\Pi}}{dH} \text{ и т. д.} \quad (II.46)$$

При установившемся потоке (температурном режиме) опускают w в выражениях (II.46). В кинетических уравнениях применяют те или иные выражения скорости процесса (II.44) — (II.46) в зависимости от того, какой из параметров (G , C , x , τ , v , H) удобнее замерять или вычислять.

Определяемой величиной при проектировании производства или отдельного реактора обычно является реакционный объем v или время τ . При этом следует учитывать, что в применяемых расчетных формулах, полученных на основе экспериментальных данных, может быть поставлен истинный объем реакционного пространства $v_{\text{н}}$ при рабочей температуре и давлении реакционной смеси $V_{c(t,P)}$. Тогда получают истинное время процесса

$$\tau_{\text{н}} = v_{\text{н}} / V_{c(t,P)}. \quad (\text{II.47})$$

В справочниках и монографиях приводят объем реакционной смеси к нормальным условиям. Тогда условное истинное время, приведенное к нормальным условиям, будет

$$\tau_{\text{н.н.у}} = v_{\text{н}} / V_{c(\text{н.у})}. \quad (\text{II.48})$$

Нередко в расчетных формулах используют не истинный, а общий или фиктивный реакционный объем $v_{\text{об}}$, включающий объем внутренних деталей аппарата, например объем насадки в башнях с насадкой, объем твердого катализатора в каталитических реакторах, свободный объем над жидкостью в жидкостных реакторах и т. п. Тогда получают фиктивное время процесса при рабочих

$$\tau_{\text{ф}} = v_{\text{об}} / V_{c(t,P)} \quad (\text{II.49})$$

или при н. у.

$$\tau_{\text{ф.н.у}} = v_{\text{об}} / V_{c(\text{н.у})}. \quad (\text{II.50})$$

При проектировании, как правило, принимают запас времени на трудно рассчитываемые факторы, т. е. в выражение (II.50) вводят коэффициент запаса ζ . Тогда

$$\tau = \zeta (v / V_c). \quad (\text{II.51})$$

Определяющими величинами в уравнении скорости процесса могут быть константа скорости процесса k , движущая сила процесса ΔC , а также величина реакционного объема v . Так, скорость процесса, выраженную нарастанием количества продукта во времени, определяют по уравнению

$$u = dG / d\tau = kv\Delta C. \quad (\text{II.52})$$

При постоянстве реакционного объема

$$u = \frac{1}{v} \frac{dG}{d\tau} = k\Delta C. \quad (\text{II.53})$$

Значение скорости процесса, выраженной уравнением

$$u = dC_{\text{н}} / d\tau = k\Delta C, \quad (\text{II.54})$$

авно скорости u в (II.53). При переходе к уравнению

$$u = dx/d\tau = k\Delta C \quad (II.55)$$

бычно применяют другие размерности (ΔC — безразмерная величина) и потому значения u изменяются. Искомые величины в уравнениях (II.53) — (II.55) τ или k ; τ выражают в с или ч, при том рекомендуется выражать k в с^{-1} или ч^{-1} . Такая размерность по уравнениям (II.52) — (II.54) получается, например, если выразить G в кг; v — в м^3 ; ΔC и C_n — в кг/м^3 . Значение скорости процесса не изменяется, если в левой (определяемой) части будут отставлены с соответствующими размерностями другие выражения скорости процесса (II.44), (II.46). Для гетерогенных процессов массопередачи, т. е. при фазовом переходе вещества, уравнение скорости процесса записывается аналогично уравнению Ньютона для теплопередачи;

$$u = dG/d\tau = kF\Delta C, \quad (II.56)$$

где k — коэффициент массопередачи; F — поверхность соприкосновения фаз.

Для процессов с режимом, близким к полному смешению исходных реагентов с продуктами реакции, концентрации всех реагентов и степень превращения постоянны во всем реакционном объеме, т. е. неизменны по v , τ , H (см. рис. 6). Поэтому при постоянстве константы скорости k скорость процесса выражается алгебраическими отношениями:

$$u = G/\tau; \quad C_n/\tau; \quad -(C_n/\tau); \quad x/\tau; \\ V_c (G/v); \quad V_c (C_n/v) \text{ и т. п.} \quad (II.57)$$

Для многостадийных и циклических процессов при полном смешении

$$u = \frac{G_{п.к} - G_{п.н}}{\tau}, \text{ или } u = \frac{C_{п.к} - C_{п.н}\beta}{\tau}, \text{ или } u = \frac{x_k - x_n}{\tau}, \quad (II.58)$$

где β — коэффициент пересчета начальной концентрации $C_{п.н}$ к объему конечной смеси. Возможны также варианты, вытекающие из выражений (II.44) и (II.46), например:

$$u = (V_c/v) (C_{п.к} - C_{п.н}\beta) \quad (II.59)$$

ли

$$u = \frac{C_{н.н} - C_{н.к}\beta}{\tau} = \frac{V_c}{v} (C_{н.н} - C_{н.к}\beta). \quad (II.60)$$

Как видно из рис. 6, средние концентрации реагентов при режиме смешения равны конечным: $C_{ср} = C_k$, следовательно, и средняя движущая сила $\Delta C_{ср} = \Delta C_k$ — конечной. Таким образом, полные уравнения скорости процесса для режима смешения принимают вид

$$G/\tau = kv\Delta C_k; \quad (II.61)$$

$$x/\tau = k\Delta C_k \text{ и т. д.} \quad (II.62)$$

Скорость процесса u при полном смешении можно вычислять по формулам (II.58) — (II.60). Уравнения типа (II.61) и (II.62) применяют главным образом для вычисления константы скорости k . Рассмотрим сущность независимых переменных k , ΔC , v , F , определяющих скорость процесса.

Константа или коэффициент скорости процесса k — сложная величина, зависящая не только от химических свойств реагирующих веществ, но и от их физических свойств, конструкции аппарата, скоростей потоков реагирующих масс или степени перемешивания компонентов в гомогенной среде. Для гидродинамически подобных систем k в общем виде является равнодействующей констант скоростей прямой реакции k_1 , обратной реакции k_2 , побочных реакций k'_n , k''_n , а также коэффициентов переноса (диффузии) исходных веществ в зону реакции D_1 , D_2 и продуктов реакции D'_1 , D'_2 :

$$k = f(k_1, k_2, k'_n, k''_n, \dots, D_1, D_2, \dots, D'_1, D'_2, \dots). \quad (\text{II.63})$$

Кроме того, k зависит от конструктивных параметров аппарата и режима его работы. Технологи-исследователи обычно устанавливают, какие из влияющих величин оказывают основное, т. е. определяющее, влияние на k и какими можно пренебречь при технических расчетах k . При этом определяющими являются величины, имеющие наименьшее значение и поэтому тормозящие скорость процесса. Для гомогенных процессов при хорошем перемешивании обычно диффузия реагирующих компонентов друг к другу происходит быстро и поэтому не играет роли:

$$k = f(k_1, k_2, k'_n, k''_n, \dots). \quad (\text{II.64})$$

Процесс протекает в кинетической области.

Для гетерогенных процессов именно диффузия, как правило, лимитирует скорость процесса и определяет коэффициент массопередачи:

$$k = f(D_1, D_2, \dots, D'_1, D'_2, \dots), \quad (\text{II.65})$$

т. е. процесс протекает в диффузионной области. Наконец, возможны случаи, когда коэффициент массопередачи достаточно полно для приближенных технологических расчетов определяется лишь одним коэффициентом диффузии, например D_1 , т. е.

$$k = D_1/\delta, \quad (\text{II.66})$$

где δ — толщина диффузионного слоя. Однако δ — функция многих параметров и поэтому трудна для определения. Для необратимых процессов, протекающих в кинетической области, может быть

$$k = k_1. \quad (\text{II.67})$$

Исходя из (II.66) и (II.67) предложено определять k в переходной области от кинетической к диффузионной по уравнению

$$k = k_1 D / (k\delta + D). \quad (\text{II.68})$$

Однако равенство (II.68) справедливо лишь при постоянстве определяющих процесс конструктивных и режимных параметров реактора, т. е. для реактора данной конструкции при постоянстве скоростей потоков реагирующих масс и их физических свойств. Выражения для вычисления k разнообразны; для ряда процессов они имеются в специальных руководствах, в большинстве же случаев применяют экспериментальное значение k .

Поверхность соприкосновения взаимодействующих веществ в гетерогенной системе определяется гидродинамическими условиями процесса. При сильном перемешивании поверхность соприкосновения в системах Г—Т и Ж—Т в пределе равна поверхности всех твердых частиц, омываемых газом или жидкостью. Для пористых частиц (адсорбентов, катализаторов) учитывается и внутренняя поверхность пор. Для насадок, зерен катализатора или адсорбента поверхность контакта фаз выражается $\tau = S_{уд}v$, где $S_{уд}$ — удельная поверхность насадки (зерен), $\text{м}^2/\text{м}^3$; v — объем насадки. В системах Г—Ж и Ж—Ж (несмешивающиеся) при сильной турбулизации определение их истинной поверхности соприкосновения невозможно вследствие взаимного проникновения фаз в виде вихревых струй, пузырьков, капель и пленок. Если действительную поверхность соприкосновения взаимодействующих фаз трудно определить, то при расчетах подставляют в формулу (II.56) условную величину, равную, например, площади сечения аппарата, площади всех его полок, поверхности насадки, омываемой жидкостью, и т. п. Влияние перемешивания на поверхность соприкосновения переносится на константу скорости процесса, которая становится также условной величиной. При этом следует учитывать, что перемешивание фаз для увеличения поверхности соприкосновения может привести одновременно и к возрастанию константы скорости процесса благодаря замене медленной молекулярной диффузии турбулентной диффузией (конвекцией).

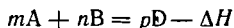
Если трудно определить поверхность соприкосновения взаимодействующих фаз, проводят расчет на единицу реакционного объема v , т. е. применяют для расчета гетерогенных процессов формулу (II.52). Таким образом величины, определяющие скорость процесса k , v , F , не зависят от концентраций взаимодействующих веществ и потому, при прочих постоянных условиях, могут оставаться неизменными в течение всего процесса. Уменьшение скорости процесса во времени соответствует снижению движущей силы его.

Движущая сила процесса ΔC для гомогенных реакций определяется по закону действующих масс как произведение концентраций реагирующих веществ в данный момент (текущих концентраций). Для простейшей необратимой реакции $nA \rightarrow pD$ $C = C_A^n$ и при идеальном вытеснении

$$u = \frac{dC_A}{d\tau} = kC_A^n. \quad (\text{II.69})$$

Однако такая реакция маловероятна в производственных условиях. Уравнение (II.69) пригодно для ориентировочных расчетов таких процессов, кинетика которых в основном определяется изменением концентрации основного вещества А вследствие большого избытка остальных реагентов, т. е. для ряда реакции окисления кислородом воздуха, гидратации, гидролиза, при очистке отходящих газов и т. п.

Для модельной реакции



движущая сила может выражаться различно в зависимости от соотношения констант скоростей прямой k_1 [см. (II.2)] и обратной k_2 [см. (II.3)] реакций, т. е. от степени приближения к состоянию равновесия. Если реакция (II.1) необратима или протекает слева направо и находится в состоянии, далеком от равновесия, то скорость реакции u для некаталитических процессов, протекающих при режиме, близком к идеальному вытеснению, будет

$$u = \frac{dC_D}{d\tau} = k\Delta C = \underbrace{kC_A^m C_B^n}_{\Delta C}. \quad (II.70)$$

Если реакция обратима и константа равновесия K [см. (II.5)] имеет значительную величину, то скорость суммарной реакции с учетом равновесных концентраций исходных веществ будет

$$u = \frac{dC_D}{d\tau} = k\Delta C = k \underbrace{(C_A - C_A^*)^m (C_B - C_B^*)^n}_{\Delta C}. \quad (II.71)$$

Для тех же условий общую скорость реакции можно выразить разностью скоростей прямой и обратной реакций

$$u = \vec{u}_1 - \overleftarrow{u}_2 = \frac{dC_D}{d\tau} = k_1 \underbrace{C_A^m C_B^n}_{\Delta C_1} - k_2 \underbrace{C_D^p}_{\Delta C_2}, \quad (II.72)$$

где C_A , C_B , C_D — текущие действительные концентрации; C_A^* , C_B^* — равновесные концентрации веществ А, В.

Скорость каталитической реакции тормозится продуктами, соответственно уравнения (II.70) — (II.72) усложняются (см. гл. VII).

Общий порядок необратимой (прямой) реакции (II.70) и суммарной (II.71) одинаков и равен $(m+n)$. Порядок реакции по компоненту А равен m и по В — n . В формуле (II.71) движущая сила по компоненту А равна $(C_A - C_A^*)^m$ и по В — $(C_B - C_B^*)^n$. Частную движущую силу по одному из исходных веществ можно представить разностью

$$\Delta C = (C_d - C^*)^n, \quad (II.73)$$

где C_d — действительная текущая концентрация.

В уравнениях (II.69) — (II.71) введены текущие концентрации, которые непрерывно и нелинейно меняются в ходе реакции. Такие формулы удобны для анализа механизма процесса. Для вычисления скорости реакции движущая сила процесса выражается через начальные концентрации реагирующих веществ и степени сдвига их. Для массопередачи движущая сила в данный момент описывается выражением

$$\Delta C = C_d - C^*, \quad (\text{II.74})$$

где C_d — текущая действительная концентрация компонента в передающей фазе, например, в газовой фазе при абсорбции; C^* — равновесная концентрация в передающей фазе, например при абсорбции — парциальное давление поглощаемого компонента над раствором.

В аппаратах периодического действия, так же как и в проточных аппаратах, близких по режиму к аппаратам идеального вытеснения, уравнения (II.73) и (II.74) применимы лишь для качественного определения движущей силы. Вычисление средней движущей силы процесса в течение всего времени протекания взаимодействующих веществ в аппарате при помощи формул (II.73) и (II.74) невозможно, так как C_d , C и C^* в течение процесса непрерывно меняется по логарифмическому закону.

Для гетерогенных процессов массопередачи изменение концентрации компонентов различно в прямоточных, противоточных, перекрестных процессах; соответственно различны и формулы для вычисления средней движущей силы. Рассмотрим эти типы процессов. Применительно к газожидкостной гетерогенной системе направление движения реагирующих фаз в аппарате показано на рис. 10. Прямоток характеризуется движением реагирующих фаз в одном направлении, противоток — навстречу, а перекрестный — под углом друг к другу.

Характер изменения движущей силы для процессов, близких к режиму идеального вытеснения при прямо- и противотоке, изображен на рис. 11. Здесь C_n и C_k — начальная и конечная концентрации абсорбируемого компонента в газе; C_n^* и C_k^* — начальное и конечное равновесное парциальное давление абсорбируемого компонента над его раствором в жидкости. Эти концентрации и парциальные давления могут выражаться в различных единицах измерения: г/м³, моль/м³, Па и т. п.

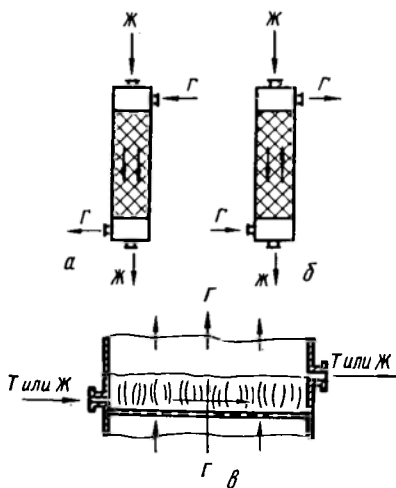


Рис. 10. Направление движения потоков в двухфазной системе Г—Ж:

а — прямоток в башне с насадкой; б — противоток в башне с насадкой; в — перекрестный ток на полке аппарата со взвешенным слоем жидкости или твердого зернистого материала в потоке газа

Движущая сила процесса ΔC при прямотоке изменяется неравномерно во времени, которое определяется длиной пути совместного движения реагентов в аппарате. Для данного случая время пребывания определяется высотой насадки башни H (время пропорционально высоте аппарата); ΔC велика на входе в аппарат и стремится к нулю на выходе. Таким образом, и скорость процесса при прямотоке различна в различных точках аппарата. Этим объясняется большая неравномерность процессов при прямоточном движении компонентов по сравнению с противоточным.

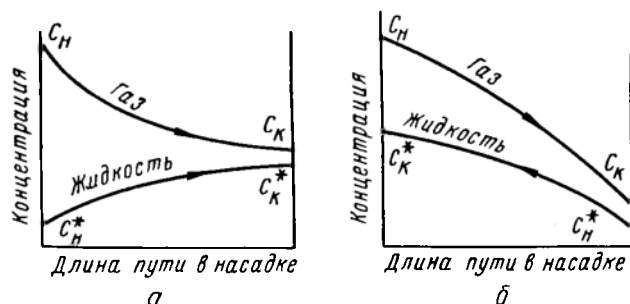


Рис. 11. Изменение концентраций при абсорбции компонента газовой смеси жидкостью в башне с насадкой: а — прямоток; б — противоток

При противотоке движущая сила процесса в ходе его изменяется меньше. Если для прямотока при одном и том же значении ΔC в конце процесса $C_K^* < C_K$ (см. рис. 11), то при противотоке $C_K^* > C_K$, а это значит, что при противотоке выход продукта значительно больше. Поэтому на практике всегда стремятся осуществить процесс по принципу противотока. Прямоток же применяют вынужденно. Так, при распылении мелкоизмельченного твердого материала или жидкости в потоке взаимодействующего с ними газа можно применять прямоток, но при этом обеспечивается большая поверхность соприкосновения фаз. Такие процессы применяются, например, в производстве серной кислоты, при крекинге нефтепродуктов и т. п. Сушку огнеопасных материалов также осуществляют в прямоточных сушильных аппаратах, так как при соприкосновении высушенного материала с горячими газами, что могло быть при противотоке, возможно воспламенение и даже взрыв.

Как видно из рис. 11, концентрация реагирующих веществ при прямо- и противотоке изменяется в течение процесса по логарифмическим кривым. Соответственно средняя движущая сила процесса $\Delta C_{\text{ср}}$ вычисляется как средняя логарифмическая из начальной ΔC_H и конечной ΔC_K движущей силы по уравнению

$$\Delta C_{\text{ср}} = \frac{\Delta C_H - \Delta C_K}{2,3 \lg \frac{\Delta C_H}{\Delta C_K}}. \quad (11.75)$$

Для процесса абсорбции формула (II.75) принимает вид: при прямотоке

$$\downarrow\Delta C_{cp} = \frac{(C_n - C_n^*) - (C_k - C_k^*)}{2,3 \lg \frac{C_n - C_n^*}{C_k - C_k^*}}, \quad (II.76)$$

при противотоке

$$\uparrow\Delta C_{cp} = \frac{(C_n - C_k^*) - (C_k - C_n^*)}{2,3 \lg \frac{C_n - C_k^*}{C_k - C_n^*}}. \quad (II.77)$$

При перекрестном токе концентрация в абсорбирующей фазе изменяется по логарифмическому закону, а концентрация в газе изменяется и по высоте, и по сечению аппарата. Поэтому закономерность изменения движущей силы при перекрестном токе очень сложная и может быть определена по приближенным формулам. Например, для абсорбции

$$\Delta C_{cp} = \frac{(C_n - C_n^*) - (C_k - C_k^*)}{2,3 \lg \frac{C_n - C_n^*}{C_k - C_k^*}} - \frac{C_n - C_k}{2}. \quad (II.78)$$

Однако в инженерной практике обычно вычисляют условную движущую силу процесса в перекрестном токе по формуле (II.77). При этом ΔC_{cp} , вычисленная по (II.77), меньше, чем по (II.78), а условный коэффициент массопередачи k , определяемый из опытных данных по формуле (II.56), будет во столько же раз больше.

Таким образом, при проектировании и вычислении скорости процесса или количества продукта по уравнению (II.56) будут получаться одинаково точные результаты при определении ΔC_{cp} по формулам (II.77) и (II.78). Необходимо применять одну и ту же формулу (II.77) или (II.78) как при определении ΔC_{cp} по экспериментальным данным, так и при проектировании. Равенство (II.75) справедливо и для десорбции. Для десорбции обязательно $C^* > C$, поэтому в формулах, подобных (II.76) — (II.78), будут соответствующие разности $C^* - C$. При массопередаче в системах Г—Т, Г—Ж и Ж—Ж формулы для расчета движущей силы аналогичны (II.75) — (II.78). В многополочных аппаратах со змеевым слоем и в барботажных колоннах комбинируются перекрестный ток на каждой полке с противотоком по высоте аппарата. При этом ΔC_{cp} вычисляется по уравнению (II.77). Аппараты с перекрестным током обычно обеспечивают наивысшую интенсивность процесса вследствие одновременного повышения ΔC , F и k по сравнению с противотоком. Для режимов, близких к полному смешению (см. рис. 6), концентрации реагентов в проточных

аппаратах постоянны во времени и пространстве. Следовательно, для необратимой модельной реакции (II.1)

$$\Delta C_{\text{ср}} = \Delta C_{\text{к}} = C_{\text{А}_{\text{к}}}^m C_{\text{В}_{\text{к}}}^n \quad (\text{II.79})$$

и для обратимой

$$\Delta C_{\text{ср}} = \Delta C_{\text{к}} = (C_{\text{А}_{\text{к}}} - C_{\text{А}}^*)^m (C_{\text{В}_{\text{к}}} - C_{\text{В}}^*)^n. \quad (\text{II.80})$$

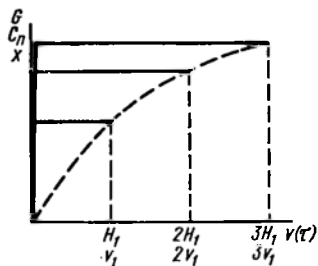


Рис. 12. Зависимость выхода продукта от величины реакционного объема v (или от времени процесса τ) в режиме, близком к полному смешению, для трех реакторов при $v_3=3v_1$ и $v_2=2v_1$

рядка реакции и для реакции нулевого порядка $x=f(\tau)$ выражается прямой (см. рис. 8).

Во многих руководствах скорость процесса и движущую силу выражают через степень превращения основного исходного вещества А. Для $n=0$ скорость u не зависит от движущей силы

$$u = \frac{dx_{\text{А}}}{d\tau} = k. \quad (\text{II.81})$$

Для $n=1$

$$u = \frac{dx_{\text{А}}}{d\tau} = k(1 - x_{\text{А}}). \quad (\text{II.82})$$

Для $n=2$

$$u = \frac{dx_{\text{А}}}{d\tau} = k(1 - x_{\text{А}})^2. \quad (\text{II.83})$$

5. СПОСОБЫ УВЕЛИЧЕНИЯ СКОРОСТИ ПРОЦЕССА

Одной из основных задач технологии является использование всех путей для увеличения скорости технологического процесса и соответствующего повышения производительности аппаратуры. Анализ направлений интенсификации химико-технологических процессов производится при помощи основных формул скорости процесса, согласно которым для повышения скорости процесса следует найти способы увеличения определяющих величин ΔC , k и $F(v)$.

тем выбирают наиболее рациональные из этих способов, т. е. обеспечивающие наименьшие производственных затрат для достижения данной интенсивности процесса.

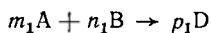
Увеличение движущей силы процесса ΔC может быть достигнуто возрастанием концентраций взаимодействующих компонентов в исходных материалах (сырье), повышением давления, регулированием температуры процесса, отводом продуктов реакции из реакционного объема с целью сдвига равновесия в сторону продукта. Движущая сила химических реакций, процессов сорбции, адсорбции и конденсации выражается через разности действительных C и равновесных C^* концентраций реагирующих веществ ($C - C^*$). Поэтому увеличение движущей силы процесса может осуществляться или увеличением C , или уменьшением C^* , и одновременным соответствующим изменением обеих величин.

А. Увеличение концентрации взаимодействующих компонентов исходном сырье повышает C и пропорционально скорость процесса. Способ увеличения концентрации взаимодействующих компонентов в исходном сырье зависит от агрегатного состояния материала. Увеличение содержания полезного составляющего в твердом сырье называется обогащением, а в жидком и газообразном — концентрированием. Увеличение концентрации взаимодействующих веществ — это один из самых распространенных приемов для интенсификации процессов.

Б. Повышение давления влияет на скорость процесса (скорость достижения равновесного состояния обратимых процессов) и состояние равновесия. Эффективность повышения давления зависит от агрегатного состояния обрабатываемых веществ. Наиболее сильно влияет давление на скорость процессов, идущих в газовой фазе или же при взаимодействии газов с жидкостями и твердыми телами. В меньшей степени давление сказывается на процессах в жидкой и твердой фазах. В гомогенных процессах, протекающих в газовой фазе или в гетерогенных с участием газообразных компонентов, повышение давления уменьшает объем газовой фазы и соответственно увеличивает концентрации взаимодействующих веществ. Таким образом, повышение давления равносильно росту концентраций реагентов. Влияние давления определяется кинетическими уравнениями. По аналогии с (II.54) можно выразить скорость гомогенного процесса в газовой фазе формулой

$$u = \frac{dp_n}{d\tau} = k\Delta p, \quad (II.84)$$

где p_n — парциальное давление продукта в газовой смеси; Δp — движущая сила процесса. Для модельной реакции



тогда она необратима или протекает вдали от состояния равновесия:

$$\Delta p = p_A^{m_1} p_B^{n_1}, \quad (II.85)$$

где общий порядок реакции $n = m_1 + n_1$. Парциальное давление каждого компонента пропорционально общему давлению P : $p_A = aP$ и $p_B = bP$, следовательно,

$$u = \frac{dp_n}{d\tau} = \beta P^n, \quad (II.86)$$

где β — коэффициент, зависящий от константы скорости реакции и движущей силы процесса; P — безразмерное давление, т. е. отношение фактического давления к нормальному.

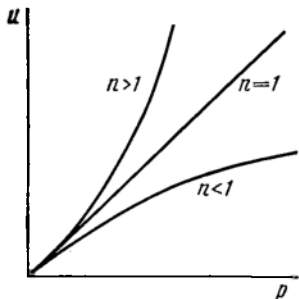


Рис. 13. Влияние давления на скорость газовых реакций различного порядка

Таким образом, скорость реакции газовых компонентов пропорциональна давлению в степени, равной порядку реакции. Давление наиболее сильно интенсифицирует реакции высокого порядка, что показано на рис. 13. Однако рост давления может привести к изменению порядка реакции n и уменьшению k . Для адсорбции, абсорбции, конденсации и других процессов перехода газового компонента в твердую или жидкую фазу по аналогии с (II.56)

$$u = \frac{dG}{d\tau} = kF\Delta p. \quad (II.87)$$

Если процесс необратим или далек от равновесия, то $\Delta p = p_r$, где p_r — действительная концентрация компонента в газовой фазе. Следовательно, $n = 1$ и, преобразуя (II.87) в формулу, подобную (II.86), имеем

$$u = \frac{dG}{d\tau} = k_1 F P, \quad (II.88)$$

т. е. скорость этих процессов прямо пропорциональна давлению.

Поэтому в промышленности широко применяют повышенное давление для ускорения абсорбции и увеличения концентрации компонента в жидкости соответственно закону распределения. Для процессов десорбции газов и испарения жидкостей ускорение процесса и повышение выхода достигается снижением давления, т. е. применением вакуума. Для обратимых процессов в газовой фазе, протекающих вблизи от состояния равновесия, движущая сила в уравнении (II.84) применительно к модельной реакции (II.1) выражается формулой

$$\Delta p = (p_A - p_A^*)(p_B - p_B^*)^{n_1}. \quad (II.89)$$

Значения равновесных парциальных давлений (концентраций) компонентов p_A^* и p_B^* рассчитываются для заданного состава газовой смеси по известным константам равновесия. Зависимость от давления константы равновесия, выраженной в молярных долях, определяют по уравнению

$$K_N = K_p P^{-\Delta N}. \quad (II.90)$$

для модельной реакции (II.1)

$$\Delta N = p_1 - (m/ + n_1). \quad (\text{II.91})$$

ормула (II.90) выражает количественно принцип Ле Шателье: с зеличением давления P для реакций, идущих с уменьшением ъема (ΔN величина отрицательная), константа равновесия уве- ичивается, а равновесные концентрации исходных компонентов a и p_b соответственно уменьшаются. Обратное явление проис- одит при повышении давления для ре- кций, идущих с увеличением объема. нализ уравнений (II.84)—(II.90) по- азывает, что для обратимых газовых экций, протекающих с уменьшением ъема, скорость реакции и выход про- укта будут возрастать с повышением авления за счет увеличения действи- ьных концентраций (парциальных авлений) компонентов p_A и p_B и пони- ения равновесных парциальных давле- ий p_A и p_B , т. е. сдвига равновесия в орону продукта. Выход продукта по та- ой реакции непрерывно увеличивается ри повышении давления (рис. 14). Од- ако градиент увеличения выхода с по- ышением давления непрерывно снижается, поэтому слишком высо- ие давления применять невыгодно, особенно в тех случаях, ко- а газовая смесь содержит значительные количества инертных римесей.

Рациональное давление колеблется для различных процессов т одной десятой до нескольких десятков мегапаскалей (от одной о нескольких сот атмосфер). Многие важные производственные роцессы, такие, как синтез аммиака, метанола, производство бен- ина гидрированием тяжелого топлива и ряд других реакций га- овых компонентов, которые проходят с уменьшением объема, осу- еществлены в промышленности только благодаря применению вы- зких давлений свыше 10 МПа.

Для обратимых газовых реакций, идущих с увеличением объе- а, давление сказывается положительно вдали от состояния рав- овесия за счет роста действительных концентраций исходных омпонентов p_A и p_B . Однако при приближении к равновесию вы- од продукта проходит через максимум и затем снижается рис. 14). Это вызвано уменьшением K_n [см. (II.90)] и соответст- енным увеличением равновесных концентраций исходных компо- ентов (p_A и p_B) в формуле (II.89). Значение оптимального дав- ения $p_{\text{опт}}$ колеблется от сотых до десятых долей мегапаскаля (от олей атмосферы до нескольких атмосфер) в зависимости от ха- аактера реакции, ее порядка n и от заданной степени превраще- ия x .

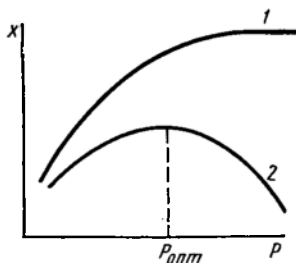


Рис. 14. Зависимость выхода продукта от давления для обратимой газовой реакции ($\tau, t, C_A, C_B = \text{const}$):
1 — $\Delta N < 0$; 2 — $\Delta N > 0$

В промышленности применение повышенного давления при проведении газовых реакций, идущих с увеличением объема, как правило, связано с теми выгодами, которые получают от использования давления в предыдущих или последующих операциях производства. Например, конверсию метана с водяным паром или окисление аммиака экономично проводить под давлением, так как оно благоприятно влияет на последующие процессы технологической системы. Сжимаемость газов при высоких давлениях сильно уменьшается, так что дальнейшее повышение давления становится невыгодным. Поэтому для процессов с участием газовой фазы применяются давления порядка одной и нескольких десятков мегапаскалей (десятков и сотен атмосфер). Для процессов полимеризации и других синтезов в жидкой фазе эффективны давления в сотни МПа. Полимеризацию этилена осуществляют при давлениях до 200 МПа, при этом по мере полимеризации происходит переход от газовой к жидкой и затем — твердой фазе. Сжатие газов осуществляется компрессорами. В твердофазных процессах, ввиду незначительной сжимаемости твердых тел, эффективными являются лишь сверхвысокие давления, вызывающие перестройку электронных оболочек, деформацию кристаллов и сдвиг фазового равновесия. Так, из углерода, растворенного в металлических расплавах при сверхвысоких давлениях до 10 тыс. МПа и температурах до 2400°C, производят искусственные алмазы.

В. Регулирование температуры процесса как средство повышения движущей силы применяется главным образом в сорбционных и десорбционных процессах*. Движущая сила процессов абсорбции, адсорбции, конденсации выражается как $\Delta C = C - C^*$. Понижая температуру жидкой фазы, уменьшают парциальное давление паров газового (парового) компонента над ней, т. е. C^* , и соответственно увеличивают движущую силу ΔC и общую скорость процесса u . Снижение температуры в проточных аппаратах чаще всего достигается подачей жидкости, предварительно охлажденной в холодильниках. Применяют также холодильные элементы (трубы, змеевики), помещенные непосредственно в аппарате, или охлаждение стенок аппарата. Движущая сила процессов десорбции и испарения выражается как $\Delta C = C^* - C$. Сдвиг равновесия и увеличение скорости этих процессов достигается повышением температуры жидкости перед подачей ее в аппарат (в теплообменниках, трубчатых печах и других типах нагревателей) или непосредственно в аппаратах горячими газами, острым или глухим паром. Одновременная регулировка температуры и давления позволяет увеличить движущую силу процесса за счет обоих составляющих.

Г. Отвод продуктов реакции из реакционной зоны увеличивает суммарную скорость обратимой реакции $u = \vec{u}_1 - \overset{\leftarrow}{u}_2$ за счет уменьшения $\overset{\leftarrow}{u}_2$ или увеличивает движущую силу гетерогенного процесса $\Delta C = C - C^*$ за счет снижения или полного устранения величины

* В химических реакциях повышение температуры увеличивает скорость благодаря росту константы скорости k .

. Если реакция протекает в газовой фазе, то отвод продукта в жидкую (или твердую) фазу означает уменьшение C^ вплоть до нуля. Из газовой смеси продукт реакции может отводиться конденсацией, избирательной абсорбцией или адсорбцией. Во многих производствах для этого газовую смесь выводят из реакционного аппарата, а затем после отделения продукта (конденсации, абсорбции) вновь вводят в аппарат — получают замкнутые (циклические, круговые) процессы, например синтез аммиака, синтезы пирров и т. п. В этих случаях реакция в газовой фазе происходит гадиями. В каждой стадии концентрация продукта C^* возрастает о максимально допустимой величины, а затем снижается до величины близкой к нулю при абсорбции, (в меньшей мере при конденсации), затем цикл может повторяться многократно. Из жидкой смеси продукт реакции отводится в зависимости от его свойств осаждением в виде кристаллов, десорбцией (испарением) в виде паров или адсорбцией на твердом поглотителе. Осаждение кристаллов с последующим возвратом маточного раствора в процесс часто применяется в технологии минеральных солей, например в производстве хлорида калия, сульфата аммония и в других производствах. Десорбция паров растворенного вещества используется для повышения емкости (ΔC) растворителя при очистке газов и в технологии органических веществ; примером такого процесса может служить десорбция бензола из солярового масла при переработке коксового газа. При адсорбции продукта на твердом поглотителе после его насыщения он извлекается из реактора и регенерируется путем выделения продукта при нагревании или методом экстракции.

Увеличение константы скорости процесса может достигаться повышением температуры взаимодействующей системы; применением катализаторов; усилением перемешивания реагирующих масс (турбулизацией системы).

А. Повышение температуры приводит к сильному увеличению констант скоростей реакций и в меньшей степени к увеличению коэффициентов диффузии [см. (II.63)]. В результате суммарная скорость любого процесса увеличивается при повышении температуры до некоторого предела, при котором большее значение приобретают скорости обратной или побочных реакций, точнее увеличиваются константы скорости k_2 , k'_n , k''_n [см. (II.63)]. Влияние температуры реагирующих масс на константу скорости реакции большинства процессов, идущих в кинетической области, определяется формулой Аррениуса

$$k = k_0 e^{-\frac{E}{RT}}, \quad (II.92)$$

которая для применения в расчетах логарифмируется и обычно преобразуется к виду

$$2,3 \lg \frac{k_2}{k_1} = \frac{E}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right), \quad (II.93)$$

где k_0 , k_1 , k_2 — константы скорости реакции при соответствующих абсолютных температурах; e — основание натуральных логарифмов; E — энергия активации реагирующих веществ, Дж/моль; R — молярная газовая постоянная, равная 8,3 Дж/(моль·К).

Используя уравнение (II.93) при известных значениях E , k_1 и T_1 , можно определить k_2 при любой температуре T_2 и затем рассчитать температурный коэффициент скорости реакции β :

$$\beta = k_{T+10} / k_T. \quad (\text{II.94})$$

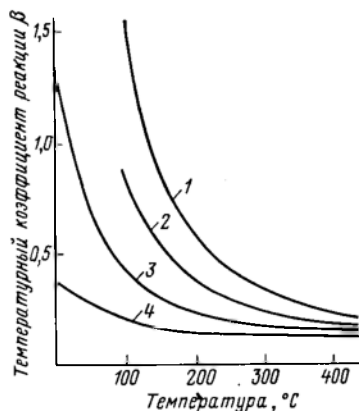


Рис. 15. Зависимость температурного коэффициента скорости реакции β от температуры t и энергии активации E :

1 — 2334 Дж/моль; 2 — 250 000 Дж/моль; 3 — 167 000 Дж/моль; 4 — 83 500 Дж/моль

Согласно правилу Вант-Гоффа, температурный коэффициент обычно равен 2—4, т.е. при повышении температуры на 10° скорость реакции увеличивается в 2—4 раза. Однако это правило приближенно применимо лишь в области средних температур (10 — 400°C) при энергиях активации порядка 60 000—120 000 Дж/моль. Как видно из рис. 15, β уменьшается с понижением E и повышением t , приближаясь к единице в области высоких температур.

При известном температурном коэффициенте реакции уравнение (II.93) используется для вычисления энергии активации. При этом температурный коэффициент не постоянен, а уменьшается с ростом температуры. Уравнение Аррениуса можно представить в виде

$$\lg k = B - \frac{A}{T} \quad (\text{II.95})$$

с постоянными коэффициентами A и B , которые справедливы только для данной реакции в пределах практического постоянства температурного коэффициента. Коэффициент $B = \lg k_0$ определяется экспериментально, а $A = E/2,3 R$ или вычисляется, или определяется экспериментально. Для определения энергии активации обычно строят по экспериментальным данным график $\lg k = f(1/T)$ (рис. 16), при этом $\text{tg } \alpha = -E/2,3R$.

Влияние температуры на скорость процессов в диффузионной области меньше, чем в кинетической. Температурную зависимость коэффициента диффузии для газов можно выразить упрощенной формулой

$$D_r = B \frac{T^\alpha}{P}, \quad (\text{II.96})$$

где B — коэффициент, зависящий от молекулярной массы диффундирующих веществ; P — общее давление газа; α изменяется в пре-

лах 1,5—2,0. Коэффициент диффузии D для газов составляет 1—1 см²/с.

Диффузия в жидкостях протекает еще медленнее, чем в газах, вследствие высокой вязкости жидкостей. Значения коэффициента диффузии в растворах в 10⁴—10⁵ раз меньше, чем в газах, и составляют 10⁻⁴—10⁻⁵ см²/с. Для растворов

$$D_{\text{ж}} = B' \frac{T}{\mu}, \quad (11.97)$$

где B' — коэффициент; μ — динамический коэффициент вязкости растворителя. Кроме того, при повышении температуры уменьшается вязкость и соответственно увеличивается $D_{\text{ж}}$.

При интенсивном перемешивании газовой или жидкой фаз массопередача совершается в основном не молекулярной, а турбулентной диффузией, которая возрастает с повышением температуры вследствие усиления конвективных токов.

Наиболее медленна диффузия в твердой среде. При обычной температуре коэффициент диффузии для твердых веществ имеет порядок см²/год—см²/век.

Повышение температуры, увеличивая скорость и амплитуду колебания атомов в кристаллах, резко повышает скорость диффузии. Так, при 900—1000°C диффузия углерода в железо при термической обработке металлов происходит за несколько часов.

Вследствие большего температурного коэффициента скорости реакции, чем диффузии, некоторые химико-технологические процессы (например, газификация топлива, обжиг сульфидных руд) при повышении температуры переходит из кинетической области диффузионную. Однако диффузия не влияет на равновесие химических процессов.

Как видно из уравнений (11.92)—(11.97), скорость прямой реакции должна все время увеличиваться при повышении температуры. Однако в производственной практике имеется много причин, ограничивающих возможность интенсификации процесса повышением температуры. Для всех обратимых экзотермических процессов, протекающих с выделением теплоты (т. е. $-\Delta H$), с повышением температуры уменьшается константа равновесия согласно формулам (11.26)—(11.30), соответственно снижается равновесный выход продукта и при некотором повышении температуры кинетический процесс вступает в противоречие с термодинамикой его; несмотря на повышение скорости прямого процесса выход ограничивается равновесием (рис. 17). При низких температурах действительный выход x определяется скоростью прямого процесса $\vec{u}_1(k_1)$ потому растет с повышением t ; при высоких температурах ско-

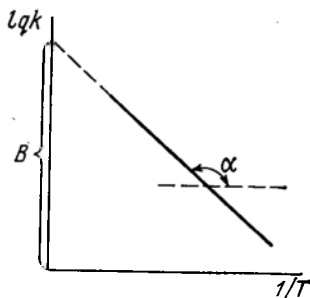


Рис. 16. Зависимость логарифма константы скорости реакции от температуры

рость обратного процесса $u_2(k_2)$ увеличивается сильнее, чем u_1 ; выход x_0 , ограниченный равновесием, снижается с ростом t . Для данных условий процесса, т. е. при $\tau, P, C_{A_0}, C_{B_0} = \text{const}$ (C_{A_0}, C_{B_0} — начальные концентрации исходных веществ) имеется оптимальная технологическая температура $t_{\text{опт}}$, которой соответствует наибольшая скорость $u = u_1 - u_2$ и максимальный выход продукта x .

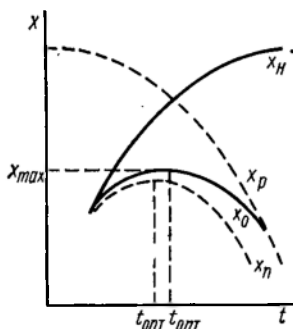


Рис. 17. Зависимость выхода продукта от температуры для экзотермических процессов ($T, P, C_{A_0}, C_{B_0} = \text{const}$):

x_p — равновесный выход продукта; x_0 — выход продукта при отсутствии побочных реакций; x_n — выход продукта при наличии побочных реакций; x_r — выход продукта для необратимых реакций

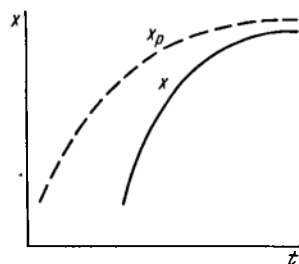


Рис. 18. Зависимость выхода продукта от температуры для эндотермических обратимых реакций ($T, P, C_{A_0}, C_{B_0} = \text{const}$)

Для эндотермических процессов высокие температуры более благоприятны, чем для экзотермических, так как с повышением температуры повышается и константа скорости [см. уравнение (II.92)], и константа равновесия [см. уравнения (II.26)—(II.30)]. Однако и в этом случае выход повышается по затухающей кривой рис. 18. Следовательно, беспредельное повышение температуры нецелесообразно.

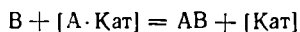
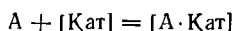
В ряде процессов, особенно в технологии органических веществ, повышение температуры ограничивается возникновением побочных реакций с большим температурным коэффициентом, чем в основной реакции. При этом выход продукта может сильно снижаться по типичной кривой x_n (см. рис. 17) еще до приближения к состоянию равновесия. Такой характер имеют кривые синтеза ментола, высших спиртов и многих других продуктов органического синтеза.

Сильное повышение температуры во многих производственных процессах оказывается вредным, так как приводит к удалению реагирующих веществ из зоны реакции, например за счет десорб-

ии компонентов из жидкой реакционной среды, или к уменьшению поверхности соприкосновения газов с твердыми веществами вследствие спекания в агломераты твердых зернистых материалов. Повышение температуры часто ограничивается термостойкостью конструктивных материалов, из которых изготовлены реакционные аппараты, а также затратами энергии на повышение температуры, особенно в эндотермических процессах. Таким образом, регулирование температуры необходимо для увеличения константы скорости k и повышения движущей силы процесса ΔC [см. уравнения II.52)—(II.56)]. Оптимальные температуры процессов зависят от природы реагентов и концентрации их, степени превращения исходных веществ в продукты реакции, давления, поверхности соприкосновения реагирующих фаз и интенсивности их перемешивания, наконец, для многих процессов, от активности применяемых катализаторов.

Б. Применение катализаторов сильно повышает константу скорости реакции, не вызывая изменения движущей силы процесса C .

Катализаторы ускоряют химические реакции вследствие замены одностадийного процесса, требующего большой энергии активации E , двух- или более стадийным процессом, в каждой последовательной стадии которого требуется энергия активации e_1, e_2 , начитательно меньшая, чем E . Схему каталитического синтеза можно представить следующими уравнениями: без катализатора реакция протекает медленно в одну стадию $A + B \rightarrow AB$, которая требует большой энергии активации E . В присутствии катализатора она разделяется на две последовательные быстрые стадии:



меньшими значениями энергии активации e_1 и e_2 . Если катализатор находится в одной фазе с реагирующими веществами, промежуточное соединение $[A \cdot \text{Kat}]$ может существовать в виде отдельного химического компонента, который можно обнаружить химическим анализом. Если же катализатор является твердым веществом, то поверхностное промежуточное соединение $[A \cdot \text{Kat}]$ или продукт активированной адсорбции, образуемый катализатором с адсорбированными или газовыми компонентами, не является трехмерным телом и его нельзя определить химическим анализом. Однако и в этом случае между катализатором и реагирующими веществами имеется химическая связь.

Энергию активации каталитических реакций E_k можно вычислить из уравнения Аррениуса (II.93). Однако для твердых катализаторов получается не истинная, а кажущаяся энергия активации, которая больше истинной на величину теплоты адсорбции реагирующих веществ (вещества A) на катализаторе. Катализаторы не ускоряют диффузионные процессы, поэтому их применение целесообразно только для процессов, идущих в кинетической

области. Применение катализаторов во многих производствах ограничивается их нестойкостью в условиях необходимого технологического режима, т. е. потерей активности при повышенных или пониженных температурах, а также вследствие действия примесей, содержащихся в исходных материалах.

В. Перемешивание увеличивает коэффициент массопередачи или константу скорости процесса вследствие замены молекулярной диффузии конвективной, т. е. снижения диффузионных сопротивлений, препятствующих взаимодействию компонентов. Следовательно, усиление перемешивания взаимодействующих веществ целесообразно применять для процессов, идущих в диффузионной области до тех пор, пока общая константа скорости процесса k [см. формулы (II.63)—(II.65)] не перестанет зависеть от коэффициентов переноса D , т. е. вплоть до перехода процесса из диффузионной области в кинетическую, где k выражается формулой (II.64). Дальнейшее усиление перемешивания в проточных аппаратах снижает движущую силу процесса и скорость реакции.

В гомогенных процессах усиление перемешивания содействует выравниванию концентраций исходных веществ во всем объеме и увеличению числа столкновений реагирующих молекул. В гетерогенных системах Г—Ж, Г—Т, Ж—Т, Ж—Ж при отсутствии перемешивания фаз массопередача полностью определяется скоростью молекулярной диффузии передаваемого компонента в неподвижном слое жидкости или газа, прилегающем к поверхности соприкосновения фаз. При перемешивании толщина неподвижных слоев или ламинарных слоев, в которых жидкость или газ текут спокойно параллельно поверхности соприкосновения, уменьшается; происходит завихрение (турбулизация) спокойных параллельных струй; медленная молекулярная диффузия заменяется быстрой турбулентной. В то же время перемешивание, как правило, увеличивает поверхность соприкосновения реагирующих фаз.

Из трех рассмотренных направлений увеличения константы скорости процесса используют прежде всего то, которое ускоряет наиболее медленную стадию процесса.

Увеличение поверхности соприкосновения фаз в гетерогенных системах производится различно в зависимости от вида системы: Г—Ж, Г—Т, Ж—Т, Ж—Ж (несмешивающиеся) и Т—Т, а также от необходимого режима процесса, т. е. применяемых давлений, температур, концентраций реагентов, катализаторов и т. п. Способ создания поверхности соприкосновения определяет конструкцию аппарата для данной агрегатной системы.

Во всех случаях стремятся увеличить поверхность более тяжелой (плотной) фазы — твердой в системах Г—Т, Ж—Т и жидкой в системе Г—Ж; более же легкая фаза во всех типах аппаратов омывает поверхность тяжелой фазы.

А. В системе газ — жидкость (Г—Ж) основные способы создания поверхности соприкосновения (большой площади F) и соответственно принципы устройства аппаратов можно разделить на четыре класса.

1. Развитие поверхности жидкой фазы распределением жидкости в виде тонкой пленки на поверхности насадочных тел (насадок), заполняющих реакционный объем аппарата. Соответствующие аппараты называются насадочными башнями или колоннами. Площадь соприкосновения F газа с жидкостью для расчетов принимают равной всей поверхности насадки, покрытой пленками жидкости. Соответствующую массопередачу называют пленочной.

2. Развитие поверхности жидкой фазы за счет диспергирования, т. е. разбрызгивания, распыления ее пневматическим или механическим способом в объеме или потоке газа, проходящего через полую камеру или башню. Соответствующие аппараты называются башнями с разбрызгиванием или камерами с распылением жидкости. Площадь соприкосновения F равна поверхности всех капель, на которых и происходит массопередача, называемая капельной. Такие башни могут работать интенсивнее насадочных, но вследствие трудности постоянного тонкого распыления жидкости они не устойчивы в работе и мало применяются в промышленности.

3. Развитие поверхности взаимодействия фаз за счет диспергирования газа в объеме жидкости, путем барботажа, т. е. пропускания (пробулькивания) пузырьков газа через слой жидкости в колоннах с ситчатыми полками (решетками) или колпачковыми тарелками. Площадь соприкосновения фаз равна поверхности всех пузырьков, соответственно массопередачу можно назвать пузырьковой.

Барботажные колонны работают интенсивнее башен с насадками, но создают значительное гидравлическое сопротивление потоку газа, поэтому применяются реже башен с насадками. Для абсорбции и нагревания применяются колонны и одноступенчатые арботеры. Последние представляют собой емкости, содержащие жидкость, в которую погружены колокола или трубы. Газ или пар остывает внутри колоколов или труб и пробулькивает через слой жидкости. Площадь соприкосновения в аппаратах первого, второго и третьего типов сохраняется лишь при сравнительно спокойном прохождении газа. В. В. Кафаров, П. А. Семенов и другие ученые доказали, что при поступлении газа с большой скоростью поверхность пленок становится не гладкой, а волнообразной, сферическая форма капель и пузырьков газа также нарушается*; происходит взаимное проникновение фаз через граничные пленки. Протекает интенсивная турбулентная массопередача, при которой трудно учесть площадь соприкосновения.

4. Создание взвешенного слоя подвижной пены при пропускании газа снизу вверх через решетку пенного аппарата и находящуюся на ней жидкость с такой скоростью, при которой силы трения газа о жидкость уравнивают массу последней. В результате образуется взвешенный слой подвижной пены в виде быстро движущихся пленок струй и капель жидкости, тесно перемешан-

* Кафаров В. В. Основы массопередачи. М.: Высшая школа, 1979.

ных с пузырьками и струями газа. В пенных аппаратах получается наибольшая (из всех четырех типов аппаратов) поверхность соприкосновения газа с жидкостью; вследствие сильного перемешивания фаз и непрерывного обновления поверхности жидкости устраняются диффузионные сопротивления и возрастает коэффициент массопередачи (и теплопередачи).

Б. В системах газ — твердое (Г—Т) и жидкость — твердое (Ж—Т) большая площадь соприкосновения фаз достигается прежде всего измельчением твердого материала или применением пористых кусков и гранул (зерен) его, в которых внутренняя поверхность пор может в сотни раз превышать наружную поверхность кусочка. Таким образом, для увеличения поверхности соприкосновения необходимо, во-первых, повысить дисперсность материала или пористость его кусков. Во-вторых, необходимо создать в аппарате такие условия, при которых вся или большая часть поверхности твердых частиц омывается потоком газа или жидкости. Основные способы развития поверхности можно разделить на 4 класса.

1. Перемешивание измельченного твердого материала механическими мешалками на полках аппарата, омываемых сверху газом или жидкостью. При перемешивании обновляется поверхность соприкосновения и производится передвижение твердого материала по полкам. Для расчетов условно принимается поверхность, равная площади всех полок (см. например, ацетиленовый генератор, рис. 75).

2. Перемешивание тонко измельченного твердого материала в объеме (в потоке) газа или жидкости, при котором площадь соприкосновения достигает предельной величины, равной общей поверхности всех твердых частиц.

Реакторы для создания таких условий в системе газ — твердое обычно представляют собой полые камеры, в которых при помощи пневматических сопел распыляется тонкоизмельченный материал, осаждающийся в потоке взаимодействующего с ним газа.

В системе газ — твердое и жидкость — твердое применяется также распыление мелкодисперсного материала в турбулентном потоке газа или жидкости с образованием взвеси, движущейся вместе с потоком снизу вверх по принципу прямотока. В системе жидкость — твердое наиболее часто применяется перемешивание фаз в смесителях при помощи механических или пневматических мешалок, имеющих различное перемешивающее устройство в зависимости от свойств и концентрации твердой фазы и жидкости.

3. Пропускание потока газа или жидкости через неподвижный слой кусков или гранул твердого материала, лежащего на колонниках или решетках. При этом газ или жидкость омывает ту часть поверхности кусков, которая не соприкасается с соседними кусками. Такой слой задерживает твердые частицы, содержащиеся в потоке газа или жидкости, и называется фильтрующим.

Реакторы с фильтрующим слоем твердого зернистого материала просты по устройству, надежны в работе и являются наиболее

аспространенным классом аппаратов в системе газ — твердое; в системе жидкость — твердое чаще применяют мешалки.

4. Перемешивание во взвешенном (кипящем, псевдоожиженном) слое. Взвешенный слой образуется при пропускании газа или жидкости снизу вверх через слой измельченного твердого материала с такой скоростью $w_{ср}$, при которой частицы взвешиваются, лавают и пульсируют в потоке газа или жидкости, но не покидают пределов взвешенного слоя. В гидродинамическом отношении взвешенный слой в системе газ — твердое подобен пенному слою.

в системе Ж—Т линейная скорость жидкости, соответствующая образованию взвешенного слоя, незначительна (от нескольких миллиметров до десятка сантиметров в секунду), поэтому реакторы со взвешенным слоем твердых зерен в жидкости мало производительны и применяются редко.

В системе двух несмешивающихся жидкостей также создается взвешенный слой тяжелой жидкости в поднимающемся потоке более легкой, т. е. образуется взвешенный слой поджижной эмульсии, аналогичной подвижной пене. При медленном вижении легкой жидкости снизу вверх навстречу потоку тяжелой, жидкость, обладающая большим поверхностным натяжением, движется в виде капель в слое другой жидкости. Происходит явление, сходное с барботажем.

Наиболее часто развитие поверхности соприкосновения двух смешивающихся жидкостей достигается в механических или пневматических смесителях.

В системе Т—Т применяется перемешивание при помощи механических и пневматических мешалок, а также вращающихся барабанов. Вращающиеся барабаны широко применяются для создания и обновления поверхности соприкосновения также и в системах Г—Т, Ж—Т, Г—Ж.

Глава III

ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКТОРЫ

Одним из основных элементов любой химико-технологической системы (ХТС) является химический реактор. Химическим реактором называется аппарат, в котором осуществляются химические процессы, сочетающие химические реакции с массо- и теплопереносом. Типичные реакторы — промышленные печи, контактные аппараты, реакторы с механическим, пневматическим и струйным перемешиванием, варочные котлы, гидрататоры и т. п.

Все аппараты, расположенные до реактора, предназначены для подготовки сырья к химической переработке; все то, что находится после реактора, необходимо для разделения получающихся в реакторе продуктов. От правильности выбора реактора и его совершенства зависит эффективность всего технологического процесса.

Основные требования к промышленным реакторам. 1. Максимальная производительность и интенсивность работы (см. гл. I).

В зависимости от места замера расхода реакционной смеси и концентрации вещества в ней, для расчета интенсивности процесса применяют соответствующие формулы. Если замеряется расход реакционной смеси $V_{\text{СК}}$ и концентрация целевого продукта в ней $C_{\text{ПК}}$ на выходе из реактора (конечные величины), то

$$I = \Pi/v = V_{\text{СК}} C_{\text{ПК}}/v = V_{\text{К}} C_{\text{ПК}}, \quad (\text{III.1})$$

где $V_{\text{СК}}$ — расход смеси, $\text{м}^3/\text{ч}$; $C_{\text{ПК}}$ — концентрация продукта на выходе из реактора, $\text{кг}/\text{м}^3$; v — реакционный объем, м^3 ; $V_{\text{К}}$ — конечная объемная скорость, ч^{-1} . Если $C_{\text{ПК}}$ безразмерна (например, объемные доли), то

$$I = V_{\text{К}} C_{\text{ПК}} \rho_{\text{П}}, \quad (\text{III.2})$$

где $\rho_{\text{П}}$ — плотность продукта, $\text{кг}/\text{м}^3$. Если замеряется концентрация основного исходного вещества $C_{\text{И}}$ (например, концентрация А в реакции $aA + bB \rightarrow dD + eE$), то учитывая, что $C_{\text{ПК}} = C_{\text{И}} x \beta$,

$$I = V_{\text{К}} C_{\text{И}} x \beta \quad (\text{III.3})$$

или при $C_{\text{И}}$ безразмерной

$$I = V_{\text{К}} C_{\text{И}} x \beta \rho_{\text{П}}, \quad (\text{III.4})$$

где β — отношение числа молей целевого продукта к числу молей основного исходного вещества. Если в реакции целевым является продукт D , то $\beta = d/a$.

2. Высокий выход продукта и наибольшая селективность процесса. Они обеспечиваются оптимальным режимом работы реактора: температурой, давлением, концентрацией исходных веществ и продуктов реакции. Каталитический реактор должен так же обеспечить эффективное применение катализатора. Однако, большей частью имеется противоречие между высокой степенью превращения и интенсивностью работы реактора (рис. 19). С повышением объемной скорости степень превращения (или общий выход продукта) неизбежно снижается, тогда как интенсивность работы реактора возрастает. В циклических схемах (замкнутых ХТС) преимущества отдают интенсивности, в схемах с открытой цепью (разомкнутые ХТС) — высокой степени превращения при наибольшей селективности. Так, в циклической схеме синтеза аммиака при объемной скорости до $V = 40\,000 \text{ ч}^{-1}$, степень превращения азота (выход аммиака) за один проход составляет лишь 12—14%. При окислении диоксида серы в схеме с открытой цепью при объемной скорости $V = 600 \text{ ч}^{-1}$ получают степень превращения до 99%.

3. Минимальные энергетические затраты на перемешивание и транспортировку материалов через реактор, а также наилучшее использование теплоты экзотермических реакций или теплоты, подводимой в реактор для нагрева реагирующих веществ до оптимальных температур. Хотя затраты электроэнергии на перемешивание и перемещение реагирующих масс, как и затрата теплоты, относятся к энергетическим, но приемы их рационализации различны и во многом противоречивы.

Затраты электроэнергии на перемешивание реагирующих масс можно снижать уменьшением скоростей потоков реагентов или числа оборотов мешалок, но этот прием обычно связан с уменьшением интенсивности работы реактора и снижением степени превращения. Понижение энергетических затрат на транспорт газов и жидкостей достигается главным образом снижением гидравлического сопротивления реактора и, в первую очередь, упрощением инструкции. Для наилучшего использования теплоты в реактор вставляют теплообменные элементы, что усложняет его конструкцию. На рис. 19 приведена кривая роста гидравлического сопротивления аппарата данной конструкции ΔP при возрастании объемной скорости V (за счет линейной скорости w , пропорциональной V). Увеличение интенсивности работы аппарата находится в противоречии с энергетическими затратами, характеризуемыми отношением $\Delta P : I$.

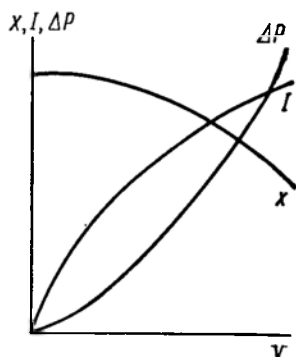


Рис. 19. Изменение интенсивности работы I , степени превращения x и гидравлического сопротивления ΔP реактора в зависимости от объемной скорости V

4. Легкая управляемость и безопасность работы. Эти условия обеспечиваются рациональной конструкцией реактора и малыми колебаниями параметров технологического режима, позволяющими легко автоматизировать работу реактора.

5. Низкая стоимость изготовления реактора и ремонта его. Это достигается простой конструкции и применением дешевых конструктивных материалов: черных металлов, силикатных изделий, наиболее дешевых пластмасс.

6. Устойчивость работы реактора при значительных изменениях основных параметров режима (C , T , P , A_k , w). Перечисленные требования взаимосвязаны и в значительной степени противоречивы; рациональность их определяется влиянием на себестоимость и качество продукции. Обычно не удается реализовать процесс в реакторе таким образом, чтобы были удовлетворены одновременно все предъявляемые к нему требования в виду их противоречивости. Приходится вырабатывать наиболее рациональные и экономичные решения, обеспечивающие поддержание заданных значений основных параметров процесса: времени реакции, температуры в различных точках реакционной зоны, давления, степени перемешивания реагирующих веществ, изменения концентраций агентов по высоте (длине) реактора.

При проектировании реактора необходимы сведения о кинетико-химической реакции и производительности реактора. Инженер-технолог, разрабатывая схему реактора, должен также решить, будет ли реактор работать непрерывно или периодически, определить модель реактора и указать способы подвода или отвода теплоты. При огромном многообразии химических процессов и ис-

пользуемых в них реакционных аппаратов представляется трудным решение вопроса о выборе реактора для разрабатываемого или проектируемого процесса. Это усугубляется тем, что в реакторах наряду с химическими протекают физические процессы, важнейшими из которых являются диффузия исходных веществ и продуктов реакции и выделение и распространение теплоты.

Методы технологического расчета и подбора параметров значительно отличаются для различных типов реакторов. При рассмотрении основных закономерностей была установлена сложность классификации химико-технологических процессов и соответствующих реакторов: по характеру операции (периодические и непрерывные), фазовому составу реагирующих масс (различные группы гомогенных и гетерогенных процессов), тепловому эффекту процесса (экзо- и эндотермические), наивысшей температуре (низко- и высокотемпературные), применяемому давлению (вакуумные, под атмосферным и высоким давлением), степени перемешивания (смешения и вытеснения), температурному режиму (адиабатические, изотермические и политермические).

Поскольку гидродинамическая обстановка и температурный режим в основном определяют кинетику процесса, протекающего в реакторе, представляется возможным использовать их, как основу для классификации реакторов. А именно, рассматривать реакторы, работающие в предельных гидродинамических режимах — идеального вытеснения и полного (идеального) смешения в изотермических, адиабатических, или же политермических условиях. Подобная идеализация позволяет исключить из рассмотрения второстепенные черты процесса и использовать те, которые определяют поведение системы.

Обстановка в промышленном реакторе, как правило, значительно сложнее, чем в идеализированных моделях. Расчет промышленного реактора в большой степени базируется на экспериментальных данных и идеализированные модели служат лишь отправной точкой для наиболее полного использования опытных данных, для определения основных размеров реакторов. При исследовании работы реакторов составляется математическое описание (математическая модель реактора), под которой понимают систему уравнений, позволяющих определять изменение в нем концентраций, температуры, давления и других параметров режима. Эти уравнения выводят на основании балансов вещества, теплоты и количества движения для реактора в целом или для его бесконечно малого элемента в зависимости от режима работы. Ниже приведены дифференциальные уравнения балансов, рассчитанные на единицу времени работы реактора.

Дифференциальные уравнения материального баланса, составленные по основному исходному веществу А для реакций $A \rightarrow D$ или $A + B \rightarrow D + E$ в трубчатом реакторе непрерывного действия при нестационарном режиме:

$$\frac{\partial C_A}{\partial \tau_{\text{нак}}} = -w \frac{\partial C_A}{\partial H} - u_A, \quad (\text{III.5})$$

где $\partial C_A / \partial \tau_{\text{нак}}$ — скорость накопления вещества А в бесконечно малом элементе реактора; $\tau_{\text{нак}}$ — время накопления вещества А; $w (\partial C_A / \partial H)$ — разность между количеством вещества А, поступившего в бесконечно малый элемент реактора, и выходящим из него в единицу времени; H — высота (длина) реактора; w — линейная скорость потока; u_A — скорость расходования вещества А в результате реакции.

Для стационарного режима в непрерывно действующем реакторе $\partial C_A / \partial \tau_{\text{нак}} = 0$; уравнение материального баланса

$$w \frac{\partial C_A}{\partial H} = -u_A. \quad (\text{III.6})$$

Для реактора периодического действия (нестационарный режим во времени) $w \cdot \partial C_A / \partial H = 0$; уравнение материального баланса имеет вид

$$-(\partial C_A / \partial \tau) = u_A. \quad (\text{III.7})$$

Для этого реактора время накопления совпадает со временем прогекания процесса, $\tau_{\text{нак}} = \tau$.

Дифференциальное уравнение теплового баланса нестационарного процесса в проточном реакторе

$$\rho \bar{c} \frac{\partial T}{\partial \tau} = -w \rho \bar{c} \frac{\partial T}{\partial H} \pm q_p u_A, \quad (\text{III.8})$$

где $\rho \bar{c} (\partial T / \partial \tau)$ — скорость накопления теплоты в бесконечно малом элементе реактора; $w \rho \bar{c} (\partial T / \partial H)$ — разность между количеством теплоты, поступившей в бесконечно малый элемент реактора и выходящей из него (в конечных величинах $w \rho \bar{c} (\partial T / \partial H) = Q_{\text{пр}} - Q_{\text{уб}}$); ρ — плотность; $\bar{c}$ — теплоемкость; $\pm q_p u_A$ — скорость выделения или поглощения теплоты при реакции; q_p — тепловой эффект реакции. При стационарном режиме $\rho \bar{c} = (\partial T / \partial \tau) = 0$, поэтому уравнение теплового баланса будет

$$w \rho \bar{c} \frac{\partial T}{\partial H} = -q_p u_A. \quad (\text{III.9})$$

МОДЕЛИ ИДЕАЛЬНЫХ РЕАКТОРОВ

Степень перемешивания реагирующих масс в реакторах непосредственно влияет на режим их работы. Полное смешение обеспечивает постоянство параметров, в частности температуры во всем реакционном объеме, а при идеальном вытеснении температура, как правило, изменяется по высоте реакционного объема. В результате в реакторах вытеснения меняется константа скорости реакции и соответственно скорости процесса. При сравнении долей идеальных реакторов вытеснения и смешения условно принято постоянство температуры и соответственно константы скорости реакции для всех типов реакторов. Влияние температуры, рассмотрено отдельно.

Реактор идеального вытеснения. В таком реакторе, например трубчатом, все частицы движутся в заданном направлении, не перемешиваясь с движущимися впереди и сзади и полностью вытесняясь подобно поршню находящиеся впереди частицы потока (поршневое движение потока). Время пребывания всех частиц в аппаратах идеального вытеснения одинаково т. е. временной характеристикой реакторов идеального вытеснения служит уравнение

$$\tau' = \tau = v/V_c. \quad (\text{III.10})$$

а также

$$\text{Pe}' = \omega H/D_a = \infty, \quad (\text{III.11})$$

где τ' — время пребывания в реакторе любого элементарного объема (частицы); τ — среднее время пребывания; D_a — эффективный коэффициент диффузии; $D_a=0$ и соответственно диффузионной критерией Пекле $\text{Pe}'=\infty$; V_c — расход смеси.

По длине реактора плавно изменяются концентрации реагентов и в соответствии с этим изменяется скорость реакции. Так, для простейшей необратимой реакции $A \rightarrow D$, протекающей без изменения объема при постоянстве температуры по мере протекания реакции по длине (высоте) реактора или, что то же, по времени его пребывания в реакторе уменьшается концентрация вещества

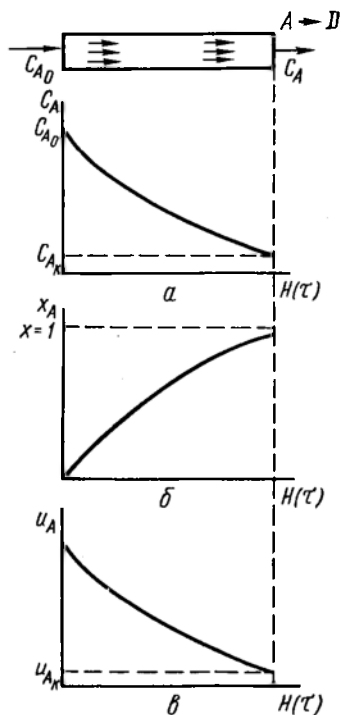


Рис. 20. Изменение концентрации реагентов (а), степени превращения (б) и скорости реакции (в) в реакторе идеального вытеснения

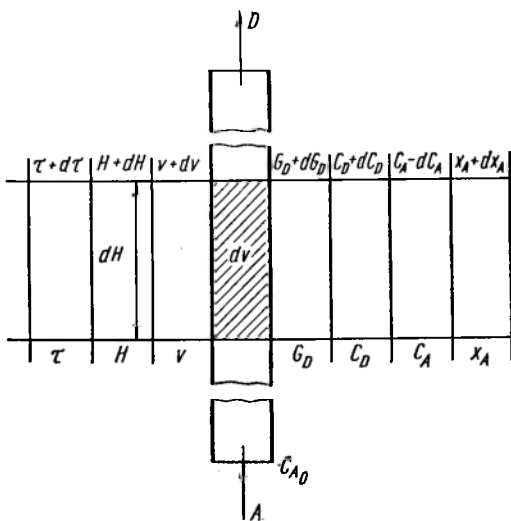


Рис. 21. Изменение параметров процесса в элементарном объеме реактора вытеснения

А от C_{A_0} до C_A (рис. 20, а), увеличивается степень превращения (рис. 20, б) и снижается скорость реакции (рис. 20, в). Поскольку в реакторе идеального вытеснения изменяется состав реагентов по длине, процесс в нем описывается дифференциальным уравнением материального баланса (III.6). На рис. 21 показано изменение параметров процесса в элементарном объеме реактора вытеснения (одна труба трубчатого реактора). Если на входе в элементарный объем время пребывания реагентов в реакторе составляет τ , пройденный реагирующей массой объем реактора v и высота H , то после элементарного объема имеем соответственно $\tau + d\tau$, $H + dH$ и $v + dv$. Если перед элементарным объемом степень превращения составляла x_A , количество продукта D в смеси G_D , концентрация его C_D и концентрация исходного вещества C_A , то после элементарного объема стало соответственно $x_A + dx_A$, $G_D + dG_D$, $C_D + dC_D$ и $C_A - dC_A$. Отсюда скорость процесса можно выражать производными dx , dG , dC_D и $-dC_A$ по $d\tau$ или dv или dH . Например $dG/d\tau$ или $-dC_A/d\tau$, dx/dv , $-dC_A/dv$ и т. д.

Если рассматривать процесс, протекающий в элементарном объеме реактора dv за время $d\tau$ (см. рис. 21), то приход реагента в этот объем, может быть представлен как

$$G_{пр} = V_c C_{A_0} (1 - x_A), \quad (III.12)$$

где V_c — объем исходной смеси, поступающей в единицу времени, м³/с; C_{A_0} — начальная концентрация основного исходного реагента, кмоль/м³; x_A — степень превращения на входе в элементарный объем. Убыль (расход)

$$G_{уб} = V_c C_{A_0} [(1 - x_A) + dx_A]. \quad (III.13)$$

Количество исходного реагента, расходуемого на химическую реакцию,

$$G_{xp} = u_A dv, \quad (III.14)$$

где u_A — скорость реакции, отнесенная к единице объема. Таким образом, уравнение материального баланса для элементарного объема реактора будет

$$V_c C_{A_0} (1 - x_A) = V_c C_{A_0} [(1 - x_A) + dx_A] + u_A dv, \quad (III.15)$$

откуда

$$V_c C_{A_0} dx_A = u_A dv. \quad (III.16)$$

Для получения уравнения материального баланса всего реактора уравнение (III.16) должно быть проинтегрировано. После разделения переменных

$$\int_0^v \frac{dv}{V_c} = \int_0^{x_A} C_{A_0} \frac{dx_A}{u_A} \quad (III.17)$$

получаем

$$\tau = \frac{v}{V_c} = C_{A_0} \int_0^{x_A} \frac{dx_A}{u_A}. \quad (III.18)$$

Уравнение (III. 18) представляет собой *характеристическое уравнение* реактора идеального вытеснения. Оно позволяет, если известна кинетика процесса, определить время пребывания реагентов, а затем, например, размеры реактора при заданных расходах реагентов и степени превращения или производительность реактора V_c/τ при заданных размере реактора и степени превращения и т. д. Связь между кинетическими параметрами реакции и показателями работы реактора может быть показана преобразованием уравнения (III.18). Для необратимой реакции, скорость которой может определяться концентрацией исходного вещества А, например для реакции $nA + mB \rightarrow qM + rR$ при большом избытке вещества В (гидратация и гидролиз при избытке воды, окисление при многократном избытке кислорода и др.), уравнение скорости имеет вид:

$$u_A = k C_A^n = k C_{A_0}^n (1 - x_A)^n \quad (\text{III.19})$$

или

$$\tau = C_{A_0} \int_0^{x_A} \frac{dx_A}{k C_A^n} = C_{A_0} \int_0^{x_A} \frac{dx_A}{k C_{A_0}^n (1 - x_A)^n} = \frac{1}{k C_{A_0}^{n-1}} \int_0^{x_A} \frac{dx_A}{(1 - x_A)^n}. \quad (\text{III.20})$$

Для необратимой реакции нулевого порядка $n=0$ уравнение (III. 20) принимает вид

$$\tau = \frac{C_{A_0} x_A}{k} = \frac{C_{A_0} - C_A}{k}, \quad (\text{III.21})$$

для необратимой реакции первого порядка $n=1$

$$\tau = \frac{1}{k} \int_0^{x_A} \frac{dx_A}{1 - x_A} = \frac{1}{k} \ln \frac{1}{1 - x_A}. \quad (\text{III.22})$$

При реакциях более высоких порядков, т. е. при $n > 1$, для определения времени пребывания реагентов в реакторе удобно использовать ЭВМ или графическое интегрирование (рис. 22).

Если в реакторе идеального вытеснения протекает обратимая реакция $nA + mB \rightleftharpoons dD$ с константами скорости прямой и обратной реакций, равными k_1 и k_2 , то скорость будет $u = k_1 C_A^n C_B^m - k_2 C_D^d$. Исходя из этого

$$\tau = C_A \int_0^{x_A} \frac{dx_A}{k_1 C_A^n C_B^m - k_2 C_D^d}. \quad (\text{III.23})$$

Степень превращения в реакторе может изменяться от некоторой начальной x_A , до конечной x_{A_2} . Тогда характеристическое уравнение записывается:

$$\tau = C_{A_0} \int_{x_{A_1}}^{x_{A_2}} \frac{dx_A}{u_A}. \quad (\text{III.24})$$

При выводе уравнения (III.18) была принята реакция протекающая без изменения объема, т. е. в уравнении реакции $n + m = q + r$.

Если же реакция идет с изменением объема, следует учитывать относительное изменение объема системы β при изменении степени превращения от 0 до 1

$$\beta = \frac{v_{x_A=1} - v_{x_A=0}}{v_{x_A=0}}, \quad (\text{III.25})$$

где $v_{x_A=0}$ и $v_{x_A=1}$ — объем реакционной смеси при $x_A=0$ и $x_A=1$ соответственно.

Концентрация реагентов для реакции, протекающей с изменением объема, будет

$$C_A = C_{A_0} \frac{1 - x_A}{1 + \beta x_A} \quad (\text{III.26})$$

следовательно, для необратимой реакции время пребывания в реакторе составит

$$\tau = \frac{1}{k C_{A_0}^{n-1}} \int_0^{x_A} \frac{(1 + \beta x_A)^n dx_A}{(1 - x_A)^n}. \quad (\text{III.27})$$

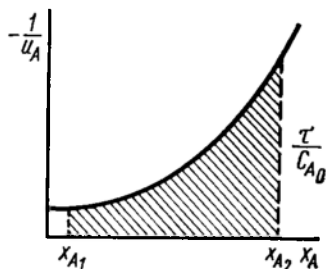


Рис. 22. Графический расчет реактора идеального вытеснения

Для реакции нулевого порядка уравнение (III.27) принимает тот же вид, что уравнение (III.21):

$$\tau = \frac{C_{A_0} x_A}{k}.$$

Для реакции первого порядка

$$\tau = \frac{1}{k} \left[(1 + \beta x_A) \ln(1 - x_A) - \beta x_A \right]. \quad (\text{III.28})$$

Реальные реакторы обычно работают при режимах неполного перемешивания, но в некоторых производственных реакторах степень перемешивания столь незначительна, что для технологических расчетов можно применять модель идеального вытеснения. К таким реакторам относят прежде всего трубчатые контактные аппараты с катализаторами в трубах (рис. 23) или в межтрубном пространстве, служащие для гетерогенных газожидкостных реакций. Трубчатые реакторы типа кожухотрубного теплообменника применяются и для гомогенных газовых реакций.

Модель вытеснения можно применять для технических расчетов при проектировании жидкофазных трубчатых реакторов с боль-

шим отношением длины трубы к его диаметру. Такие реакторы широко применяются в производствах органических веществ. К режиму вытеснения относят по газовой фазе полочные контактные аппараты с фильтрующими слоями катализатора, шахтные печи и конверторы. Значительная часть применяемых в промышленности насадочных башен для взаимодействия газов с жидкостями работает при небольших скоростях газового потока и малых плотностях орошения. При высоте таких башен 10–20 м режим течения газа в них достаточно близок к идеальному вытеснению.

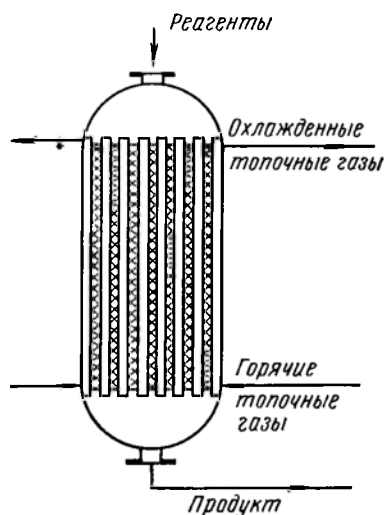


Рис. 23. Каталитический трубчатый реактор для эндотермических процессов

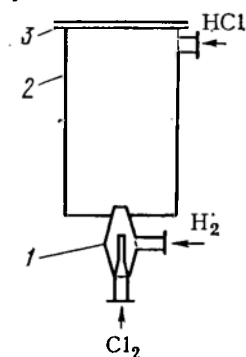


Рис. 24. Печь синтеза хлороводорода:
1 — горелка; 2 — корпус печи; 3 — асбестовая крышка

Модель вытеснения можно использовать также для расчета камерных печей, например печи синтеза хлороводорода (рис. 24).

Реактор полного смешения проточный. Проточный реактор смешения представляет собой аппарат, в котором интенсивно перемешиваются реагенты, например при помощи мешалки. В него непрерывно подаются реагенты и непрерывно выводятся продукты реакции (рис. 25). Поступающие в такой реактор частицы вещества мгновенно смешиваются с находящимися в нем частицами, т. е. равномерно распределяются в объеме аппарата. В результате во всех точках реакционного объема мгновенно выравниваются параметры, характеризующие процесс: концентрации (рис. 25, а), степени превращения (рис. 25, б), скорости реакции (рис. 25, в), температуры и др.

Среднее время пребывания реакционной смеси в реакторе может быть рассчитано по уравнению (III.10). Однако время пребывания единичных частиц может колебаться в широких пределах вплоть до $\tau = \infty$. Таким образом,

$$Pe' = wH/D_a = 0, \quad (III.29)$$

так как $D_a = \infty$.

Характеристическое уравнение реактора полного смешения можно выводить на основании материального баланса. Поскольку в реакторе идеального смешения концентрации реагентов одинаковы во всем объеме аппарата, материальный баланс составляется для всего объема аппарата. При этом параметры процесса в объеме реактора в отводимом потоке одинаковы. Приход вещества равен

$$G_{\text{пр}} = V_c C_{A_0} \quad (\text{III.30})$$

Убыль (расход) составляет

$$G_{\text{уб}} = V_c C_{A_0} (1 - x_A) \quad (\text{III.31})$$

Количество исходного вещества, вступившего в реакцию,

$$G_{\text{х.р}} = u_A v \quad (\text{III.32})$$

Материальный баланс реактора будет

$$V_c C_{A_0} = V_c C_A (1 - x_A) + u_A v \quad (\text{III.33})$$

или

$$V_c C_{A_0} x_A = u_A v \quad (\text{III.34})$$

откуда

$$\tau = v/V_c = C_{A_0} x_A / u_A \quad (\text{III.35})$$

Уравнение (III.35) представляет собой *характеристическое уравнение* проточного реактора полного смешения. Для реакций, протекающих без изменения объема, степень превращения будет:

$$x_A = (C_{A_0} - C_A) / C_{A_0}.$$

Подставив в уравнение (III.35) значение x_A , получают характеристическое уравнение в иде

$$\tau = (C_{A_0} - C_A) / u_A \quad (\text{III.36})$$

Уравнения (III.35) и (III.36) позволяют для проточного реактора полного смешения по четырем величинам, например для реактора объемом v из x_A , u_A и V_c , определять пятую C_{A_0} или из трех величин C_{A_0} , x_A , u_A — четвертую τ и т. д.

Для реактора полного смешения, так же как для реактора идеального вытеснения, размер реактора, расход реагентов, начальные или конечные концентрации реагентов, степень превращения могут быть определены только при условии, если известна кинетика процесса. Характеристическое уравнение проточного реактора полного смешения для необратимой реакции любого порядка,

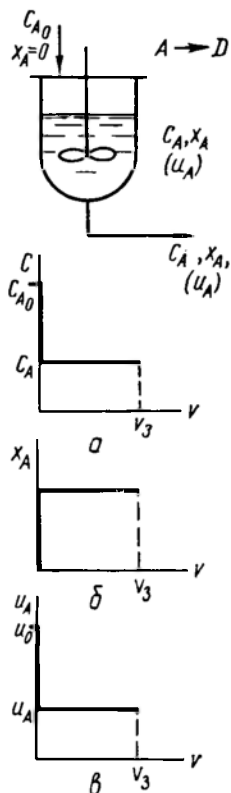


Рис. 25. Концентрация реагентов (а), степень превращения (б), скорость реакции (в) в реакторе полного смешения; v_3 — заданный объем ем

скорость которой определяется концентрацией исходного вещества А, получают из уравнения (III.35):

$$\tau = \frac{C_{A_0} x_A}{k C_A^n} = \frac{C_{A_0} x_A}{k C_{A_0}^n (1-x_A)^n} = \frac{1}{k C_{A_0}^{n-1}} \cdot \frac{x_A}{(1-x_A)^n}. \quad (\text{III.37})$$

Для необратимой реакции нулевого порядка уравнение (III.37) принимает вид

$$\tau = C_{A_0} x_A / k, \quad (\text{III.38})$$

для необратимой реакции первого порядка

$$\tau = \frac{1}{k} \cdot \frac{x_A}{1-x_A}. \quad (\text{III.39})$$

Для реакций более высокого порядка может быть предложено обыкновенное аналитическое или графическое решение уравнения (III.37).

При осуществлении в реакторе полного смешения обратимой реакции $nA + mB \rightleftharpoons dD$ получаем

$$\tau = \frac{C_{A_0} x_A}{k_1 C_A^n C_B^m - k_2 C_D^d}. \quad (\text{III.40})$$

Если в реакторе изменяется степень превращения реагентов от некоторой величины x_{A_1} до x_{A_2} , характеристическое уравнение принимает вид

$$\tau = \frac{C_{A_0} (x_{A_2} - x_{A_1})}{u_A}. \quad (\text{III.41})$$

Если в реакторе полного смешения происходит реакция с изменением объема в соответствии с уравнением (III.26), можно написать:

$$\tau = \frac{1}{k C_{A_0}^{n-1}} \cdot \frac{x_A (1 + \beta_A x_A)^n}{(1 - x_A)^n}. \quad (\text{III.42})$$

Для необратимой реакции нулевого порядка уравнение (III.41) преобразуется:

$$\tau = C_{A_0} x_A / k \quad (\text{III.43})$$

для необратимой реакции первого порядка

$$\tau = \frac{1}{k} \cdot \frac{x_A (1 + \beta_A x_A)}{1 - x_A}. \quad (\text{III.44})$$

Модель смешения применяют прежде всего при моделировании жидкостных реакторов с перемешивающими устройствами. К ним относятся реакторы с пропеллерными, лопастными, якорными и другими типами мешалок, а также с пневматическим и струйно-циркуляционным перемешиванием. Интенсивное перемешивание реагирующих масс в реакторах при протекании основной реакции в жидкой фазе более необходимо, чем для реакций в газовой фазе. Интенсивность любого процесса в жидкой фазе в

10^3 — 10^5 раз выше, чем в газовой, поэтому в ряде производств стремятся растворить (абсорбировать) реагенты из газовой фазы жидкую с тем, чтобы реакция протекала в жидкости. В то же время коэффициенты диффузии компонентов в жидкостях ориентировочно в 10^3 — 10^4 раз меньше, чем в газах. В результате скорость процессов в жидкой фазе или в системах газ — жидкость,

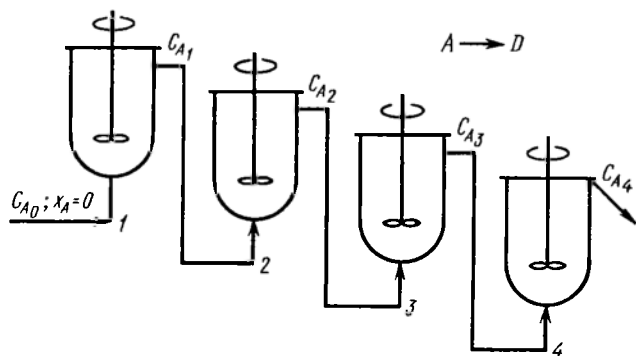


Рис. 26. Схема каскада реакторов полного смешения

твердое — жидкость без интенсивного перемешивания определяется, как правило, скоростью диффузии и лишь при перемешивании, близком к полному, процесс переходит в кинетическую область. Поэтому реакторы с перемешивающими устройствами применяют для гомогенно-жидкостных и гетерогенных процессов в системе жидкость — твердое (суспензии), жидкость — жидкость (эмульсии) и газ — жидкость.

Модель полного смешения применяют также для технических расчетов реакторов в системе газ — жидкость с интенсивным разрыванием жидкости потоком газа (аппараты типа трубы Вентури и с центробежным разбрызгиванием), а также в пенных аппаратах небольших размеров. К режиму смешения по твердой фазе (а в определенных условиях по газовой) относят реакторы кипящим слоем твердого зернистого материала: печи, контактные аппараты небольших размеров. Модель смешения можно использовать при моделировании реакторов циклонного типа, например циклонных печей для обжига сульфидных руд.

Каскад реакторов полного смешения. В единичном реакторе полного смешения, вследствие то-

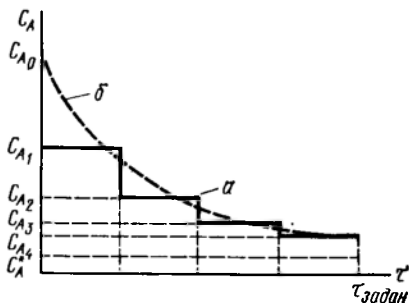


Рис. 27. Изменение концентрации исходного вещества по ступеням каскада реакторов полного смешения (а), в реакторе идеального вытеснения (б)

го, что концентрации реагентов мгновенно снижаются до конечной величины, скорость реакций при больших степенях превращения невелика и потому для достижения высоких степеней превращения требуются реакторы большого объема. Более целесообразна установка ряда последовательно соединенных реакторов полного смешения — каскада реакторов (рис. 26). В каскаде реакторов состав реакционной смеси изменяется при переходе из одного аппарата в другой (рис. 27). При этом в каждой ступени каскада, как это характерно для реакторов полного смешения, параметры процесса постоянны по всему объему. Для определения числа теоретических ступеней каскада используют большей частью алгебраический и графический методы.

Алгебраический метод расчета исходит из материального баланса, составляемого для каждой ступени каскада. Для необратимой реакции первого порядка и отсутствия диффузионных торможений уравнение материального баланса первой ступени каскада будет

$$C_{A_0} V_c = C_{A_1} V_c + k C_{A_1} v = C_{A_1} (V_c + kv), \quad (\text{III.45})$$

откуда

$$C_{A_1} = \frac{C_{A_0} V_c}{V_c + kv} = \frac{C_{A_0} V_c}{V_c \left(1 + k \frac{v}{V_c}\right)} = \frac{C_{A_0}}{1 + k\tau}. \quad (\text{III.46})$$

Уравнение материального баланса второй ступени

$$C_{A_1} V_c = C_{A_2} V_c + k C_{A_2} v. \quad (\text{III.47})$$

Следовательно,

$$C_{A_2} = \frac{C_{A_1}}{1 + k\tau} = \frac{C_{A_0}}{(1 + k\tau)^2}. \quad (\text{III.48})$$

Решая таким образом уравнения материального баланса для каждой ступени каскада при равенстве их реакционных объемов и постоянной температуре, получаем

$$C_{A_m} = \frac{C_{A_0}}{(1 + k\tau)^m}. \quad (\text{III.49})$$

Уравнение (III.49) позволяет не только определить концентрацию реагентов на выходе из любого реактора каскада, но и найти, если заданы изменения концентрации или степени превращения во всем объеме каскада, число последовательно соединенных реакторов:

$$m = \frac{\lg (C_{A_0} / C_{A_m})}{\lg (1 + k\tau)}. \quad (\text{III.50})$$

определение концентрации реагентов C_{A_m} через C_{A_0} для реакций высоких порядков весьма сложно. Поэтому в данном случае предпочтительнее менее точный, но более простой графический метод.

Графический метод основан на преобразованном уравнении (III.36):

$$u_{A_m} = -\frac{C_{A_m}}{\tau} + \frac{C_{A_{m-1}}}{\tau} = -\frac{1}{\tau} C_{A_m} + \frac{C_{A_{m-1}}}{\tau}, \quad (\text{III.51})$$

где u_{A_m} — скорость реакции в m -м реакторе.

Уравнение (III.51) представляет собой уравнение прямой, описывающей зависимость концентрации на выходе из m -го реактора C_{A_m} от скорости реакции в нем u_{A_m} . Если объем реакторов в каскаде одинаков, т. е. одинаково время пребывания в каждой ступени каскада, величина $C_{A_{m-1}}/\tau$ постоянна. Следовательно, прямая пересекает ось абсцисс в точке C_{A_m} и имеет тангенс угла наклона $(-1/\tau)$. Однако не все значения u_{A_m} и C_{A_m} из уравнения (III.51) пригодны. Подходят только те, которые удовлетворяют также уравнению скорости реакции:

$$u_{A_m} = kf(C_{A_m}). \quad (\text{III.52})$$

Таким образом, пересечение прямой линии, имеющей тангенс угла наклона $\text{tg}\alpha = -1/\tau$ с кривой зависимости скорости реакции от концентрации, дает значение концентрации в m -й ступени C_{A_m} (рис. 28). Чтобы найти значение концентрации в любой ступени, также число реакторов в каскаде, из точки C_{A_0} проводят прямую до пересечения с кривой, опускают перпендикуляр на ось абсцисс и т. п. до получения определенной конечной концентрации. При этом, поскольку было задано одинаковое время пребывания во всех ступенях, прямые, определяемые уравнением (III.51), будут параллельны. По числу реакторов в каскаде определяется время пребывания реагентов и объем каскада. Увеличение числа реакторов в каскаде при достижении одной и той же степени превращения приводит к уменьшению времени пребывания в них реагентов и соответственно общего объема каскада.

Реактор периодического действия. В реакторе периодического действия одновременно загружают определенное количество реагентов, которые находятся в нем до тех пор, пока не будет достигнута желаемая степень превращения. После этого реактор разгружают. Распределение концентрации при любой степени превращения реагентов во времени аналогично реактору идеального вытеснения (см. рис. 20). Если реактор периодического действия работает в режиме пол-

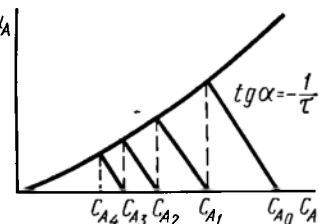


Рис. 28. Графический расчет каскада реакторов полного смешения

ного смешения, то скорость накопления веществ в реакторе составляет

$$G_{\text{нан}} = \frac{dvC_A}{d\tau} = \frac{d[vC_{A_0}(1 - x_A)]}{d\tau} = -vC_{A_0} \frac{dx_A}{d\tau}. \quad (\text{III.53})$$

Количество исходного реагента А, вступающего в реакцию в единицу времени,

$$G_{x_p} = u_A v. \quad (\text{III.54})$$

Уравнение материального баланса будет

$$vC_{A_0} \frac{dx_A}{d\tau} = u_A v. \quad (\text{III.55})$$

После разделения переменных

$$C_{A_0} \frac{dx_A}{u_A} = d\tau \quad (\text{III.56})$$

и интегрирования получаем

$$\tau = C_{A_0} \int_0^{x_A} \frac{dx_A}{u_A}. \quad (\text{III.57})$$

Уравнение (III.57) представляет собой *характеристическое уравнение реактора периодического действия*. Оно позволяет определить время, необходимое для достижения в реакторе заданной степени превращения. Уравнения, описывающие изменение степени превращения или концентрации основного исходного вещества во времени в периодически работающих реакторах, аналогичны соответствующим уравнениям в реакторах идеального вытеснения (табл. 2). Так, уравнение (III.57) тождественно формуле (III.18). В той же мере применимы для расчета времени процесса в периодически работающих реакторах уравнения (III.21) и (III.22).

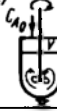
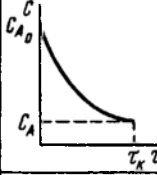
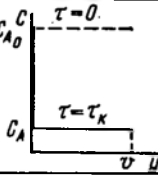
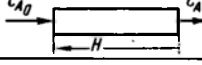
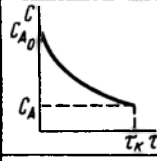
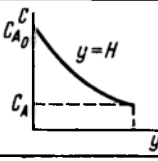
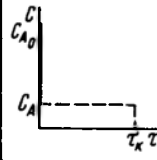
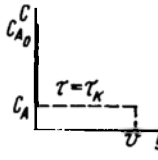
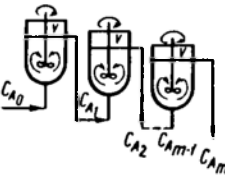
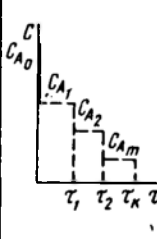
2. СРАВНЕНИЕ РЕАКТОРОВ

Одним из факторов, используемых для сравнения и выбора реакторов, является влияние концентрации реагентов, точнее движущей силы процесса на производительность реактора. При этом условно принимается постоянство других параметров технологического режима*. Распределение концентрации реагентов в различных моделях реакторов приведено на рис. 21, 27 и в табл. 2.

Реакторы идеального вытеснения и полного смешения. При прохождении реакционной смеси через реактор идеального вытес-

* Каждой модели реакторов присущи свои, отличающиеся от других моделей температуры, давления и степени перемешивания (а следовательно, и влияние диффузионных торможений).

Таблица 2. Изменение концентраций исходного вещества в реакторах разного типа

Реактор	Распределение концентраций		Характеристическое уравнение
	по времени	в пространстве реактора	
Полного смешения периодического действия (нестационарный) 			$\tau = C_{A0} \int_0^{x_A} \frac{dx_A}{u_A}$
Идеального вытеснения (стационарный) 			$\tau = C_{A0} \int_0^{x_A} \frac{dx_A}{u_A}$
Полного смешения проточный (стационарный) 			$\tau = \frac{C_{A0} x_A}{u_A}$
Каскад реакторов полного смешения 			$\tau_m = \frac{C_{Am-1} - C_{Am}}{u_m} m$

ления уменьшается концентрация исходных реагентов C_A , по вы-
 :оте (длине) реактора и в соответствии с этим снижается движу-
 :ая сила процесса, а при постоянстве других параметров — и ско-
 :ость процесса.

Аналогичная картина наблюдается в реакторах периодического
 действия.

Средние концентрации исходных веществ, а следовательно, и
 :редняя движущая сила процесса для этих типов реакторов опре-
 :едляется логарифмической формулой

$$C_{cp} = \frac{C_{A_0} - C_{A_K}}{2,3 \lg (C_{A_0} / C_{A_K})} . \quad (\text{III.58})$$

При прохождении реагентов через реактор полного смешения $C_A = C_{A_K}$. Следовательно, средняя движущая сила процесса ΔC в проточных реакторах смешения всегда ниже, чем в реакторах периодического действия и в реакторах вытеснения. Эта разница будет тем большей, чем выше степень превращения и порядок реакции. Сравнение уравнений (III.18) и (III.35) и соответствующих им графиков в табл. 2 показывает, что при прочих равных условиях для достижения заданной степени превращения потребовалось бы большее время при использовании проточного реактора смешения. Однако константа скорости процесса в реакторах смешения, как правило, значительно больше, чем в реакторах вытеснения благодаря изотермическому режиму (см. с. 109) и снятию диффузионных торможений (см. с. 74). Вследствие перемешивания увеличивается поверхность контакта фаз F в гетерогенных системах.

Таким образом, сравнивая общую скорость процесса на основе кинетических уравнений (II.52) — (II.56), например, по формуле

$$u_A = \frac{dG}{d\tau} = kF\Delta C,$$

следует учесть, что k и F , как правило, больше в реакторах смешения, а ΔC в реакторах вытеснения.

Сравнение реакторов только по скорости процесса недостаточно. Следует еще учитывать, что постоянство температуры и концентрации реагентов по всему объему реактора смешения облегчает управление процессом, автоматизацию работы реактора. Иногда представляется возможным получение продукта одинакового качества с большим выходом. Например, для проведения ряда процессов полимеризации предпочтителен реактор полного смешения вследствие выравнивания концентрации. Ряд каталитических синтезов проходит с достаточной селективностью лишь в узком интервале температур, легко достижимом в изотермических реакциях полного перемешивания. Характерными примерами таких процессов могут служить синтезы метанола и высших спиртов, в которых повышение температуры на 10—20° от оптимальной вызывает побочные реакции (см. рис. 17).

В реакторах смешения, как правило, эффективнее, чем при режиме вытеснения, протекают реакции с высокими концентрациями реагентов и при больших тепловых эффектах реакции. Интенсивное перемешивание улучшает условия теплопередачи; уменьшаются теплообменные поверхности для отвода (или подвода) теплоты от реагирующей системы.

С другой стороны, перемешивание может вызвать нежелательное истирание твердых реагентов, эрозию аппаратуры, усиление уноса из реактора измельченных твердых частиц или капель жидкости. Энергетические затраты в реакторах смешения могут быть в несколько раз выше, чем при режиме вытеснения.

Таким образом, для выбора модели реактора необходимо сопо-

ставить все положительные и отрицательные стороны предполагаемых типов реакторов и остановиться на такой модели, которая обеспечит в конечном счете наиболее экономическое осуществление процесса.

Единичный реактор и каскад реакторов полного смешения. Сравнение распределения концентраций в единичном реакторе полного смешения и в каскаде, состоящем из реакторов смешения

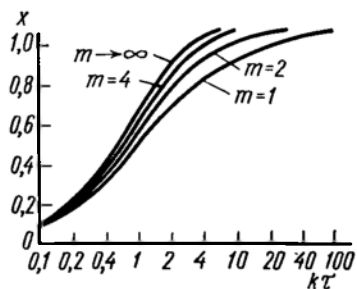


Рис. 29. Зависимость степени превращения от числа реакторов в каскаде

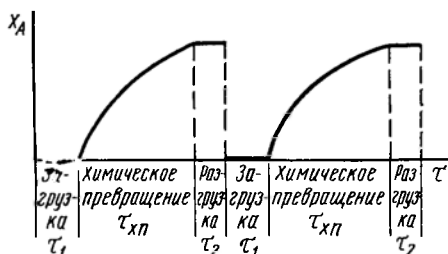


Рис. 30. График работы периодического реактора

одинакового объема, приведено в табл. 2. Движущая сила процесса ΔC в каскаде будет больше, чем в единичном реакторе. Разница в ΔC будет тем большей, чем большее число реакторов в каскаде. При бесконечно большом числе реакторов в каскаде ΔC каскада приближается к ΔC реактора идеального вытеснения. Если при малом числе ступеней при изотермическом режиме кинетика процесса, протекающего в каждой ступени каскада, описывается уравнением

$$u = G/\tau = kv\Delta C_k, \quad (\text{III.59})$$

то при большем числе ступеней (как правило, при $m > 4$) для расчета можно применять общее уравнение для всех ступеней, соответствующее реактору вытеснения:

$$u = dG/d\tau = kmv\Delta C_{cp}, \quad (\text{III.60})$$

где v — реакционный объем одной ступени; ΔC_k — конечная движущая сила процесса в данной ступени (по модели смешения); ΔC_{cp} — средняя движущая сила во всех ступенях (по модели вытеснения); m — число ступеней (реакторов).

На рис. 29 представлена для необратимого процесса зависимость степени превращения от $kt\tau$ для различного числа реакторов в каскаде, из которого видно, что чем больше число реакторов в каскаде, тем для данной степени превращения меньше величина $kt\tau$, т. е. тем меньше реакционный объем системы.

Так, если входные и выходные концентрации для различного

числа реакторов в каскаде одинаковы, то, например, при $x=0,9$ значение kt составит

m	:	:	:	:	:	:	:	:	:	:	1	2	3
kt	:	:	:	:	:	:	:	:	:	:	9,0	4,3	3,1

Полученное соотношение показывает, что если сохранить постоянство температуры, давления и степени перемешивания, то общий объем каскада при двух реакторах можно уменьшить примерно в два, а при трех реакторах примерно в три раза по сравнению с объемом единичного реактора полного смешения.

Реакторы периодического и непрерывного действия. Реакторы периодического действия работают при нестационарном технологическом режиме. При этом независимо от степени перемешивания реагирующих масс изменяются во времени не только концентрации реагентов, но и температура, давление, а соответственно и константа скорости процесса. Если периодический реактор работает в режиме полного смешения, то время, необходимое для достижения заданной степени превращения, рассчитывается по характеристическому уравнению (III.57), которое совпадает с характеристическим уравнением реактора идеального вытеснения (III.18). Следовательно, если были бы возможны одинаковые условия проведения процесса в реакторах периодического действия и идеального вытеснения, то их объемы были бы равны между собой. Однако условия протекания процессов в промышленных проточных реакторах, как правило, лучше, чем в периодических.

Кроме того, производительность реактора периодического действия ниже, чем реактора идеального вытеснения, работающего непрерывно, потому что при использовании периодически действующего реактора затрачивается некоторое время на загрузку реагентов, после чего в нем происходит химическое превращение. По окончании реакции производят опорожнение реактора, на что также требуется определенное время (рис. 30). Следовательно, работа такого реактора складывается из чередующихся циклов: загрузка — химическое превращение — разгрузка. При этом полезным периодом работы реактора является стадия химических превращений, время которой определяется по уравнению (III.57). Производительность периодического реактора зависит от продолжительности операций в целом:

$$P = G/\tau = G(\tau_{x.n} + \tau_{всп}), \quad (III.61)$$

где G — масса продукта; τ — полное время цикла; $\tau_{x.n}$ — время химического превращения; $\tau_{всп} = \tau_1 + \tau_2$ — время вспомогательных операций; τ_1 и τ_2 — время загрузки и разгрузки соответственно.

Эффективность работы реактора периодического действия может характеризоваться степенью или коэффициентом использования времени работы реактора, который равен отношению продолжительности этапа химических превращений к продолжительности всего цикла:

$$\eta = \tau_{x.n} / (\tau_{x.n} + \tau_{всп}). \quad (III.62)$$

Критерием целесообразности проведения процесса периодический или непрерывно является сравнение экономических показателей работы реакторов и, в частности, себестоимости получаемой продукции в зависимости от производительности аппарата. На рис. 31 приведены экономические диаграммы. Себестоимость продукции зависит от постоянных расходов, переменных расходов и стоимости сырья. Постоянные расходы: амортизация, эксплуатация, надзор, зарплата и т. п. (прямая 1) — не зависят от производительности. Для непрерывных процессов они несколько выше, чем для периодических. Переменные расходы: электроэнергия, пар, вода и т. п. (прямая 2) — пропорциональны производительности. Они выше для периодических процессов вследствие периодического пуска реактора, переменного нагрева, охлаждения, трудностей регенерации теплоты и т. п. Прямая 3 показывает стоимость сырья, которая пропорциональна производительности и одинакова для обоих процессов. Прямая 4 — общая стоимость производства — представляет собой сумму постоянных и переменных расходов и стоимости сырья. Отпускная цена продукта — прямая 5 — одинакова для периодического и непрерывного процессов. Разность между ценой продукта и общей стоимостью производства составляет прибыль или убыток от работы реактора. Из рис. 31 следует, что производительность, при которой процесс становится убыточным для реактора периодического действия, меньше, чем для реактора непрерывного действия. Таким образом, при небольшой производительности может оказаться экономически выгодным использование реактора периодического действия. При высокой производительности, наоборот, наибольшую прибыль дает использование реактора непрерывного действия.

Таким образом, использование периодически работающих реакторов целесообразно для малотоннажных производств, например реактивов, некоторых катализаторов, фармацевтических и лакокрасочных материалов.

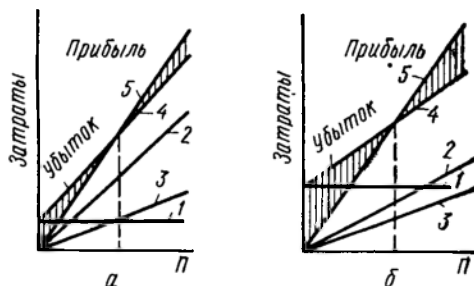
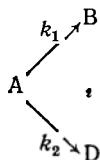


Рис. 31. Экономические диаграммы периодического (а) и непрерывного (б) процессов

ВЫБОР РЕАКТОРА И СЕЛЕКТИВНОСТЬ

При протекании сложных реакций необходимо выбрать такую модель процесса и реактора, при использовании которой получаться бы реакционная смесь, содержащая максимально возможное количество целевого продукта и минимальное количество побоч-

ных продуктов или отходов. Селективность параллельных реакций, например



зависит от соотношения скоростей основной и побочных реакций или от относительной скорости образования веществ В и D: u_B/u_D .

Примем, например, что реакция $A \xrightarrow{k_1} B$ является основной, а $A \rightarrow D$ — побочной. Следовательно, целевым продуктом служит В, побочным — D. Скорости реакций выражаются формулами:

$$u_B = - \frac{dC_A}{d\tau} = k_1 C_A^{n_1}, \quad (III.63)$$

$$u_D = - \frac{dC_A}{d\tau} = k_2 C_A^{n_2}, \quad (III.64)$$

$$\frac{u_B}{u_D} = \frac{k_1 C_A^{n_1}}{k_2 C_A^{n_2}} = \frac{k_1}{k_2} C_A^{n_1 - n_2}, \quad (III.65)$$

где n_1, n_2 — порядок реакций.

Из уравнения (III.65) видно непосредственное влияние на соотношение скоростей концентрации исходного реагента. Гидродинамическая обстановка, т. е. модель реактора, влияет на скорость процесса главным образом через концентрацию исходного вещества А, которая понижается по логарифмической кривой при идеальном вытеснении и равна конечной при смешении. Предположим, что порядок основной реакции n_1 выше порядка побочной n_2 , т. е. $n_1 > n_2$, и разность между ними $n_1 - n_2 = m$. Тогда уравнение (III.65) примет вид

$$\frac{u_B}{u_D} = \frac{k_1}{k_2} C_A^m. \quad (III.66)$$

Для увеличения селективности по продукту В необходимо иметь наибольшее значение C_A . Это достигается применением реактора смешения периодического действия или же реактора идеального вытеснения. Если отдано предпочтение реактору полного смешения, то селективность может быть повышена за счет установки каскада таких реакторов. Концентрацию основного реагента А в исходной смеси повышают удалением из нее инертных веществ. Для газофазных реакций увеличение C_A и тем самым селективности достигают повышением общего давления в системе.

Если порядок основной реакции n_1 ниже порядка побочной n_2 , $n_1 < n_2$, разность $n_1 - n_2 = -m$. Тогда уравнение (III.65) запишется:

$$\frac{u_B}{u_D} = \frac{k_1}{k_2} \frac{1}{C_A^m}. \quad (III.67)$$

Следовательно, в данном случае концентрация реагента А для остижения высокой селективности по продукту В должна быть озможно меньшей. Наименьшее значение C_A можно поддерживать, спользуя проточный реактор полного смешения. Величина C_A нижается также разбавлением реагентов, поступающих в реактор, апример введением в поток инертных веществ или же использова- нием рецикла, т. е. возврата значительного количества полученных родуктов на вход в реактор. Снижение давления при проведении азовых реакций также представляет собой способ уменьшения кон- центрации исходных реагентов. Если основная и побочная реакции меют один порядок, уравнение (III.66) будет иметь вид

$$u_B / u_D = k_1/k_2. \quad (\text{III.68})$$

Из уравнения (III.68) следует, что распределение продуктов реак- ции не зависит от используемой модели реактора. Влияние темпе- ратуры на селективность, так же как и влияние концентрации, вязано с типом модели реактора, потому что реакторы полного мешения всегда работают при изотермическом режиме, а реакто- ы вытеснения имеют адиабатический или политермический тем- пературный режим. В кинетической области влияние температуры ыражается уравнением Аррениуса [см. уравнение (II.92)]. Поэтому

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{k'_0 e^{-E_1/RT}}{k''_0 e^{-E_2/RT}} = \frac{k'_0}{k''_0} e^{-(E_1-E_2)/RT} = \frac{k'_0}{k''_0} e^{-\Delta E/RT}, \quad (\text{III.69})$$

де k'_0 , k''_0 — предэкспоненциальные множители; E_1 и E_2 — энергии ктивации основной и побочной реакций соответственно. Влияние емпературы на селективность зависит от соотношения энергий ктивации параллельных реакций. Например, в случае когда энер- я активации основной реакции выше ($E_1 > E_2$ — целевой продукт), чем обочной $E_1 > E_2$, то при низких температурах скорость побочной еакции значительно выше, чем основной. Поэтому при низких емпературах селективность по продукту В невелика. Повышение емпературы увеличивает скорости реакций и селективность. Если се $E_1 < E_2$, то при низких температурах скорость основной реакции ыше, чем побочной, и селективность по целевому продукту при изких температурах выше, чем при высоких. Таким образом, при $E_1 < E_2$ повышение температуры нецелесообразно.

Приведенные примеры показывают, что в зависимости от соот- ошения между величинами энергии активации основной и побоч- ой реакций воздействие температуры на селективность процесса азлично. Изменить это соотношение можно проведением процес- а в присутствии катализатора селективного действия, который удет снижать энергию активации целевой реакции и тем самым оздаст возможность получения больших количеств продукта при изких температурах.

Селективность последовательных реакций зависит так же, как параллельных, от соотношения скоростей протекающих реакций. (апример, протекает последовательная реакция без изменения

объема смеси: $A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} D$, где k_1 и k_2 — константы скоростей реакций. Кинетические уравнения этого процесса будут:

$$u_A = - \frac{vC_A}{d\tau} = k_1 C_A, \quad (\text{III.70})$$

$$u_B = \frac{dC_B}{d\tau} = k_1 C_A - k_2 C_B, \quad (\text{III.71})$$

$$u_D = \frac{dC_D}{d\tau} = k_2 C_B. \quad (\text{III.72})$$

При допущении, что целевым продуктом является промежуточный продукт, соотношение скоростей образования продуктов В и D будет:

$$\frac{u_B}{u_D} = \frac{dC_B}{dC_D} = \frac{k_1 C_A - k_2 C_B}{k_2 C_B} = \frac{k_1}{k_2} \frac{C_A}{C_B} - 1. \quad (\text{III.73})$$

Уравнение (III.73) показывает, что селективность будет тем больше, чем выше концентрация исходного реагента C_A и соотношение k_1 и k_2 . Следовательно, для проведения последовательных реакций с получением высокой селективности по промежуточному продукту предпочтительны реакторы идеального вытеснения и реактор периодического действия полного смешения, что видно из рис. 32, из которого также следует, что селективность зависит от соотношения k_1/k_2 .

Если константа скорости второй реакции k_2 значительно больше, чем константа скорости первой реакции k_1 ($k_2 \gg k_1$), высокая селективность достигается лишь при малых степенях превращения и резко падает с увеличением степени превращения. Для получения высокой селективности такие процессы следует осуществлять по циклической схеме при малой степени превращения исходного сырья за один проход через реактор. Целевой продукт извлекается из реакционной смеси с последующей рециркуляцией непрореагировавшего сырья.

Если $k_1 \gg k_2$, возможно одновременно достичь высокой селективности и степени использования сырья без введения рецикла.

Выход целевого продукта, селективность и степень превращения зависят от модели реактора. Для элементарного объема реактора идеального вытеснения при модель-

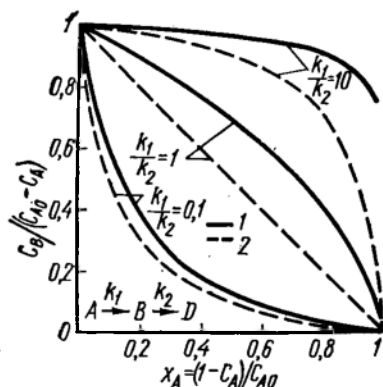


Рис. 32. Селективность процесса по промежуточному продукту при последовательной реакции:

1 — в реакторе идеального вытеснения;
2 — в проточном реакторе полного смешения

ой реакции $nA + \dots \rightarrow mB + \dots \rightarrow qD + \dots$, протекающей без изменения объема смеси (при равенстве $n=m=q$), селективность будет выражаться

$$S_B = \frac{dC_B}{-dC_A}. \quad (\text{III.74})$$

Следовательно,

$$C_B = - \int_{C_{A_0}}^{C_A} S_B dC_A. \quad (\text{III.72})$$

Выход продукта В составит

$$\begin{aligned} x_B = \frac{C_B}{C_{A_0}} &= - \frac{1}{C_{A_0}} \int_{C_{A_0}}^{C_A} S_B dC_A = - \frac{1}{C_{A_0}} \int_0^{x_A} S_B d [C_{A_0}(1 - x_A)] = \\ &= - \frac{1}{C_{A_0}} \int_0^{x_A} S_B (-C_{A_0} dx_A) = \int_0^{x_A} S_B dx_A. \end{aligned} \quad (\text{III.76})$$

Такая же зависимость соблюдается для реактора периодического действия.

В проточном реакторе полного смешения мгновенно устанавливается постоянная концентрация реагентов, и, следовательно, $x_A = x_{A_K}$, т. е. конечной степени превращения. Поэтому зависимость между выходом продукта, селективностью и степенью превращения выражается уравнением

$$x_B = S_B x_A, \quad (\text{III.77})$$

праведливым для любого элементарного объема реактора смешения.

Зависимость селективности от степени превращения позволяет выбрать оптимальную модель реактора для максимального выхода целевого продукта В (рис. 33). Выход продукта в реакторе идеального вытеснения или же реакторе смешения периодического действия определяется площадью под кривой зависимости S_B от x_A ; в непрерывно работающем реакторе полного смешения — площадью прямоугольника, равной $S_B \cdot x_A$. Если селективность с увеличением степени превращения уменьшается (рис. 33, а, б), выход также будет уменьшаться. В этом случае площадь под кривой будет больше площади прямоугольника и, следовательно, предпочтителен реактор идеального вытеснения или реактор периодического действия. Каскад реакторов полного смешения (рис. 33, б) даст более высокий выход, чем единичный реактор полного смешения. Если с увеличением степени превращения селективность возрастает (рис. 33, в), то по заштрихованным площадям видно, что выход в реакторе полного смешения будет значительно выше, чем в реакторе идеального вытеснения или реакторе периодического действия. При этом использование каскада реакторов не рекоменду-

ется, так как выход в нем продукта будет ниже, чем в единичном реакторе полного смешения. Размеры реактора, в котором протекают сложные реакции, определяют на основании характеристических уравнений реакторов (III.18); (III.35); (III. 57), после того как выбрана модель реактора, обеспечивающая высокую селективность процесса. При этом используются уравнения, описывающие кинетику сложных реакций.

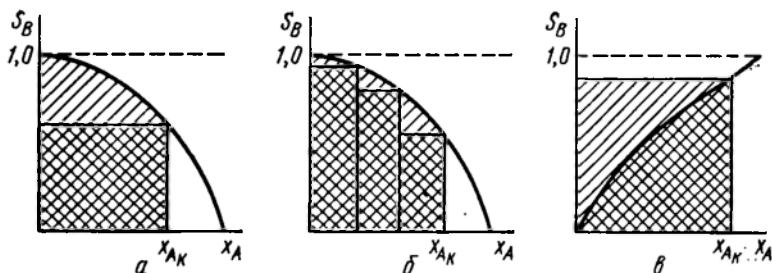


Рис. 33. Зависимость селективности от степени превращения для необратимой реакции:

а, в — для реакторов идеального вытеснения; б — для реактора идеального вытеснения и каскада реакторов полного смешения

4. ТЕМПЕРАТУРНЫЙ РЕЖИМ РЕАКТОРОВ

Температура существенно влияет на результат химического процесса в целом и особенно на химическую реакцию. Поэтому для создания в реакторе оптимальных температурных условий, в частности определенного профиля температур, необходимо учитывать тепловой эффект реакции, подвод или отвод теплоты, теплофизические свойства реагирующих веществ, температуры на входе и выходе из реактора, а также гидродинамическую обстановку в нем.

В зависимости от температурного режима различают три основных типа реакторов: адиабатический, изотермический и политермический.

Адиабатическими называют реакторы идеального вытеснения, работающие без подвода и отвода теплоты в окружающую среду через стенки реактора или при помощи теплообменных элементов. Вся теплота, выделяемая (поглощаемая) в реакторе, аккумулируется реакционной смесью.

Изотермическими называют реакторы, в которых процесс протекает при постоянной температуре во всем объеме реактора. Изотермичность достигается прежде всего весьма интенсивным перемешиванием реагентов, в результате которого температура во всех точках реактора становится одинаковой. Это происходит в реакторах с сильным перемешиванием реагентов, близким к полному смешению. Необходимая температура в реакторе устанавливается или благодаря подводу или отводу теплоты реакции, или за счет регулирования температуры поступающей реакционной

леси. Изотермический режим приближенно достигается и в реакторах вытеснения при протекании в них процессов с малыми тепловыми эффектами или при весьма низкой концентрации реагентов.

Политермическими называют реакторы, которые характеризуются частичным отводом теплоты реакции или подводом теплоты извне в соответствии с заданной программой изменения температуры по высоте реактора вытеснения или неполного смешения. Реакторы такого типа называют также программно-регулируемыми. Политермичны во времени реакторы полного смешения периодического действия.

Реакторы полного смешения, работающие без отвода теплоты окружающую среду и без применения теплообменных элементов, являются одновременно изотермическими и интегрально-адиабатическими, так как конечную температуру на выходе из реактора можно определить по уравнению адиабаты. Она равна средней температуре в реакторе. Реакторы смешения с наличием теплообменных элементов, в которых часть теплоты подводится или отводится, также изотермичны.

При изучении и количественной оценке процессов, происходящих в реакторе, для вывода расчетных уравнений температурного режима используют тепловые балансы.

Адиабатические реакторы. Изменение температуры в адиабатическом реакторе Δt прямо пропорционально степени превращения концентрации основного реагента C_{A0} , тепловому эффекту реакции q_p . Разность температур Δt обратно пропорциональна теплоемкости реакционной смеси $\bar{c}$. Изменение температуры положительно для экзо- и отрицательно для эндотермических процессов.равнение адиабатического процесса легко выводится из теплового баланса для реакционного объема реактора в целом или для обого элементарного объема реактора. Запишем общее выражение теплового баланса для установившегося процесса как равенство прихода $\Sigma Q_{пр}$ и расхода $\Sigma Q_{расх}$ теплоты:

$$\Sigma Q_{пр} = \Sigma Q_{расх}. \quad (III.78)$$

Отнесем к приходу количество теплоты, которая вносится входящей реакционной смесью Q_n , и тепловые эффекты реакций, а также физических процессов, происходящих в реакционном объеме Q_p , тогда

$$\Sigma Q_{пр} = Q_n \pm Q_p. \quad (III.79)$$

в адиабатическом процессе теплообмен реактора с окружающей средой отсутствует и вся теплота отводится с продукционной смесью, масса которой равна G , средняя теплоемкость $\bar{c}$ и температура на выходе t_k , т. е.

$$\Sigma Q_{расх} = G \bar{c} t_k. \quad (III.80)$$

По закону сохранения массы вещества общее количество ее остается неизменным. Принимая по принципу аддитивности, что

средняя массовая теплоемкость реакционной массы, поступающей в объем и выходящей из него $\bar{c} = \text{const}$, получаем

$$Q_H = G \bar{c} t_d. \quad (III.81)$$

Для любой простой реакции количество выделившейся или затраченной (на эндотермические процессы) в реакторе теплоты Q_p будет пропорционально массовой концентрации продукта в выходящей смеси C_B или концентрации основного исходного вещества в поступающей смеси и степени его превращения $C_{A_0} x$ т. е.

$$Q_p = G q_p C_B = G q_p C_{A_0} x, \quad (III.82)$$

где q_p — теплота реакции (процесса) на единицу массы (моль) целевого продукта. Таким образом, суммарное уравнение теплового баланса для реакции $A \rightarrow B$

$$G \bar{c} t_H \pm G q_p C_{A_0} x = G \bar{c} t_K. \quad (III.83)$$

Преобразуя (III.83), получим характеристическое уравнение адиабаты для реакции $A \rightarrow B$:

$$t_K = t_H \pm \frac{q_p C_{A_0} x}{\bar{c}} \quad (III.84)$$

или

$$\pm q_p C_{A_0} x = \bar{c} (t_K - t_H). \quad (III.85)$$

Разность $t_K - t_H$ называется адиабатическим изменением температуры.

Для реакций типа $mA + nB \rightarrow dD + rR$ следует учитывать поправочный коэффициент β , выражающий отношение массы целевого продукта (например, D) к массе основного исходного вещества A , для которого учитывается степень превращения в продукт, т. е. $\beta = G_D / G_A$:

$$t_K = t_H \pm \beta \frac{q_p C_{A_0} x}{\bar{c}}. \quad (III.86)$$

Учитывая (III.82), в ряде случаев применяют уравнения адиабаты в форме

$$t_K = t_H \pm \frac{Q_p}{G \bar{c}} = t_H \pm \beta \frac{q_p C_D}{\bar{c}}, \quad (III.87)$$

где Q_p — количество фактически выделившейся теплоты реакции.

Иногда удобно при определении адиабатического изменения температуры использовать для расчетов теплоту $Q'_p = Q_p / x$, которая выделилась или поглотилась бы при полном превращении основного вещества в продукт, т. е. при $x = 1$, тогда

$$t_K - t_H = \pm \frac{Q'_p}{G \bar{c}} x. \quad (III.88)$$

Как видно из уравнений адиабаты, изменение температуры на юбом участке по оси потока в реакторе идеального вытеснения пропорционально степени превращения:

$$\Delta t = t_K - t_H = \pm \lambda x, \quad (\text{III.89})$$

де

$$\lambda = \frac{q_p C_{A_0}}{\bar{c}} \beta = \frac{q_p C_D}{\bar{c} x} = \frac{Q_p}{G \bar{c} x} = \frac{Q_p'}{G \bar{c}}; \quad (\text{III.90})$$

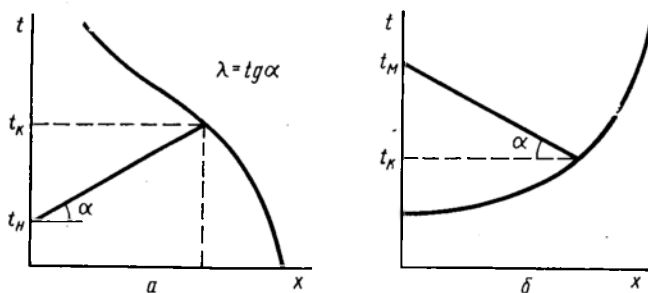


Рис. 34. Изменение температуры при повышении степени превращения в адиабатическом реакторе идеального вытеснения:

а — экзотермический процесс; б — эндотермический процесс (обратимые реакции)

— коэффициент адиабатического изменения температуры. Иногда его называют адиабатической температурой и обозначают t_A . Аналитическое выражение уравнения адиабаты представлено на рис. 34. Если учитывается изменение температуры в одном из реакторов каскада (батареи) или на одной из полок многополочного реактора, а также в реакторе, работающем по циклической технологической схеме (см. гл. II), то $x_H \neq 0$ и

$$\Delta t = t_K - t_H = \pm \lambda (x_K - x_H). \quad (\text{III.91})$$

Степень превращения по длине (оси высоте) экзотермического адиабатического реактора вытеснения изменяется по кривой, представленной на рис. 35. Скорость реакции, соответствующая нижней участку кривой, мала вследствие низкой температуры; соответствующая верхнему участку — стремится к нулю, так как степень превращения исходного вещества приближается к единице или к равновесной. Аналогичной кривой будет характеризоваться и температура по выте реактора. Тепловой баланс адиабатического реактора вытеснения следует составлять для элементарного участка

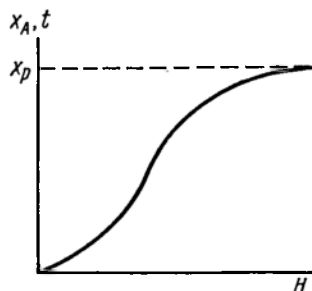


Рис. 35. Изменение степени превращения x_A и температуры по высоте (длине) адиабатического реактора при экзотермической реакции

высоты dH (длины). Приход теплоты на единицу массы реакционной смеси ($G=1$) для любого участка внутри реактора составит

$$Q_{\text{пр}} = q_p C_A dx_A, \quad (\text{III.92})$$

отвод теплоты с продуктами, выходящими из этого участка,

$$Q_{\text{расх}} = \bar{c} dt. \quad (\text{III.93})$$

Таким образом, уравнение теплового баланса имеет вид

$$\pm q_p C_A dx_A = \bar{c} dt. \quad (\text{III.94})$$

По модели адиабатического реактора вытеснения рассчитывают контактные аппараты с фильтрующим слоем катализатора. Эта модель применима к расчету камерных реакторов, в которых протекают гомогенные реакции, например для печи синтеза хлороводорода (см. рис. 24). Прямоточные абсорберы с изолирующей футеровкой, в которых газ движется сверху вниз, параллельно разбрызгиваемой жидкости, тоже близки по температурному режиму к адиабате, если учитывать сложность $Q_{\text{пр}}$, которое включает не только теплоту хемосорбции, но и возможные теплоты физических процессов конденсации паров или испарения жидкости.

Тепловой баланс проточного интегрально-адиабатического реактора полного смешения составляется исходя из следующего (при $G=1$). Приход теплоты в единицу времени (реакция экзотермическая)

$$Q_{\text{пр}} = \bar{c} t_n + q_p C_{A_0} x_A. \quad (\text{III.95})$$

Расход теплоты в единицу времени

$$Q_{\text{расх}} = \bar{c} t_k. \quad (\text{III.96})$$

Скорости подвода и отвода теплоты при установившемся режиме равны между собой и, следовательно,

$$\bar{c} t_n + q_p C_{A_0} x_A = \bar{c} t_k \quad (\text{III.97})$$

или при постоянной теплоемкости

$$q_p C_{A_0} x_A = \bar{c} (t_k - t_n), \quad (\text{III.98})$$

где t_n и t_k — температуры на входе и выходе из реактора.

Если принять, что в реакторе могут протекать экзо- и эндотермические реакции, общее уравнение теплового баланса для проточного реактора полного смешения принимает вид

$$\pm q_p C_{A_0} x_A = \bar{c} (t_k - t_n). \quad (\text{III.99})$$

Изотермические реакторы. Анализ уравнения адиабаты показывает, что кроме принципиально изотермических реакторов смешения к изотермическому режиму могут приближаться реакторы с весьма малым значением q_p , C_{A_0} или x при значительной тепло-

проводности реакционной смеси. В частности, практически изотермичны реакторы для переработки низкоконцентрированных азотов при $C_{A_0} \rightarrow 0$, а также реакторы, в которых экзо- и эндотермические процессы практически уравниваются. На рис. 36 показано постоянство температуры во времени пребывания τ реагентов в проточном изотермическом реакторе и по высоте реактора H . Уравнение изотермического реактора

$$t_{cp} = t_K = \text{const.} \quad (\text{III.100})$$

При моделировании промышленных реакторов к полностью изотермическим относятся все жидкостные (Ж, Ж—Ж, Ж—Т) реакторы с механическими, пневматическими и струйно-циркулярными перемешивающими устройствами. Изотермический режим наблюдается на полке (тарелке) пенного и тарельчатого аппаратов небольших размеров, а также в свободном взвешенном (кипящем) слое твердого зернистого материала. Близок к изотермическому режим в абсорбционных и адсорбционных аппаратах для очистки негорячих газов от вредных примесей малой концентрации. Можно рассчитывать по изотермическому режиму также контактные аппараты с неподвижным катализатором, используемые для преобразования опасных токсических (для катализаторов или живой природы) примесей малых концентраций в безвредные вещества. В технических расчетах можно пренебречь величиной Δt для некоторых реакторов, применяемых при изомеризации углеводородов ввиду малого теплового эффекта q_p . Достигают режима, близкого к изотермическому, в некоторых абсорбционных аппаратах, в которых теплота, выделяемая при абсорбции, расходуется на испарение воды или иного растворителя.

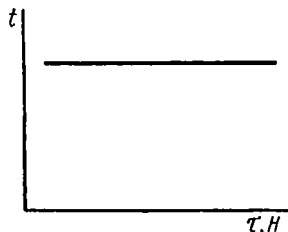


Рис. 36. Температурная характеристика изотермического реактора

Политермические реакторы. Изменение температуры в политермическом реакторе определяется величиной и знаком теплового эффекта реакции, начальной концентрацией основного исходного реагента, степенью превращения и количеством теплоты, которое отводится в зону реакции или отводится от нее. Изменение температуры рассчитывается по уравнениям теплового баланса реактора, которые учитывают приход теплоты с реагентами, теплоту реакции, теплообмен с окружающей средой и вынос теплоты с продуктами реакции. Тепловой баланс интегрально-политермического реактора смешения складывается из следующих величин:

$$\Sigma Q_{пр} = C \bar{c} t_K \pm G q_p C_{A_0} x_A, \quad (\text{III.101})$$

$$\Sigma Q_{расх} = G \bar{c} t_K \pm k_T \Delta t_{cp} F \tau_T, \quad (\text{III.102})$$

где k_T — коэффициент теплопередачи; F — поверхность теплопере-

дачи; Δt_{cp} — средняя движущая сила теплопередачи, определяемая по уравнениям типа (II.75); τ_T — время контакта газа (жидкости) с поверхностью теплопередачи F . Следовательно, при неизменной массовой теплоемкости и установившемся режиме

$$\pm G q_p C_{A_0} x_A = G \bar{c} (t_K - t_H) \pm k_T F \Delta t_{cp} \tau_T. \quad (\text{III.103})$$

Левая часть уравнения (III.103) представляет теплоту, выделившуюся в результате реакции при степени превращения x_A ; правая часть включает теплоту, переданную или полученную через стенку реактора и унесенную потоком продуктов реакции. Изменение температуры в реакторе рассчитывают по уравнению (при $G=1$)

$$t_K - t_H = \pm \frac{q_p C_{A_0} x_A}{\bar{c}} \pm \frac{k_T F \Delta t_{cp} \tau_T}{G \bar{c}}, \quad (\text{III.104})$$

степень превращения

$$x_A = \pm \frac{\bar{c} (t_K - t_H)}{q_p C_{A_0}} \pm \frac{k_T F \Delta t_{cp} \tau_T}{G q_p C_{A_0}}, \quad (\text{III.105})$$

поверхность теплопередачи

$$F = \frac{\pm G q_p C_{A_0} x_A \pm \bar{c} (t_K - t_H)}{k_T \Delta t_{cp} \tau_T}. \quad (\text{III.106})$$

Зависимость температуры от степени превращения основного исходного вещества в трубчатых реакторах вытеснения (типа кожухотрубного теплообменника) для экзотермических процессов приведена на рис. 37.

Тепловой баланс политермического реактора идеального вытеснения (см. рис. 23) составлен для реактора, в котором температура теплоносителя или охлаждающего агента, находящихся в рубашке, постоянна по всей длине реактора; температура реагентов одинакова в любой точке поперечного сечения реактора. Так как температура в реакторе изменяется по его длине, тепловой баланс составляется для элементарного участка реактора dH . При скорости потока w

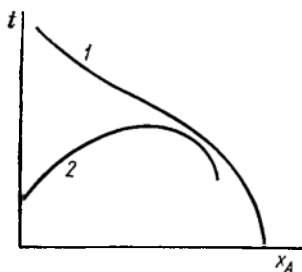


Рис. 37. Зависимость температуры от степени превращения в политермическом трубчатом реакторе (обратимая экзотермическая реакция):

1 — равновесная кривая; 2 — действительная кривая

$$G q_p C_{A_0} dx_A = G \bar{c} dt \pm k_T F' (t - t_{окр}) \frac{dH}{w}, \quad (\text{III.107})$$

где t — температура в рассматриваемом элементе реактора; $t_{окр}$ — температура в рубашке.

Уравнение (III.107) позволяет рассчитать изменение температуры степени превращения и поверхности теплопередачи в политермическом реакторе иде-

тного вытеснения. При установке в реакторе сложных теплообменных устройств происходит нелинейное изменение температуры агентов по длине теплообменной поверхности F , коэффициента теплопередачи k_T и других параметров. Тогда приходится многократно проводить расчет по формулам (III.101) и (III.102) для отдельных участков (элементов) теплообменной поверхности. При линейном, но монотонном изменении параметров удается применить дифференциальные уравнения теплообмена, например, типа

$$dQ/d\tau = k_T F \Delta t. \quad (\text{III.108})$$

Политермический режим наблюдается в реакторах, в которых основной тепловой эффект $\mp q_p$ частично компенсируется за счет теплоты побочных реакций или физических процессов, по знаку противоположных основному, т.е. $\pm q_p$. К таким реакторам относятся многие шахтные печи, доменные, известковообжигательные т.п. Подобный сложнополитермический режим работы имеет большинство насадочных башен, применяемых в промышленности для сорбционных и десорбционных процессов, так как процессы сорбции сопровождаются теплообменом между газом и жидкостью, возможным испарением растворителя в нижней части башен последующей конденсацией в ее верхних участках.

Сравнение характеристик адиабатических, изотермических и политермических процессов приведено на рис. 38 и 39. Как видно из рис. 38, в адиабатическом реакторе вытеснения для экзотермических процессов зависимость степени превращения x от температуры соответствует уравнениям адиабаты (III.84)–(III.91), а максимальная степень превращения для обратимых экзотермических процессов ограничивается равновесием (кривая 1). Степень превращения по высоте реактора (или пропорциональной величине времени пребывания) в начале процесса нарастает ускоренно, а затем нарастание x падает вследствие снижения движущей силы процесса $\Delta C = C_A - C_A^*$. Приближение к равновесному состоянию соответствует $\Delta C = 0$ и окончанию процесса.

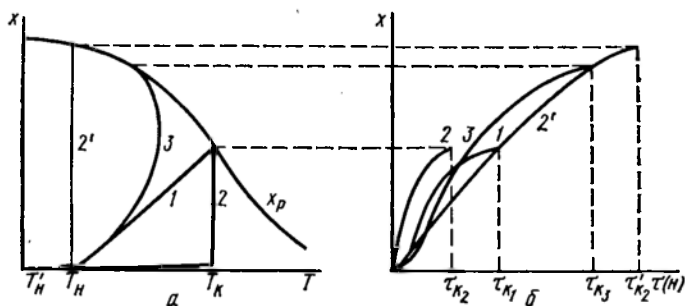


Рис. 38. Зависимость степени превращения от температуры (а) и времени (б) для обратимой экзотермической реакции: 1 — адиабатический реактор вытеснения; 2, 2' — изотермический реактор смешения; 3 — политермический реактор вытеснения

Для той же химической реакции при равенстве исходных концентраций реагентов C_n начальной температуры T_n (на входе в реактор) скорость достижения состояния равновесия в реакторе смешения (прямая 2) увеличивается за счет повышения температуры и соответственно константы скорости реакции, а также за счет снятия диффузионных торможений. В результате $\tau_{K2} < \tau_{K1}$, при этом максимально достижимая степень превращения остается

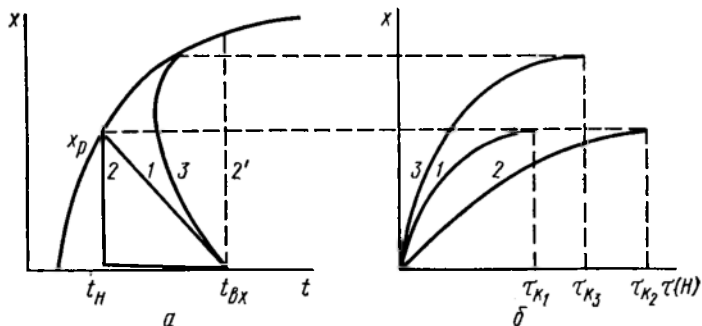


Рис. 39. Зависимость степени превращения от температуры (а) и времени (б) для обратимой эндотермической реакции: 1 — адиабатический реактор вытеснения; 2, 2' — изотермический реактор смешения; 3 — политермический реактор вытеснения

такой же, как и в реакторе вытеснения. Однако в реактор смешения можно подавать реагирующую смесь при температурах T'_n , более низких, чем температура T_n , при которой начинается реакция; лишь бы конечная температура была не ниже T_n , т. е. при условии $T_n - T'_n \leq \frac{q_p C_n x}{c} \beta$. Такому режиму на рис. 38 соответствует изотерма 2'.

При этом достигается высокая степень превращения при малой скорости процесса вследствие понижения температуры и соответственно константы скорости; в результате получается, что $\tau'_{K2} \gg \tau_{K2}$. Оптимальный температурный режим, при котором достигается достаточно большой выход продукта и скорость процесса, находится где-то по середине между T_n и T'_n .

Режим, соответствующий изотерме 2' (рис. 38), характерен для реакторов вытеснения и смешения, применяемых при очистке отходящих газов от вредных примесей низких концентраций, так как $C_{A0} \rightarrow 0$. Уравнение, описывающее температурный режим в реакторе, имеет вид

$$T_n = T_K = T_{\text{ср}}. \quad (\text{III.109})$$

В реакторах вытеснения с политермическим режимом можно достичь, при оптимальных условиях отвода теплоты реакции, достаточно большой степени превращения при более высокой скорости реакции, чем по изотерме 2', однако это всегда связано с усложнением конструкции реактора. В адиабатических и политер-

мических реакторах кривая $x=f(\tau)$ всегда имеет S-образный характер вследствие влияния двух параметров режима: температуры и концентрации. В изотермических реакторах кривая $x=f(\tau)$ всегда имеет монотонно затухающий характер.

Для эндотермических процессов (рис. 39) наблюдается иная картина. Для проведения адиабатических процессов в реакторах вытеснения и изотермических в реакторах смешения необходимо, чтобы температура входа реагентов в реактор $T_{вх}$ была много выше температуры T_n (T_n — наименьшая температура, при которой начинается реакция), так как в ходе реакции температура понижается. В результате средняя температура адиабаты 1 выше, чем изотермы 2, следовательно, средняя константа скорости реакции в реакторах смешения меньше, чем в адиабатических реакторах вытеснения. Вследствие того, что в реакторах смешения движущая сила также меньше, чем при вытеснении, время пребывания реагентов для достижения равного выхода продукта в реакторах смешения всегда больше, чем в адиабатических реакторах вытеснения. Для обоих типов эндотермических реакторов весьма выгоден отвод теплоты в ходе процесса, так как при этом повышаются константа скорости и равновесная степень превращения (см. кривую 3 и изотерму 2' на рис. 39, а). При оптимальных условиях может быть время процесса $\tau_k < \tau_{k,0}$. На рис. 39 кривые имеют монотонно затухающий характер. Но если подвод теплоты в реакционный объем сильно превысит расход ее на эндотермические процессы, то кривая политепелм может иметь S-образный характер вследствие сильного роста константы скорости в уравнении $i=k\Delta C$.

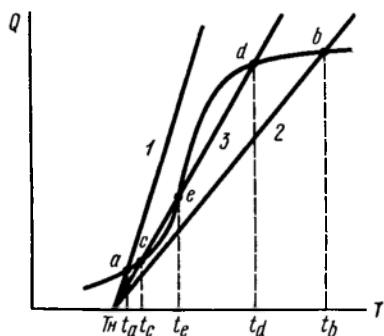


Рис. 40. Зависимость скорости выделения и отвода теплоты от температуры для необратимой экзотермической реакции

1. УСТОЙЧИВОСТЬ РАБОТЫ РЕАКТОРОВ

Устойчивость работы реактора — одно из требований, которые предъявляют к ним (см. с. 79). Согласно А. М. Лягунову, «система называется устойчивой, если после наложения какого-либо возмущения она возвращается в прежнее состояние при снятии этого возмущения». Таким образом, устойчивость системы определяется ее реакцией на возмущения. При стационарном (установившемся) режиме реактора все параметры, характеризующие его работу, не изменяются во времени, т.е. отсутствуют возмущения. Однако практически всегда могут иметься хотя бы небольшие возмущения, прежде всего изменения состава и темпера-

туры поступающей реакционной смеси, а также изменения давления, степени перемешивания и активности катализатора внутри реактора, которые вызывают изменение стационарного состояния. Поэтому для оценки работоспособности реактора необходимо выяснить, какие изменения стационарного состояния возможны и не приведут ли они к возникновению неустойчивости. При заданных начальных условиях возможно существование нескольких стационарных режимов химических реакторов, соответствующих разным значениям основных параметров технологического режима.

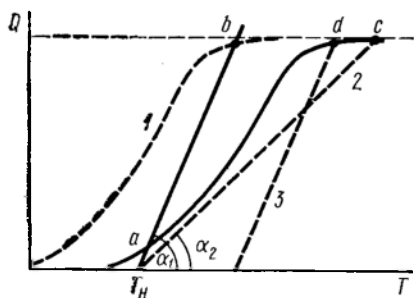


Рис. 41. Способы обеспечения высокой степени превращения и устойчивого теплового режима в адиабатическом реакторе

рость реакции мала, а потому и выделение теплоты невелико. С повышением температуры, согласно уравнению Аррениуса, резко возрастает скорость реакции и соответственно скорость выделения теплоты. При этом быстро падает концентрация реагентов, что замедляет реакцию. При степени превращения, приближающейся к единице или к равновесной, скорость реакции, а соответственно и выделение теплоты стремятся к нулю. На рис. 40 приведена линейная зависимость скорости отвода теплоты $Q_{\text{расх}}$ потоком реакционной смеси, выходящей из адиабатического реактора [правая часть уравнения (III.85)], от температуры. При прочих равных условиях прямые теплоотвода могут иметь угол наклона, равный α , и отсекают на оси абсцисс отрезок T_n . Точки a, b, c, d, e , в которых происходит пересечение S-образной кривой выделения теплоты с прямыми теплоотвода, соответствуют состоянию, когда соблюдается тепловой баланс процесса, т. е. $Q_{\text{пр}} = Q_{\text{расх}}$. В этих точках процесс стационарный и их положение зависит от величин, входящих в правую часть уравнения (III.85). Таким образом, может существовать несколько стационарных состояний.

Анализ рис. 40 позволяет определить, при каком взаимном расположении линий теплоподвода и теплоотвода будет соблюдаться устойчивость теплового режима в реакторе. Предположим, по условиям теплового режима пересечение линий теплоподвода и теп-

Рассмотрим температурную устойчивость реакторов на примере необратимой экзотермической реакции, протекающей в реакторе полного смешения, работающего при интегрально-адиабатическом режиме. Зависимость скорости выделения теплоты реакции $Q_{\text{пр}}$ [левая часть уравнения (III.85)] от температуры представлена кривой на рис. 40, S-образная форма кривой обусловлена совместным влиянием на скорость выделения теплоты температуры и концентрации реагентов. При низких температурах ско-

отвода 1 происходит в точке a при температуре t_a . Если произойдет в результате каких-либо внешних воздействий повышение температуры, то окажется, что скорость отвода теплоты выше скорости подвода. Следовательно, должно произойти снижение температуры до t_a , которая отвечает стационарному состоянию системы. Если температура окажется ниже, чем t_a , скорость теплоотвода станет выше скорости отвода теплоты и поэтому произойдет повышение температуры до t_a .

Таким образом, в обоих рассмотренных режимах система возвратилась в исходное состояние и, следовательно, температура t_a отвечает ее устойчивому состоянию. Однако проведение химического процесса при температуре t_a не может быть рекомендовано, так как при столь низкой температуре невозможно получить высокую степень превращения исходных веществ без подвода теплоты извне.

На рис. 41 видно, что прямая 2 пересекает S-образную кривую в точке b при температуре t_b . Если температура в реакторе станет выше или ниже t_b , то исходя из того, что при более высокой температуре $Q_{пр} < Q_{расх}$, а при более низкой $Q_{пр} > Q_{расх}$, система возвратится в исходное состояние. Следовательно, при температуре t_b тепловой режим устойчив и происходит почти полное протекание реакции. Таким образом, в этих условиях может быть достигнута высокая степень превращения.

Наконец, допустим, что относительное положение S-образной кривой и прямой 3 отвода теплоты таково, что они пересекаются в трех точках: c, d, e . Температуры t_c и t_e отвечают устойчивому состоянию, что обусловлено теми же факторами, что и для t_a и t_b . В точке e количество подводимой и отводимой теплоты равно между собой, т. е. $Q_{пр} = Q_{расх}$, и система может работать в стационарных условиях. Однако незначительное положительное отклонение температуры от t_b превышает скорость выделения теплоты над теплоотводом — $Q_{пр} > Q_{расх}$ и, следовательно, температура в реакторе будет расти до тех пор, пока не достигнет t_e , соответствующей устойчивому состоянию системы. Аналогично, если температура станет ниже t_c , то $Q_{пр} < Q_{расх}$ и температура в реакторе будет падать до t_c . Таким образом, t_e отвечает неустойчивому состоянию системы.

Взаимное положение кривых тепловыделения и теплоотвода может быть различным. Например, устойчивое состояние соблюдается только при малой степени превращения (рис. 41). В этом случае для одновременного обеспечения устойчивого режима и высокой степени превращения следует изменить расположение линии тепловыделения или же линии теплоотвода. Для изменения положения S-образной кривой теплоотвода нужно увеличить время пребывания реагентов в реакторе (линия 1) с тем, чтобы, например, при более низкой температуре достигать той же степени превращения, что и при высокой. Тогда пересечение линий произойдет в точке b , соответствующей высокой степени превращения и устойчивом режиме работы реактора.

Изменение положения линии теплоотвода можно осуществить двумя путями. Первый путь — изменение угла наклона прямой (линия 2), что достигается варьированием начальной концентрации реагента C_A . [уравнение (III.90)]. Из рис. 41 видно, что при уменьшении концентрации исходных веществ линии пересекутся в точке c . Такого же результата можно достичь увеличением теплоотвода из реакционного пространства (в политехнических реакторах). Второй путь — при постоянном угле наклона — перемещение линии теплоотвода от ее начального положения, что возможно при изменении температуры реакционной смеси на входе в реактор (линия 3). В приведенном примере тепловой баланс будет соблюдаться в точке d . Таким образом, точкам c и d соответствует

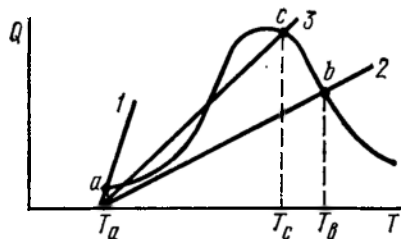


Рис. 42. Зависимость скорости выделения и отвода теплоты от температуры (обратимая экзотермическая реакция)

высокая степень превращения и устойчивый режим работы реактора. Для случаев, когда протекают реакции других типов, кривые выделения теплоты имеют более сложную форму и большое число точек пересечения с прямыми отвода теплоты. Если, например, в реакторе протекает простая обратимая экзотермическая реакция, взаимное положение прямых теплоподвода и теплоотвода приведено на рис. 42. Кривая тепловыделения имеет максимум, характерный для экзотермических реакций. Прямая 1 отражает скорость отвода теплоты с потоком, выходящим из реактора, значительно выше скорости тепловыделения, т. е. $Q_{пр} < Q_{расх}$. Температура T_a отвечает устойчивому состоянию системы. Однако теплоты реакции недостаточно для получения высокой степени превращения. При температуре t_b достигается стационарное и устойчивое состояние, но оно отвечает более низкой степени превращения, чем для прямой теплоотвода 3, пересекающей кривую теплоподвода при оптимальной температуре процесса t_c . Следовательно, при температуре выше и ниже оптимального значения превращение исходного реагента снижается и потому регулирование и контроль теплоотвода имеет решающее значение для обеспечения эффективной работы реактора. Устойчивость технологического режима реактора можно определять его чувствительностью при изменении того или иного параметра.

Параметрическая чувствительность — производная от исходной величины по входному параметру

$$\Pi = dy/dx, \quad (\text{III.110})$$

где x — входная величина — параметр, воздействующий на процесс, — температура, расход реагентов, концентрация и т. п.; y — выходная величина — параметр, характеризующий результат про-

есса, — достигаемые степень превращения, температура, время реакции, константа скорости процесса и т. п.

Параметрическая чувствительность показывает влияние входных параметров процесса на выходные. Чем выше параметрическая чувствительность, тем больше влияют входные параметры процесса.

Для анализа параметрической чувствительности реактора идеального вытеснения, в котором протекает, например, необратимая экзотермическая реакция, при наличии теплоотвода используют

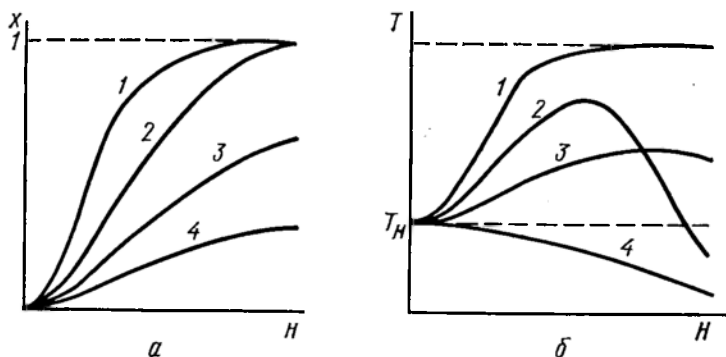


Рис. 43. Параметрическая чувствительность реактора идеального вытеснения; влияние температуры теплообменной стенки на изменение степени превращения (а) и температуры по длине реактора (б)

уравнение теплового баланса (III.107). Правая часть уравнения III.107) учитывает вынос теплоты с реакционной смесью и тепло-, которая передается через теплообменную поверхность реактора. Поскольку x_A изменяется по высоте реактора, представляется возможным определить изменение температуры по высоте при различной скорости теплоотвода. На рис. 43 показано изменение по высоте реактора степени превращения и температуры при экзотермической реакции при различном температурном режиме реактора.

При адиабатическом процессе (кривые 1) в реакторе происходит быстрый подъем температуры и на небольшом участке его длины достигается высокая степень превращения исходных веществ. В политермическом реакторе отвод теплоты может осуществляться с различной скоростью. В соответствии с этим по его длине будут изменяться температура и степень превращения. Если, например, реакционную массу подвергнуть слабому охлаждению (кривые 2), то температура по его длине будет сначала возрастать за счет того, что $Q_{пр} > Q_{расх}$, но оставаться более низкой, чем в адиабатическом реакторе. Рост степени превращения обуславливает падение скорости реакции, в результате чего наступает момент, когда скорость теплоотвода через стенку становится выше скорости тепловыделения и температура по длине реак-

тора начинает падать. Таким образом, температурная кривая имеет экстремальный характер — в реакторе появляется так называемая «горячая точка», соответствующая максимальной температуре.

Кривые 3 характеризуют процесс, протекающий при умеренном охлаждении. Температура по длине реактора ниже, чем при слабом охлаждении, и также имеется максимум. Ввиду того что степень превращения при умеренном охлаждении невелика, скорость реакции в некоторый момент может стать выше, чем при слабом охлаждении. Это приводит к тому, что температура в реакторе оказывается выше по сравнению с кривой 2. При сильном охлаждении (кривые 4) скорость отвода теплоты значительно превышает скорость ее выделения — температура по длине реактора падает и может стать ниже исходной T_n . Степень превращения в подобных условиях очень невелика, т. е. такой режим неприменим для работы реактора.

6. ОТКЛОНЕНИЯ РЕАЛЬНЫХ РЕАКТОРОВ ОТ ИДЕАЛИЗИРОВАННЫХ

При расчете реальных аппаратов по приведенным уравнениям необходимо введение соответствующих поправок на степень неидеальности потока. Для получения информации о характере течения потока в реакторе необходимо проследить путь каждого элементарного объема при его движении через аппарат. Для этого следует установить распределение частиц по времени их пребывания в аппарате. Это осуществляется экспериментально искусственным нанесением возмущений, например введением в поток реагентов трассера (краска, радиоактивный изотоп, флуоресцирующее вещество и т. п.) и снятием так называемых кривых отклика, показывающих зависимость концентрации трассера на выходе из реактора от времени. Например, если было нанесено так называемое «импульсивное» возмущение — мгновенное введение трассера в поток, поступающий в реактор идеального вытеснения, через некоторое время τ_0 будет обнаружен мгновенный выход всего трассера и затем сразу же снижение его концентрации до нуля (рис. 44, а). Это объясняется тем, что в реакторе идеального вытеснения все частицы движутся параллельно друг другу с одинаковой скоростью, т. е. время пребывания их одинаково. Таким образом, индикатор движется по длине реактора неразрываемым тончайшим слоем и сигнал, получаемый на выходе в момент τ_0 , в точности совпадает с сигналом, введенным на входе в реактор при $\tau=0$. Если порцию индикатора, например краски, ввести в реактор идеального смешения (рис. 44, б), то она сразу же равномерно окрасит всю жидкость, находящуюся в реакторе, концентрация ее будет одинакова во всем объеме и соответствовать концентрации на выходе из реактора. Далее концентрация краски в реакторе и на выходе из него будет постепенно убывать, поскольку она выносится выходящим потоком.

Если характер потока в реакторе не отвечает ни идеальному вытеснению, ни полному смешению, примерный вид кривой отклика при импульсном возмущении представлен на рис. 44, в, из которого видно, что трассер на выходе появляется позднее, чем при идеальном смешении. При этом концентрация трассера сначала растет во времени, а затем после прохождения максимума падает. Структура потока в таком реакторе занимает некоторое промежуточное положение между структурами потоков в реакторах идеального вытеснения и полного смешения. Для описания процессов, протекающих в такого типа аппаратах, необходимо знать степень отклонения от идеальности.

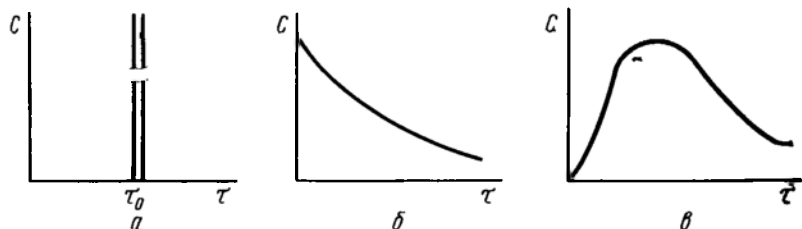


Рис. 44. Кривые отклика на импульсное возмущение в реакторах:
а — идеального вытеснения; б — полного смешения; в — произвольного режима

Для описания структуры потоков в аппаратах используют некоторую упрощенную модель, более или менее точно отражающую действительную физическую картину движения потоков; обычно используют диффузионную или ячеечную модели.

Диффузионная модель допускает, что для математического описания процесса принимается аналогия между перемешиванием и диффузией. В соответствии с этим отклонение распределения времени пребывания элементарных объемов потока в диффузионной модели от распределения при идеальном вытеснении является следствием продольного (осевого) и радикального перемешивания. Осевая диффузия происходит как по направлению, западающему с движением основной массы потока, так и в противоположную сторону (продольное перемешивание, обратное перемешивание), в результате чего возникают различия во времени пребывания частиц в реакторе (рис. 44).

Процесс диффузии в направлении оси потока H в большинстве случаев подчиняется закону Фика и потому модель описывается уравнением

$$\frac{\partial C_A}{\partial \tau} = -u \frac{\partial C_A}{\partial H} + D_a \frac{\partial^2 C_A}{\partial H^2} - u_A \cdot \quad (\text{III.111})$$

Уравнение (III.111) отличается от уравнения модели реактора идеального вытеснения (III.5) наличием члена $D_a (\partial^2 C_A / \partial H^2)$; учитывающего продольное перемешивание. Параметр D_a — коэф-

коэффициент продольного перемешивания, характеризует степень перемешивания потока по оси (высоте) реактора. Перемешивание под влиянием продольной диффузии снижает среднюю концентрацию реагентов в реакторе и, следовательно, движущую силу процесса. Однако перемешивание снижает диффузионные торможения и, таким образом, увеличивает константу скорости процесса [см. уравнения (II.52) — (II.56)] или коэффициент массо-передачи в гетерогенных процессах. Усиление перемешивания вызывает также переход от идеального адиабатического процесса (см. рис. 35) к изотермическому (рис. 36), что увеличивает константы скорости экзотермических процессов. Чтобы определить влияние перемешивания на общую скорость химического процесса, следует учитывать, во-первых, возрастание константы скорости и, во-вторых, уменьшение движущей силы процесса. Уравнение (III.111) представляет собой однопараметрическую диффузионную модель.

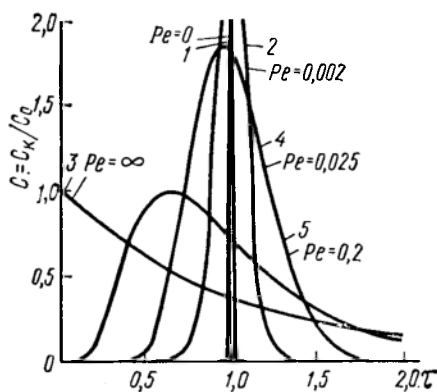


Рис. 45. Кривые отклика на импульсные возмущения при различной интенсивности перемешивания в проточном реакторе:

1 — режим практически идеального вытеснения; 2 — режим незначительного продольного перемешивания; 3 — режим промежуточного продольного перемешивания; 4 — режим интенсивного продольного перемешивания; 5 — режим полного смешения

Двухпараметрическая модель учитывает перемешивание потока не только в продольном, но и в радиальном направлении. Радиальная диффузия выравнивает профили скоростей концентрации реагентов, температур и сближает время пребывания отдельных частиц в реакторе. Радиальное перемешивание всегда полезно, но оно неразделимо связано с осевым. В дальнейшем будет рассматриваться только однопараметрическая диффузионная модель, т. е. радиальная диффузия не будет приниматься во внимание.

Параметром, характеризующим осевое смешение, является диффузионный критерий Пекле $Pe' = D_z / wH$. Критерий Пекле может изменяться от бесконечности для реактора идеального вытеснения до нуля для реактора полного смешения. Это подтверждают кривые отклика на импульсное возмущение, приведенные на рис. 45. Для реакций первого порядка отношение объема реактора с диффузионной моделью потока v_d к объему реактора идеально-го вытеснения v_v при одинаковых степенях превращения в обоих аппаратах может быть рассчитано по уравнению

$$\frac{v_d}{v_v} = 1 + k\tau \frac{D_z}{wH}, \quad (\text{III.112})$$

де $1 + k\tau(D_0/wH)$ — корректирующий фактор, учитывающий кинетику реакции при помощи константы скорости реакции k , гидродинамическую обстановку через коэффициент продольного перемешивания D_0 , скорость потока w и высоту реактора H . Уравнение III.112) справедливо лишь при небольших отклонениях от модели идеального вытеснения.

Ячеичная модель представляет реактор в виде ряда последовательно соединенных по ходу потока одинаковых по объему ячеек, в каждой из которых поток идеально перемешан. При этом отсутствует перемешивание между ячейками. Наиболее близко тому отвечает каскад реакторов с мешалками (см. с. 90). С увеличением числа ячеек n структура потока в реакторе все более отклоняется от идеального смешения. При $n = \infty$ достигается идеальное вытеснение. Таким образом, реактор, работающий в режиме вытеснения, может быть рассмотрен как бесконечная последовательность ячеек идеального смешения. Задаваясь числом ячеек, например, при расчете абсорбционных аппаратов, при помощи ЭВМ вычисляют число единиц переноса, приходящихся на одну ячейку, и отсюда определяют размеры аппарата. Если в реакторе число ячеек $n \geq 5$, то такой реактор с достаточной для промышленной практики точностью может быть рассчитан как реактор вытеснения.

Глава IV

ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ

ХИМИЧЕСКОЕ ПРОИЗВОДСТВО КАК СЛОЖНАЯ СИСТЕМА

До настоящей главы рассмотрены отдельные процессы и аппараты, в которых осуществляются химико-технологические превращения и показаны пути их интенсификации. Вместе с тем реальное химическое производство представляет собой совокупность большого числа взаимосвязанных технологических аппаратов, предназначенных для переработки сырья в продукты потребления и средства производства. Это сложный комплекс, в котором во многих случаях оптимальные параметры работы аппаратов не совпадают между собой. Так, например, процесс производства серной кислоты состоит из последовательных этапов, температурные, а также гидродинамические условия которых различны:

1. Обжиг колчедана проводится при температуре свыше 700°C в печах кипящего слоя (режим, близкий к полному смешению).

2. Очистка обжиговых газов осуществляется при температуре около 30°C в насадочных колоннах (режим, близкий к идеальному вытеснению) и в электрофильтрах.

3. Окисление диоксида серы в триоксид — при температуре $40\text{—}600^\circ\text{C}$ в контактных аппаратах, например полочных, которые можно рассматривать как ячеичную модель.

4. Абсорбция SO_3 водой — при температуре 50°C в насадочных колоннах.

Следовательно, оптимальное функционирование всего производства не может быть аддитивной функцией оптимальных условий работы каждого аппарата. Исходя из этого наряду с исследованием отдельных элементов технологического процесса необходимо изучение химико-технологической системы (ХТС) в целом.

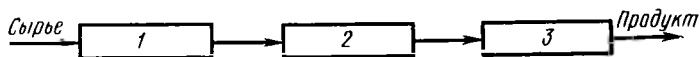


Рис. 46. Химико-технологическая система:

1 — стадия подготовки сырья к химическим превращениям; 2 — химические превращения; 3 — выделение и очистка продуктов

Химико-технологическая система представляет собой совокупность взаимосвязанных технологическими потоками и действующих как одно целое аппаратов, в которых осуществляется определенная последовательность технологических операций — подготовка сырья к химическим превращениям, химические превращения, выделение и очистка целевых продуктов (рис. 46).

Рассмотрению химического производства как сложной системы посвящены работы В. В. Кафарова, показывающие пути исследования и оптимизации ХТС. А именно принимается, что химическое предприятие можно представить в виде отдельных систем (подсистем), взаимодействие между которыми соответствует иерархической структуре, изображенной на рис. 47. Первая ступень иерархии — типовые технологические процессы: механические, гидромеханические, тепловые, диффузионные, химические. Вторая ступень — химико-технологические системы, соответствующие цехам или участкам. Третья ступень — сложные химико-технологические системы, отвечающие производствам целевых или промежуточных продуктов. Четвертая ступень — химическое предприятие в целом.

Каждая технологическая операция протекает в отдельных аппаратах, которые являются элементами ХТС. Для исследования

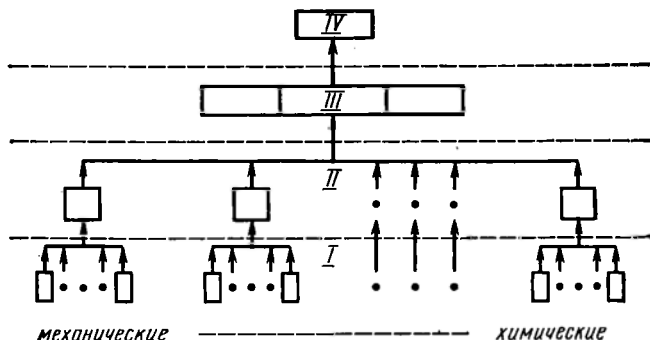


Рис. 47. Иерархическая структура ХТС

ТС характерно, что при этом не изучаются внутренние свойства структура элементов, а анализируются только такие свойства элементов, которые определяют его взаимосвязь с другими элементами ХТС и влияют на свойства системы в целом.

Состояние системы зависит от конструкционных параметров ТС и технологического режима.

Конструкционные параметры ХТС — геометрические характеристики элементов системы — объем, диаметр, высота и т. д. Параметры технологического режима ХТС — совокупность параметров внутри элемента, влияющих на скорость технологического процесса, выход и качество продукции. К ним относятся концентрации реагентов, температура, давление, активность катализатора, гидродинамика потока. От параметров ХТС зависит качество функционирования ХТС, которое определяют по показателям эффективности — количеству реализованной продукции, качеству продукции, эксплуатационным и капитальным затратам.

При этом следует отметить, что на показатели ХТС, несомненно, оказывают влияние показатели работы отдельных ее элементов, в которых одновременно протекают физические и химические процессы. Последовательное описание или изображение процессов соответствующих им аппаратов называется технологической схемой ХТС.

Технологические схемы ХТС принято делить на два основных типа: 1) с открытой цепью; 2) циклические (циркуляционные, круговые, замкнутые).

Схема с открытой цепью состоит из аппаратов, через которые все реагирующие компоненты или одна из взаимодействующих фаз проходит лишь один раз. Если степень превращения в одном аппарате невелика, то включают последовательно несколько типовых аппаратов, например батарею реакторов.

Примером процесса с открытой цепью по газовой фазе может служить технологическая схема отделения кислотной абсорбции окислов азота в производстве разбавленной азотной кислоты под атмосферным давлением, которая приведена на рис. 48*. Степень абсорбции оксидов азота в каждой башне относительно велика, но в шести последовательно соединенных башнях суммарная степень извлечения оксидов азота из газов достигает примерно 92%. Оставшиеся окислы азота поглощаются щелочью последующих башен (на рисунке не показано). Подобные схемы используются в производстве серной и соляной кислот, некоторых минеральных солей и многих органических продуктов.

По открытой схеме строят производства, которые включают обратимые и обратимые процессы, идущие с достаточно большим выходом продукта. Если же выход продукта в одном аппарате составляет 4—5% (синтезы спиртов) или до 20% (синтез аммиака) и реагирующая смесь содержит лишь незначительные

* В современных системах, работающих под давлением, абсорбция происходит в многополочных барботажных колоннах.

количества (обычно инертных) примесей, то целесообразно строить производство по циклической схеме.

Циклическая схема предусматривает многократное возвращение в один и тот же аппарат всех реагирующих масс или одной из фаз в гетерогенном процессе вплоть до достижения заданной степени превращения исходных веществ. Типичными примерами циклической схемы могут служить синтез аммиака

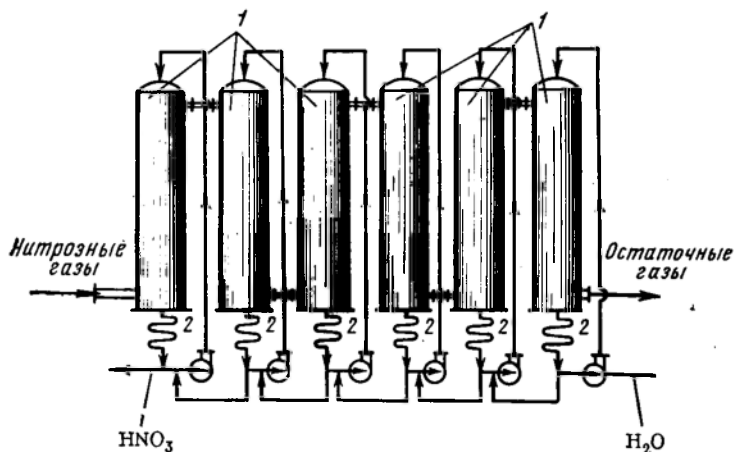


Рис. 48. Технологическая схема ХТС с открытой цепью — абсорбция нитрозных газов водой в производстве азотной кислоты:
1 — абсорбционные башни; 2 — кислотные холодильники

(рис. 49), синтеза спиртов, моторных топлив и др. Во всех таких производствах за один цикл в аппарате достигается небольшая степень превращения, но реагирующая смесь после выделения продукта многократно циркулирует через аппарат вплоть до практически полного превращения. К циркулирующей смеси непрерывно добавляется такое количество свежих исходных материалов, которое равно расходу их на получение продукта за один цикл с учетом потерь. Поскольку в процессе расходуются основные исходные компоненты, происходит накопление в циркулирующей газовой смеси балластных примесей, содержащихся в исходном сырье. Для удаления примесей из цикла выводят некоторую часть газовой смеси.

Циклические схемы приобретают особое экономическое и экологическое значение, так как в ряде производств их осуществление позволяет резко снизить количество вредных выбросов по сравнению со схемами с открытой цепью.

В гетерогенных процессах часто применяют комбинированные схемы, в которых одна из реагирующих фаз проходит последовательно ряд аппаратов и оставшаяся часть ее выбрасывается, а вторая фаза циркулирует через некоторые аппараты схемы. Так, например, при переработке коксового газа парогазовая смесь про-

одит последовательно через все аппараты по схеме с открытой петлей, а охлаждающие и абсорбционные растворы циркулируют в отдельных аппаратах. К циркулирующим растворам относятся адсорбционная вода, маточный раствор (серная кислота) в аппаратах улавливания аммиака из газа, поглотительное масло в аппаратах абсорбции-десорбции сырого бензола. По схеме с открытой петлей в отношении газовой фазы и циклической по жидкой фазе

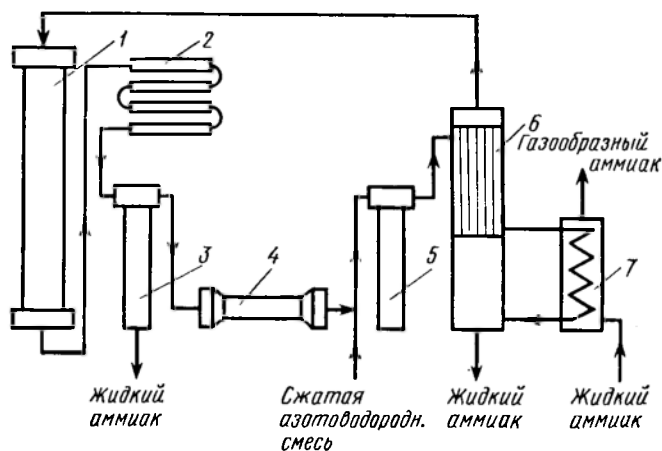


Рис. 49. Технологическая схема ХТС циклическая — синтез аммиака:

1 — колонна синтеза; 2 — водяной холодильник; 3 — сепаратор; 4 — циркуляционный компрессор; 5 — фильтр; 6 — конденсационная колонна; 7 — испаритель

работают системы очистки газовых смесей от сероводорода, диоксида серы, диоксида и оксида углерода. При крекинге в аппаратах с кипящим слоем катализатора или с движущимся катализатором парогазовая смесь протекает через аппарат один раз, а твердая фаза (катализатор) циркулирует через него многократно*.

С развитием химической технологии как науки автоматизации моделирования химических процессов началось более детальное изучение ХТС и изыскание оптимальных вариантов ее содержания функционирования. Для этого целесообразно иметь такую модель ХТС, которая отражала бы технологические связи между элементами, сущность химико-механического процесса и экономический процесс.

МОДЕЛИ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ СИСТЕМ (ХТС)

По определению В. В. Кафарова, существует два вида моделей ХТС — математическая и обобщенная.

* Различные технологические связи в технологических системах рассмотрены более подробно в разделе 4, гл. IV.

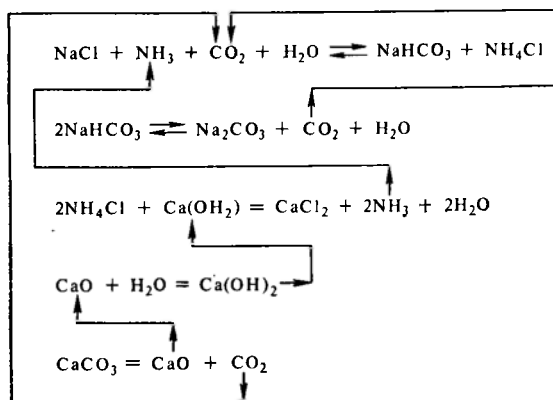
Математические модели — формализованное представление системы, позволяющее анализировать ее математическими методами, в том числе математическим моделированием. Эти модели дают математическое описание функционирования ХТС в виде формул, графиков. Математические модели делятся на символические и иконографические.

Символические математические модели в виде формул, уравнений, неравенств и т. д. передают взаимосвязь между элементами, параметрами и показателями эффективности функционирования системы. Таким образом, такая модель отражает состояние системы в формализованном виде.

Иконографические математические модели в графической форме отображают качественные свойства ХТС или количественные соотношения между параметрами ХТС. Они дают возможность качественного и частичного количественного установления связей между элементами ХТС.

Обобщенные модели — качественные модели. Они дают общее представление о функционировании ХТС, об элементах, об исходном сырье, промежуточных и конечных продуктах ХТС. Обобщенные модели бывают двух типов — операционно-описательные и иконографические.

Операционно-описательная обобщенная модель дает упрощенное представление о ХТС, т. е. словесные сведения о функционировании системы. Эти модели включают так называемую химическую схему процесса, в основу которой положены химические реакции, протекающие при переработке сырья. При этом рассматриваются не только основные, но и возможные побочные реакции, снижающие выход целевого продукта и селективность, обуславливающие образование отходов, увеличение расхода энергии на переработку сырья и т. д. Сравнение различных вариантов химических схем получения тех или иных продуктов позволяет выбрать наиболее экономически эффективные из них. Примером может служить химическая схема производства соды:



Операционно-описательная модель может включать спецификацию основного оборудования, сведения о сырье и выпускаемой продукции, параметрах процесса. Примерами подобной модели могут служить технологические регламенты и другая эксплуатационная и технологическая документация на предприятиях и в проектных организациях.

Иконографические обобщенные модели представляют ХТС в рафическом изображении. Такая модель позволяет получить наглядное представление о способе соединения отдельных элементов истемы. Это дается в виде схем: функциональной, технологической, структурной, операторной.

. СПОСОБЫ ИЗОБРАЖЕНИЯ СХЕМ ХТС

Функциональная схема ХТС показывает технологические связи между основными подсистемами, каждая из которых выполняет какую-либо технологическую операцию. На рис. 50 изображена функциональная схема производства соды, химическая хема которого показана выше. Подобная схема дает обобщенное редставление о функционировании системы в целом.

Технологическая схема ХТС показывает тип и способы соединения элементов, последовательность технологических пераций. Для этого в технологической схеме каждый элемент агрегат, аппарат) имеет общепринятое изображение, связи между ними (технологические связи) изображаются в виде стрелок.

В качестве примера на ис. 49 приведена технологическая схема синтеза ммиака.

На технологической хеме могут быть данные веществам, участвующих в процессе, и о параметрах процесса. Технологические схемы получают в результате научной разработки данного пособа производства. Их спользуют как при проектировании ХТС, так и ри эксплуатации производства. Следует отметить наглядность представления процессов с омощью технологических схем, однако они не огут дать исчерпывающего представления о производстве.

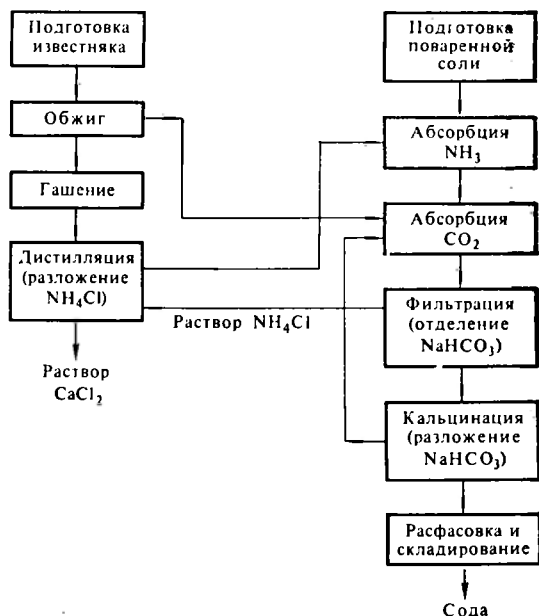


Рис. 50. Функциональная схема

Структурная схема ХТС включает элементы ХТС в виде блоков, имеющих входы и выходы (рис. 51). Она наглядно показывает технологические связи между блоками, указывающие направление движения материальных и энергетических потоков системы и может применяться как исходная при составлении математической модели ХТС.

Операторная схема ХТС построена таким образом, что каждый элемент ХТС представляет собой совокупность нескольких типов технологических операторов или отдельных типовых технологических операторов. Такая схема используется при моделировании ХТС.

Технологический оператор ХТС — это элемент ХТС, в котором происходит качественное или количественное преобразование физических параметров входных материальных и энергетических технологических потоков в физические параметры выходных материальных и энергетических потоков, которые являются результатом протекающих в нем химических или физических процессов. Это может быть, например, изменение температуры, плотности, вязкости или других параметров при осуществлении в данном элементе химической реакции, процессов массообмена, разделения, смешения, нагрева и т. д.

Типовым технологическим оператором можно считать каждый типовой химико-технологический процесс. Типовые технологические операторы подразделяются на основные и вспомогательные. К основным относятся технологические операторы (рис. 52, А) химического превращения, массообмена, разделения, смешения. Эти операторы обеспечивают целевое направление функционирования ХТС. Вспомогательные технологические операторы (рис. 52, Б) — нагрева или охлаждения, сжатия или расширения или изменения агрегатного состояния (конденсации, испарения, растворения и др.) оказывают влияние только на энергетические и фазовые состояния системы.

Операторная схема ХТС (рис. 53) не только показывает взаимо-

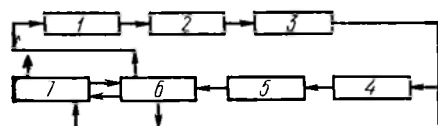


Рис. 51. Структурная схема синтеза аммиака:

1 — колонна синтеза аммиака; 2 — водяной конденсатор; 3 — сепаратор; 4 — циркуляционный компрессор; 5 — фильтр; б — конденсационная колонна; 7 — испаритель

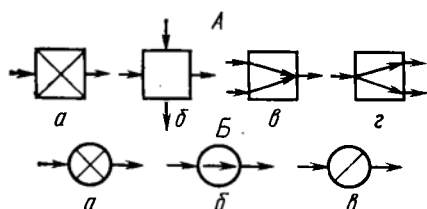


Рис. 52. Технологические операторы ХТС:

А — основные: а — химического превращения; б — массообмена; в — смешения; г — разделения. Б — вспомогательные: а — нагрева или охлаждения; б — сжатия или расширения; в — изменения агрегатного состояния вещества

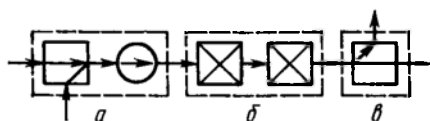


Рис. 53. Операторная схема:

а — стадия подготовки; б — стадия химических превращений; в — стадия разделения

вязь между отдельными элементами ХТС, но она дает сведения физико-химической сущности процессов, протекающих в системе. На рис. 53 дана схема с открытой цепью, пунктирными линиями казаны три стадии химико-технологического процесса — подготовки, химического превращения и разделения продуктов. Каждая стадия может включать несколько типовых технологических элементов.

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ СВЯЗИ

Рассмотрение схем ХТС показывает, что существует определенное взаимодействие между отдельными элементами (технологическими операторами) ХТС. Это взаимодействие обеспечивается наличием технологических связей между ними. Различают следующие технологические связи: последовательные, последователь-

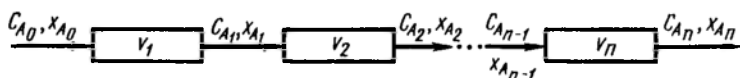


Рис. 54. Последовательное соединение реакторов

-обходные (байпас), параллельные, обратные (рециклы) и перекрестные.

Последовательная технологическая связь, т. е. простая схема с открытой цепью, характерна тем, что выходящий из элемента ХТС поток целиком поступает в следующий элемент, т. е. выходящий из данного элемента поток является входным для последующего элемента. При этом все технологические токи пребывают в элементе только один раз, т. е. не возвращаясь в него. Если степень превращения в одном аппарате невелика, то для увеличения ее на стадии химических превращений устанавливают последовательно реакторы (рис. 54), суммарный объем которых $v = v_1 + v_2 + \dots + v_n$, или секционируют аппараты горизонтальными полками (тарелками, решетками). В каждом из реакторов происходит увеличение степени превращения и соответственно растет суммарная степень превращения. Так, в первом реакторе (рис. 54) изменение степени превращения составит $\Delta x_A = x_{A1} - x_{A0}$, во втором $\Delta x_{A2} = x_{A2} - x_{A1}$ и т. д. Суммарная степень превращения будет:

$$\Delta x_{A_{\text{общ}}} = \Delta x_{A1} + \Delta x_{A2} + \Delta x_{A3} + \dots + \Delta x_{An}. \quad (\text{IV.1})$$

Пример, при одинаковой степени превращения на каждой ступени в каждом реакторе, ячейке, полке $x_A = 0,6$, обобщая степень превращения будет выражаться следующим образом:

№ ступеней	1	2	3	4	5
Увеличение	0,6	0,24	0,096	0,0384	0,0146
Суммарная	0,6	0,84	0,936	0,974	0,989

В зависимости от цены на сырье, себестоимость его переработки и с учетом охраны окружающей среды от вредных отходов определяется необходимое число ступеней реактора или же число последовательно установленных реакторов в батарее.

Если объемы каждого из установленных последовательно реакторов одинаковы, т. е. одинаково время пребывания реагентов в каждом из них, то число реакторов m в такой батарее при заданной производительности может быть рассчитано по уравнению

$$m = \tau V_c / v_c^*, \quad (IV.2)$$

где ζ — коэффициент запаса.

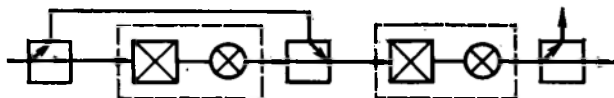


Рис. 55. Последовательно-обводная технологическая связь (байпас)

Последовательно-обводная технологическая связь (байпас) изображена на рис. 55, из которого следует, что операторы химического превращения соединены последовательно, т. е., например, имеется батарея реакторов или многополочный реактор. Сырье, поступившее на переработку, разделяется на два потока. Один поток последовательно проходит через все ступени батареи или реактора. Второй смешивается с продуктами, выходящими из первой ступени, и полученная смесь направляется в следующую ступень. Подобная связь используется, например, при проведении обратимых экзотермических реакций в адиабатических реакторах. В этих случаях введение холодного байпасного потока позволяет регулировать температуру процесса и тем самым обеспечивать его проведение в соответствии с оптимальным температурным режимом.

Параллельные технологические связи (рис. 56) применяются в тех случаях, когда ставится задача увеличения производительности и мощности ХТС без увеличения степени превращения и мощности отдельных реакторов. Использование многократной параллельной связи для этой цели, например, на стадии химического превращения приведено на рис. 57. В этом

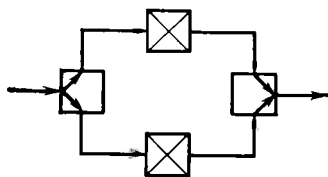


Рис. 56. Параллельная технологическая связь

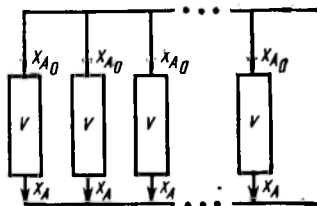


Рис. 57. Параллельное соединение реакторов

лучае поток реагентов разделяется на ряд параллельных потоков, каждый из которых поступает в соответствующий реактор. Потоки, выходящие из реакторов, объединяются затем в общий поток. Если объем отдельных реакторов одинаков, то время пребывания в них реагентов и соответствующие степени превращения равны между собой. Число реакторов может быть определено по уравнению (IV.2).

Параллельные технологические связи реализуются так же и тогда, когда на базе одного исходного сырья при его переработке в ХТС производят несколько целевых продуктов. Например, из природного газа в результате его переработки получают аммиак и диоксид углерода. Аммиак может быть использован для производства нитрата аммония (аммиачной селитры). Диоксид углерода совместно с аммиаком — для производства карбамида. В данном случае в ХТС имеется параллельная связь между производствами аммиачной селитры и карбамида.

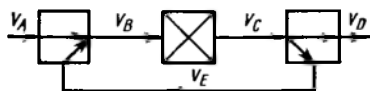


Рис. 58. Обратная технологическая связь (рецикл)

Обратная технологическая связь (циклическая схема, рецикл) (рис. 58) заключается в том, что имеется обратный технологический поток, который связывает выходной поток какого-либо последующего элемента ХТС со входом одного из предыдущих элементов. На изображенной на рис. 58 операторной схеме обратным потоком (рециклом) является поток V_E , который выходит из оператора разделения и направляется в оператор смешения. Потоки V_A , входящие в систему, V_D — выходящие из нее и, внутренние технологические потоки V_B и V_C , соединяющие между собой элементы системы и имеющие одинаковое направление с потоками V_A и V_D , образуют основной технологический поток системы.

ХТС может состоять, например, из нескольких последовательно расположенных агрегатов, и соответственно схема будет включать несколько операторов химического превращения. Непревращенное сырье и промежуточные продукты возвращаются в каждый из этих элементов после разделения продуктов реакции. Например, на рис. 59 имеется два элемента химического превращения (1 и 2). В первом из них протекает реакция превращения вещества A_1 в вещества A_2 и A_3 , т. е. $A_1 \rightarrow A_2 + A_3$. Во втором $A_2 \rightarrow A_4$. При этом вещества A_3 и A_4 являются целевыми, A_2 промежуточным продуктом. После первого элемента химического превращения реакционная смесь разделяется: A_3 выводится из системы как целевой продукт, A_2 идет на дальнейшую переработку во второй элемент химического превращения, а A_1 возвращается в первый элемент химического превращения. Образующаяся во втором элементе реакционная смесь разделяется: A_4 выводится как целевой продукт, A_2 рециркулирует во второй элемент, а содержащееся в смеси вещество A_1 (если оно не полностью выведе-

но при разделении после первой ступени) рециркулирует в первый элемент химического превращения. Такую ХТС, состоящую из нескольких элементов химического превращения с отводом целевых продуктов из первого и второго элементов, называют системой с сопряженным рециклом.

Наличие обводного потока (рецикла) обеспечивает многократное возвращение в один и тот же элемент системы потоков реагентов, что создает условия более полного превращения исходного сырья. Это особенно важно в том случае, когда в результате

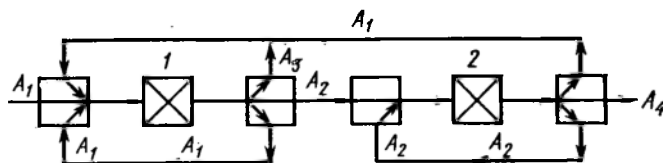


Рис. 59. Сопряженный рецикл

однократного химического взаимодействия получают малую степень превращения, что характерно для обратимых экзотермических реакций, проводимых при высоких температурах, например, синтез аммиака из элементов (см. ч. II, гл. III), синтез метанола (см. ч. II, гл. VI) и др.

Как было показано (см. ч. I, с. 49), при проведении сложных реакций различного порядка наличие рецикла (циркуляции) в некоторых случаях способствует увеличению селективности. Циркуляция дает возможность использования теплоты реакций для подогрева исходных продуктов. Подобная рекуперация энергии снижает расходы энергии на производство того или иного продукта. Указанные достоинства обратной технологической связи обусловили ее широкое применение в ХТС. Для характеристики обратных связей используют коэффициент отношения рециркуляции

$$R = V_E / V_B = V_E / V_C, \quad (IV.3)$$

а также коэффициент циркуляции

$$K_{\text{ц}} = V_B / V_A = V_C / V_D, \quad (IV.4)$$

где V_A , V_B , V_C , V_D , V_E — массовые расходы входного (A), внутренних (B, C), выходного (D) и обратного (E) технологических потоков (см. рис. 58). Коэффициенты отношения рециркуляции и циркуляции связаны между собой.

Перекрестная технологическая связь (рис. 60) осуществляется, главным образом с целью эффективного использования энергии в ХТС. Такого типа связи широко применяются для утилизации отходящих газов или продуктов реакции для нагрева поступающего сырья, например, при окислении SO_2 в SO_3

см. ч. II, гл. IV) синтеза аммиака (см. ч. II, гл. III), окисления аммиака (см. ч. II, гл. III) и др. Подобная рекуперация энергии приводит к значительной экономии энергетических ресурсов и удешевлению получаемых продуктов (см. ч. II, гл. II).

Выше были приведены типы технологических связей. Следует отметить, что в ХТС возможно комбинирование типовых связей, использование в одной и той же ХТС различных связей, дополняющих друг друга, что непосредственно связано с увеличением эффективности ХТС в целом.

Таким образом, в ХТС имеется некоторое число последовательных, параллельных, последовательно-обводных (байпасных), братных и перекрестных связей между элементами ХТС. При этом наличие обратных связей приводит к образованию в ХТС замкнутых контуров. С этой точки зрения ХТС подразделяются на разомкнутые и замкнутые.

Разомкнутые ХТС, т.е. системы с открытой цепью, описанные выше, могут включать комбинации последовательных, параллельных и байпасных технологических связей между элементами системы. В такой связи основные технологические потоки проходят только один раз через главные элементы системы.

Замкнутые ХТС, циклические системы (см. ч. I, с. 123) содержат, по крайней мере, одну обратную технологическую связь по потокам массы или энергии, которая образует замкнутый контур, состоящий из отдельных элементов системы. При этом следует отметить, что в ХТС может быть включен не один, а несколько подобных замкнутых контуров.

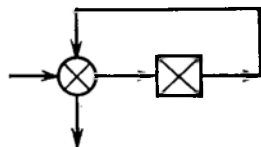


Рис. 60. Перекрестная технологическая связь

ЭНЕРГОТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ СХЕМЫ

Основное направление развития химической, нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности связано с созданием систем большой единичной мощности, сочетающих максимальное использование сырья и энергии, соответственно называемых энерготехнологическими. Отличительной особенностью энерготехнологических систем является строгая сбалансированность производства и потребления энергетического пара, основанная на гилизации вторичных энергетических ресурсов, в частности теплоты экзотермических реакций. Например, при производстве серной кислоты суммарное количество энергии, выделяющееся, главным образом в виде тепловой, составляет в зависимости от вида используемого сырья от 5000 до 8000 МДж на 1 т кислоты. Для современного комплекса производительностью 5000 т кислоты в сутки мощность его теплового потока достигает 480 тыс. киловатт (мощность средней ГЭС). Использование только 5% мощности выходящего теплового потока позволяет полностью компенсиро-

вать затраты энергии на производство кислоты. Остальная энергия должна использоваться для получения высокопотенциального пара или трансформироваться в электроэнергию непосредственно в системе.

В качестве примера на рис. 61 представлена схема современной энерготехнологической системы производства серной кислоты. Воздух после фильтрации и осушки в аппаратах 14 и 13 сжимается до давления 0,5 МПа в компрессоре 3 и поступает в серосжигающую установку 4. Сернистый газ, содержащий до 12% диоксида

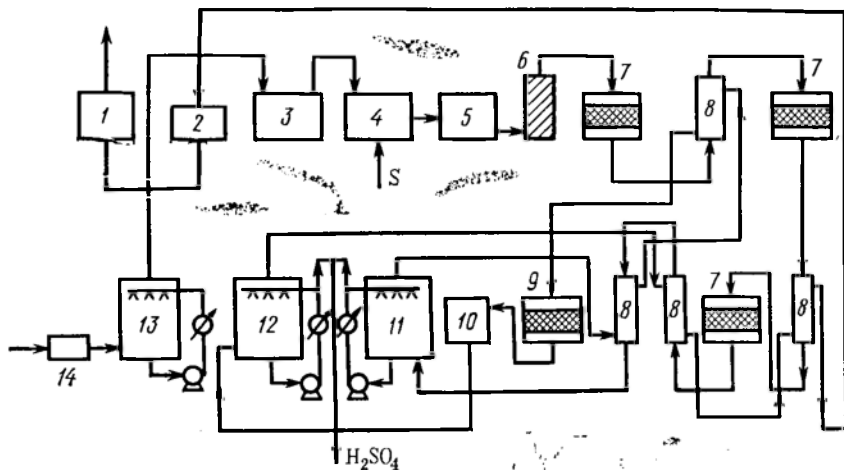


Рис. 61. Схема энерготехнологической системы производства серной кислоты: 1, 10 — экономайзеры; 2 — газовая турбина; 3 — компрессор; 4 — серосжигающая установка; 5 — котел-утилизатор; 6 — газовый фильтр; 7, 9 — контактные аппараты; 8 — теплообменник; 11, 12 — абсорберы; 13 — сушильная башня; 14 — воздушный фильтр

серы с температурой около 1470 К, подается в котел-утилизатор 5, вырабатывающий пар с давлением 4 МПа и температурой 710 К. Выход пара составляет 750—1000 кг на 1 т кислоты. Пар используется для выработки электроэнергии в ТЭЦ и может обеспечить работу паровых турбин для привода компрессора и питательных насосов. Очищенный в фильтре 6 газ последовательно проходит через три контактных аппарата 7 с теплообменниками 8, составляющими первую ступень контактирования. Степень окисления диоксида серы после этой ступени составляет 95%. После промежуточной абсорбции, проводимой в аппарате 11, газовая смесь нагревается в теплообменниках и подается на вторую ступень контактирования в реактор 9 и далее через экономайзер 10 поступает в абсорбер 12. Общая степень окисления диоксида серы достигает 99,85%.

Система полностью независима от внешнего источника электроэнергии. Для привода газовой турбины используется энергия горячих отходящих газов, которые обеспечивают $\frac{2}{3}$ требуемой

мощности. Остальная энергия поступает в виде электрической, для выработки которой может использоваться перегретый пар. Питательная вода для котла-утилизатора нагревается в экономайзерах 1 и 10, используя тепловую энергию газовой смеси, выходящей из второй ступени контактирования и из газовой турбины. При полностью автономной работе системы вырабатывается дополнительно около 700 кг пара на 1 т серной кислоты. При этом стоимость получаемой электроэнергии и пара может превышать затраты на переработку исходного сырья.

Методология системного анализа, применяемая для рассмотрения химико-технологического процесса как сложной системы ХТС, дает возможность составления ее математической модели. Использование такой модели позволяет оптимизировать при проектировании и эксплуатации химических производств не только отдельные стадии, но и весь процесс в целом.

Глава V

ГОМОГЕННЫЕ ПРОЦЕССЫ И РЕАКТОРЫ

1. ХАРАКТЕРИСТИКА ГОМОГЕННЫХ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

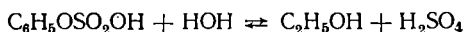
Гомогенные процессы, т. е. процессы, протекающие в однородной среде (жидкие или газообразные смеси, не имеющие поверхностей раздела, отделяющих части систем друг от друга), сравнительно редко встречаются в промышленности. Чисто гомогенную систему получить трудно. Любое вещество содержит следы различных примесей, находящихся в другой фазе. Например, 1 мл дистиллированной воды имеет от 20 000 до 30 000 частиц пыли.

Для многих промышленных процессов (окисление, горение и др.) воздух считается гомогенной средой, а для процесса окисления аммиака на платиновом катализаторе тот же воздух из-за наличия в нем пылинок, капелек влаги и т. п. является гетерогенной средой. Исходное сырье, используемое в промышленности, всегда имеет примеси. При этом природные примеси часто влияют на ход процесса как катализаторы и ингибиторы. Поэтому лишь условно можно принять за гомогенные те производственные процессы, которые протекают в газовой или жидкой фазе. Граница между гомогенными и гетерогенными системами проходит по коллоидам и тонким аэрозолям, которые называются микрогетерогенными системами. И хотя нельзя найти резкого разграничения между гетерогенными взвесями и коллоидными растворами, с одной стороны, и между коллоидными и истинными растворами — с другой, все же условно это разделение можно провести по величине частиц дисперсной фазы. Так, грубодисперсные системы (суспензии, эмульсии), которые можно отнести к гетерогенным, имеют

частицы диаметром выше 0,1 мкм; у коллоидных систем размер частиц колеблется от 1 до 0,1 мкм. А истинные растворы (молекулярно- и монодисперсные системы), к которым относятся растворы солей, кислот, оснований и т. п., содержат частицы меньше 1 мкм.

Уменьшение размеров коллоидных частиц до молекул приближает микрогетерогенные коллоидные растворы с максимально развитой поверхностью к истинным, т. е. их можно считать гомогенной системой, тогда как суспензии (например, глина, взмученная в воде, известковое молоко и др.) и эмульсии (например, мельчайшие капли масла в воде) относятся уже к гетерогенным системам. В гомогенных системах реакции, как правило, проходят гораздо быстрее, чем в гетерогенных. Даже при тщательном перемешивании двух несмешивающихся жидкостей число столкновений молекул взаимодействующих веществ несравнимо меньше, чем в гомогенных системах. Осуществление и управление гомогенными процессами значительно облегчается. Поэтому многие промышленные процессы включают в качестве этапа гомогенный химический процесс (реакцию) в газовой или жидкой фазе. За последние годы созданы новые технологические процессы с высокоэффективными гомогенными катализаторами, которые обеспечивают сильное ускорение химических реакций.

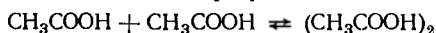
Для гомогенизации системы в промышленности нередко используют поглощение газов или конденсацию паров, растворение или плавление твердых материалов и получают таким образом жидкую среду, в которой быстро протекают реакции. Иногда применяют испарение жидкостей или выделение из них в газовую фазу нужных компонентов и проводят реакции в газовой фазе. Так, в башенном методе получения серной кислоты после поглощения оксидов азота гомогенно идет образование нитрозилсерной кислоты. В этом же способе используется и газовая реакция окисления диоксида серы в триоксид при каталитическом действии газообразных оксидов азота. При сернокислотной гидратации этилена процесс начинается с физической абсорбции этилена серной кислотой, а затем гомогенно в жидкой фазе осуществляется образование этилсерной кислоты и ее последующий гидролиз:



Так проводятся многие реакции синтеза (ассоциация, полимеризация, обмен, присоединение, замещение), разложения (деполимеризация, крекинг) и некоторые другие. Целесообразно дать краткую характеристику некоторых из перечисленных реакций.

Ассоциацией называется соединение некоторого числа одинаковых молекул в более крупные частицы. Ассоциация молекул происходит как в индивидуальных веществах в жидком и газообразном состоянии, так и в растворах. например, газообразный диоксид азота в определенных условиях дает димер: $\text{NO}_2 + \text{NO}_2 = \text{N}_2\text{O}_4$, что и используется при прямом синтезе концентрированной

изотной кислоты. При этом процесс лишь начинается как гомогенный, а затем переходит в гетерогенный. Ассоциация уксусной кислоты



идет в газообразном состоянии, а бензойной кислоты

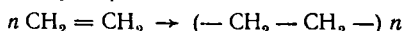


в растворе.

Уменьшение температуры и рост давления и концентрации увеличивают степень ассоциации и, наоборот, при повышении температуры и снижении давления и концентрации полученный комплекс диссоциирует, т. е. процесс является обратимым.

Полимеризацией называют процесс соединения большого числа молекул мономера в одну большую молекулу (макромолекулу) того же состава.

Полимеризация непредельных углеводородов идет с выделением теплоты (экзотермический процесс) и уменьшением общего числа молекул в системе, т. е. уменьшением объема, например:



Поэтому повышение давления и понижение температуры способствует ходу процесса.

При деполимеризации происходит отщепление мономерных звеньев от цепи макромолекулы.

Крекинг — метод деструктивной переработки, являющийся частным случаем пиролиза для жидкостей и газов.

Пиролиз — это термическая переработка горючих материалов при 400—500°C без доступа воздуха (сухая перегонка). При пиролизе в результате воздействия высокой температуры органические вещества расщепляются с образованием свободных радикалов, предельных и непредельных углеводородов меньшей молекулярной массы, чем исходные; образовавшиеся молекулы и радикалы вступают в реакции изомеризации, конденсации, полимеризации и пр. На результаты пиролиза влияют температура, давление и продолжительность нагревания. Процессы пиролиза имеют огромное значение в народном хозяйстве.

Крекинг углеводородов, полимеризация и ряд других реакций протекают по цепному механизму. Зарождение цепи, т. е. появление радикалов, происходит вследствие иницирующего действия некоторых высокоактивных веществ или света, радиационных излучений, высокой температуры и т. п. Развитие цепи протекает самопроизвольно, так как образовавшиеся свободные радикалы или атомы взаимодействуют с молекулами, в результате чего получаются продукты реакции и новые радикалы или свободные атомы. Скорость простой цепной реакции выражается формулой

$$u_{\text{ц}} = n\nu, \quad (\text{V.1})$$

где n — число образовавшихся свободных радикалов; ν — число звеньев цепи, т. е. длина ее.

Если горение, а тем более детонация являются примерами быстрых цепных разветвленных реакций, то окисление углеводородов осуществляется обычно по типу медленных разветвленных реакций.

Цепные реакции затухают из-за обрыва цепи, т. е. вследствие насыщения свободных валентностей радикалов при столкновении их между собой, с молекулами примесей, со стенками аппарата, а также со специально вводимыми веществами, которые называют регуляторами или ограничителями роста цепи.

Гомогенные процессы в газовой фазе широко используют в технологии органических веществ и горении газообразного (парообразного) топлива. Для осуществления этих процессов органическое вещество испаряется и затем его пары обрабатываются тем или иным газообразным компонентом: хлором, диоксидом серы, кислородом (воздухом), оксидами азота и т. п.

Хлорирование углеводородов или их производных осуществляется для получения органических растворителей, ядохимикатов и разнообразных продуктов органического синтеза. В зависимости от применяемых средств инициирования различают следующие методы хлорирования: термическое, фотохимическое и каталитическое. Первые два метода — гомогенные.

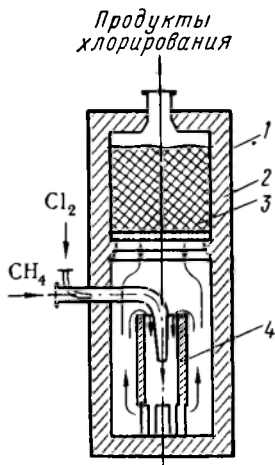


Рис. 62. Аппарат для хлорирования метана:

1 — стальной кожух; 2 — шамотная футеровка; 3 — насадка (фарфоровые кольца); 4 — внутренний керамический цилиндр

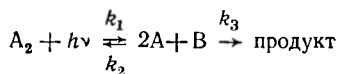
При термическом хлорировании, изменяя условия процесса: соотношение исходных веществ, режим хлорирования, можно направить реакцию в сторону преимущественного образования того или иного хлорпроизводного. Так, хлористые метил и метилен получают при большом избытке метана [$\text{CH}_4 : \text{Cl}_2 = (3-8) : 1$] при $400-450^\circ\text{C}$. Большой избыток метана в реакционной смеси одновременно позволяет отводить теплоту из зоны реакции. Хлорирование осуществляют в специальном реакторе камерного типа (рис. 62), стальной корпус которого футерован шамотным кирпичом. В верхней части имеется насадка в виде фарфоровых колец. После предвари-

тельного разогрева аппарата сжиганием горючего газа (смесь метана с воздухом), в результате чего футеровка и насадка аккумулируют теплоту, по керамической трубе, конец которой опущен во внутренний керамический цилиндр, подается исходная газовая смесь, которая также заранее подогревается до $120-250^\circ\text{C}$. Продукты реакции отводятся из верхней части аппарата и направляются на разделение.

В промышленности применяют и двухстадийный процесс. Сперва термическим хлорированием метана в газовой фазе получают CH_3Cl и CH_2Cl_2 и затем фотохимическим жидкофазным хлорированием доводят процесс до образования CHCl_3 и CCl_4 .

Фотохимическое хлорирование углеводородов осуществляется по цепному механизму с большой скоростью при невысоких температурах в жидкой или паровой фазе, и направление этой реакции часто бывает иное, чем при термическом хлорировании.

При облучении световым источником мощностью N в течение времени τ слоя вещества толщиной l протекает реакция

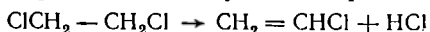


При этом затраты энергии W на облучение (в расчете на единицу продукта) рассчитывают по уравнению

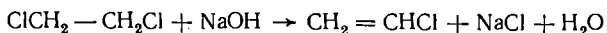
$$W = \frac{N\tau}{I[B_H] x^3_{\text{кв}}}, \quad (V.2)$$

где $[B_H]$ — начальная концентрация вещества B ; x — степень преобразования B к моменту времени τ ; $\beta_{\text{кв}}$ — квантовый выход.

Сульфохлорирование, т. е. одновременное действие диоксида серы и хлора на предельные углеводороды ($RH + SO_2 + Cl_2 \rightarrow R-SO_2Cl + HCl$), используется для производства моющих средств. Это типичная цепная реакция, которую действием ультрафиолетового излучения удается селективно направить в сторону образования сульфохлорида. Для производства одного из важнейших мономеров — хлористого винила из дихлорэтана применяется гидрохлорирование путем пиролиза в газовой фазе



или щелочью в жидкой фазе



Гермический пиролиз дихлорэтана проводят при 480—500°C в реакторе, состоящем из двух вставленных друг в друга труб. Во внутренней трубе установлены горелки, а пары дихлорэтана движутся по кольцевому пространству между трубами. Процесс может быть также осуществлен в реакторе типа трубчатого теплообменника.

Гомогенно (в жидкой или паровой фазе) осуществляются и процессы нитрования. При парофазном нитровании исходные реагенты можно смешивать в любых соотношениях и процесс ведется при высоких температурах (400—420°C). При этом возрастает скорость реакции, более полно используется азотная кислота или оксиды азота и резко снижается выход полинитросоединений. Во избежание образования взрывчатых смесей углеводород подается в нитратор с большим молярным избытком (3:1) по отношению к парам азотной кислоты или оксидам азота. Степень конверсии зависит также от времени пребывания смеси в зоне реакции, от температуры и давления.

Пиролиз природных газов, нефтепродуктов, каменноугольной смолы чаще всего объясняется радикально-цепным механизмом. Первая стадия разложения углеводорода в гомогенной среде (термический крекинг, электрокрекинг и т. п.) происходит в энергетически* наиболее слабом месте у центра молекулы с образованием двух свободных радикалов: $\dot{C}H_3$, $\dot{C}_2H_5$ и др. Более тяжелые радикалы: пропил $\dot{C}_3H_7$ или бутил $\dot{C}_4H_9$ — очень неустойчивы и сразу

* Энергия разрыва связей $C-C$ уменьшается к центру молекулы. Так, для разрыва связи C_1-C_2 требуется 300 000 Дж/моль; C_2-C_3 — 267 500, а для C_3-C_4 — 263 300 Дж/моль.

распадаются с образованием более устойчивых $\dot{\text{C}}\text{H}_3$ или $\dot{\text{C}}_2\text{H}_5$, $\dot{\text{H}}$ и молекулы непредельного углеводорода. Данные радикалы встречаются с исходными молекулами и продолжают цепь, «вырывая» $\dot{\text{H}}$ и образуя новые радикалы. Реакции при пиролизе обычно являются необратимыми; конечные результаты процесса определяются соотношением скоростей отдельных реакций. Пиролиз углеводородов можно приближенно рассматривать как гомогенную некаталитическую мономолекулярную реакцию первого порядка,

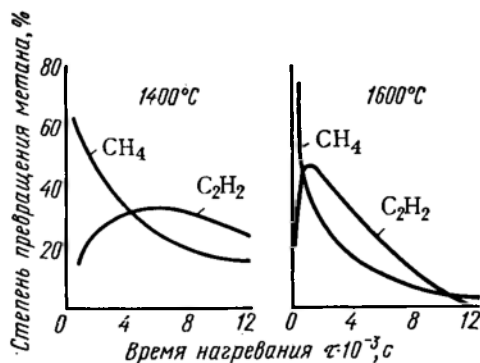
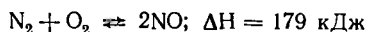


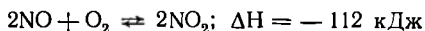
Рис. 63. Зависимость степени превращения метана в ацетилен от времени нагрева

идущую в газовой фазе. Изменяя температурный режим процесса и длительность пребывания продуктов распада в зоне реакции, можно достигнуть различных соотношений между конечными продуктами (рис. 63).

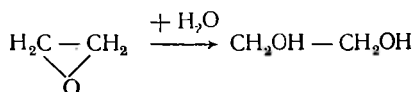
В газовой фазе осуществляют получение оксида азота в условиях низкотемпературной (порядка $10\,000^\circ\text{C}$) плазмы или в пламени электрической дуги:



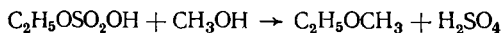
Вторая стадия производства азотной кислоты — окисление NO до NO_2 тоже идет в газовой фазе по суммарному уравнению реакции



Гомогенные процессы в жидкой фазе характеризуются большей интенсивностью, чем в газовой. Из большого числа процессов, идущих в жидкой фазе, можно отнести к гомогенным процессы нейтрализации водного раствора кислоты водным раствором щелочи в технологии минеральных солей в начальный период их взаимодействия до образования твердой соли. Например, получение сульфата аммония при взаимодействии аммиачной воды и серной кислоты. По такому же принципу протекают и некоторые обменные реакции в растворах ($\text{KCl} + \text{NaNO}_3 \rightleftharpoons \text{NaCl} + \text{KNO}_3$), образование сложных эфиров, процессы гидролиза этилсерной кислоты, изопропилсульфата, хлорпентанов, хлористого алкила и др. В жидкой фазе проводится щелочное плавление бензолсульфокислоты с образованием фенола, производства этиленгликоля гидратацией окиси этилена:



В жидкой фазе получают простые и смешанные эфиры из спиртов; так, например, этилсульфат взаимодействует с другим спиртом:



В гомогенной среде протекают и такие важные процессы, как получение адипиновой кислоты ($3\text{C}_6\text{H}_{11}\text{OH} + 8\text{HNO}_3 \rightleftharpoons 3\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_4 + 7\text{H}_2\text{O} + 8\text{NO}$), синтез метилового эфира метакриловой кислоты из ацетонциангидрина и метилового спирта в присутствии серной кислоты. Полимеризацией образовавшегося эфира затем получают органическое стекло. Такие эфиры целлюлозы, как этилцеллюлоза и триацетатцеллюлоза, получают на некоторых заводах по гомогенному методу. Жидкофазная полимеризация в растворах применяется в производстве лаков и некоторых смол. Скорость роста цепи u выражается уравнением

$$u = \sum_{i=1}^n k_i [\dot{\text{R}}_i] [\text{M}], \quad (\text{V.3})$$

где k_i — константа скорости присоединения мономера к радикалу при степени полимеризации $n=i$; $[\dot{\text{R}}_i]$ — концентрация радикалов степени полимеризации i ; $[\text{M}]$ — концентрация мономера.

При образовании полимеров большой молекулярной массы можно принять (при $n \geq 4$), что k не зависит от степени полимеризации радикала. Тогда

$$u = k [\dot{\text{R}}] [\text{M}], \quad (\text{V.4})$$

где $[\dot{\text{R}}]$ — концентрация всех растущих радикалов.

В жидкой фазе осуществляются сернокислотная гидратация этилена (реактор колонного типа), получение этиленгликоля, винилстеарата $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOC}_2\text{H}_5]$, персульфата калия $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, полимеризация винилацетата.

2. ОСНОВНЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ГОМОГЕННЫХ ПРОЦЕССОВ

Рассмотрим закономерности химической технологии применительно к гомогенным процессам, т. е. влияние концентраций реагирующих веществ, температуры, давления и перемешивания на скорость процессов в газовой и жидких средах. Гомогенные процессы, как правило, идут в кинетической области, т. е. общая скорость процесса определяется скоростью химической реакции, поэтому закономерности, установленные для реакций, применимы и к процессам, идущим в газовой или жидкой среде.

С точки зрения кинетики химические реакции можно классифицировать по молекулярности, т. е. по числу молекул, одновременно участвующих в элементарном акте химического превращения, и по порядку реакции. Порядок реакции равен сумме показателей степеней при концентрациях реагирующих веществ в кинетическом

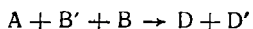
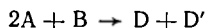
уравнении реакции. Чаще всего порядок реакции не совпадает с ее молекулярностью, так как суммарное стехиометрическое уравнение реакции, как правило, не может показать действительный механизм реакции, которая обычно протекает через ряд последовательных стадий. По молекулярности реакции подразделяются на моно-, би- и тримолекулярные и по порядку — первого, второго, третьего и дробного порядка.

Влияние концентраций реагирующих веществ определяется законом действующих масс, который является основным законом химической кинетики.

1. К одномолекулярным (мономолекулярным) относятся: а) реакции внутримолекулярных перегруппировок: $A \rightarrow D$, например изомеризация, инверсия, и б) реакции разложения: $A \rightarrow D + D'$.

2. Двухмолекулярные (бимолекулярные), в которых элементарный акт осуществляется в результате встречи двух одноименных ($2A$) или разноименных молекул ($A + B$) исходных веществ.

3. Трехмолекулярные, где встречаются и вступают в химическое взаимодействие три молекулы, могут быть реакции присоединения, обменного типа (например, изотопный обмен) и реакции рекомбинации:



Столкновение трех молекул бывает очень редко, особенно в газовой фазе. Каждому из перечисленных выше типов реакций соответствует свое кинетическое уравнение, связывающее концентрации реагентов со временем. Порядок реакции совпадает с ее молекулярностью только для простых реакций, протекающих в соответствии с уравнением реакций в одном направлении и содержащих один химический этап. Зависимость скорости химической реакции от температуры сильно изменяется и при возрастании порядка реакции.

С ростом концентрации исходных веществ скорость реакции до достижения равновесного выхода увеличивается тем сильнее, чем выше порядок реакции. Рассмотрим некоторые кинетические уравнения для периодических процессов и процессов в аппаратах идеального вытеснения. Скорость необратимой реакции первого порядка пропорциональна текущей концентрации реагирующего вещества. Если обозначить через a , b , b' начальные концентрации соответствующих веществ A , B , B' ; через x_1 — уменьшение концентраций исходных веществ за промежуток времени τ от начала реакции и k — константу скорости реакции, то скорость реакции первого порядка

$$u = -dx_1/d\tau = k_1(a - x_1), \quad (V.5)$$

ткуда после интегрирования

$$k_1 = \frac{2,3}{\tau} \lg \frac{a}{a - x_1} \quad (\text{V.6})$$

Более удобно для технологических расчетов выражать скорость реакции через степень превращения основного исходного вещества см. гл. II):

$$u = dx/d\tau = k(1 - x), \quad (\text{V.7})$$

$$k = \frac{2,3}{\tau} \lg \frac{1}{1 - x} \quad (\text{V.8})$$

Константа скорости реакции при постоянной температуре для каждой данной реакции является величиной, не зависимой от начальной концентрации исходного вещества. Как следует из уравнений (V.7) и (V.8), размерность константы скорости зависит только от принятых единиц времени. Так, если время измеряется секундах, то размерность k будет с^{-1} . Численно k отличается от 1, но влияние параметров технологического режима на k_1 и k одинаково, например, влияние температуры определяется уравнением Аррениуса (II.92). В качестве примера такой реакции (омолекулярная реакция первого порядка) можно привести разложение паров простых эфиров:



Реакция изомеризации ($\text{D} \rightarrow \text{A}$) сложных молекул в газах и растворах, а также часть бимолекулярных реакций в растворах гидролиз, кето-енольная таутомерия и т. п.) являются реакциями первого порядка. Крекинг индивидуальных углеводородов и нефтяных фракций удовлетворительно описывается уравнением реакций первого порядка ($\text{D} \rightarrow \text{A} + \text{B}$). Скорость многих сложных каталитических процессов, в которых лимитирует один этап (например, разложение активного комплекса с образованием продукта), также описывается уравнениями первого порядка, хотя по количеству молей стехиометрического уравнения их следует отнести к би- или трехмолекулярным реакциям.

Скорость реакций второго порядка

ткуда

$$u = dx_1/d\tau = k_1(a - x_1)(b - x_1), \quad (\text{V.9})$$

$$k = \frac{2,3}{\tau(a - b)} \lg \frac{a(b - x_1)}{b(a - x_1)} \quad (\text{V.10})$$

Если начальные концентрации реагирующих веществ равны между собой, т. е. $a = b$ (исходные вещества взяты в эквимолекулярных количествах), то уравнения (V.9) и (V.10) будут иметь следующий вид:

$$u = dx_1/d\tau = k_1(a - x_1)^2 \quad (\text{V.11})$$

соответственно

$$k_1 = \frac{1}{\tau} \frac{x_1}{a(a - x_1)} \quad (\text{V.12})$$

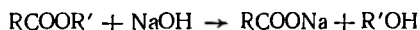
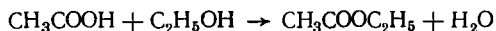
Выражая скорость процесса через степень превращения, имеем

$$u = dx/d\tau = k(1-x)^2 \quad (\text{V.13})$$

и

$$k = \frac{1}{\tau} \frac{1}{1-x}. \quad (\text{V.14})$$

По типу реакций второго порядка происходит взаимодействие простых молекул в газовой среде: $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6$, получение и омыление сложных эфиров в растворах (бимолекулярные реакции второго порядка):

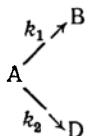


По типу реакций второго порядка идут реакции окисления формальдегида пероксидом водорода, взаимодействие брома с жирными кислотами, превращение ароматических аминов в диазосоединения и др.

Реакции третьего порядка вследствие низкой скорости их имеют малое практическое значение.

Рассматривая уравнения скорости гомогенных процессов, можно указать и те общие приемы, которые способствуют интенсификации процессов, идущих в жидкой и газовой средах. Из уравнений (V.7) — (V.14) видно, что скорость реакции максимально зависит от концентраций тех реагирующих веществ, которые входят в наибольшем количестве в уравнение реакции. При этом скорость многомолекулярных реакций с повышением концентраций будет возрастать быстрее, чем скорость реакций более низших порядков. Поэтому при концентрировании, обогащении сырья необходимо учитывать порядок реакции. Например, повышение концентрации исходных веществ в два раза позволяет повысить скорость реакции второго порядка в 4 раза.

На практике чаще всего встречаются сложные реакции (обратимые, параллельные и последовательные), кинетика которых основана на независимости протекания и одновременного подчинения закону действующих масс. В результате изменение системы складывается из суммы изменений, внесенных каждой из этих независимых реакций, общий порядок реакции нередко оказывается дробным. В качестве примера рассмотрим параллельные реакции:



Тогда скорость превращения

$$u_A = - \frac{dC_A}{d\tau} = k_1 C_A + k_2 C_A = (k_1 + k_2) C_A. \quad (\text{V.15})$$

скорость образования продуктов В и D

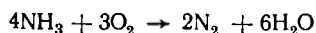
$$u_B = dC_B / d\tau = k_1 C_A, \quad (V.16)$$

$$u_D = dC_D / d\tau = k_2 C_A. \quad (V.17)$$

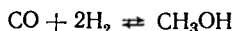
на основе последних двух уравнений можно записать:

$$u_B / u_D = dC_B / dC_D = k_1 / k_2. \quad (V.18)$$

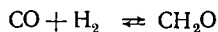
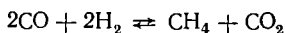
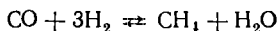
Примеров параллельных реакций в химической технологии очень много. Так, при окислении аммиака, в зависимости от применяемого катализатора и параметров, процесс может протекать по следующим параллельным реакциям:



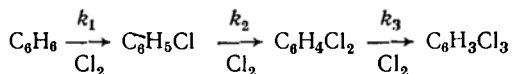
При синтезе метилового спирта кроме основной реакции



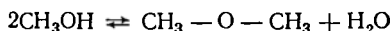
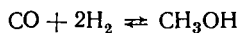
могут идти следующие параллельные реакции:



Рассмотрим последовательные реакции, т. е. когда образовавшийся первичный (промежуточный) продукт в результате дальнейших реакций образует новый конечный продукт. Так протекают некоторые реакции органического синтеза, в том числе замещения (хлорирование, нитрование, сульфирование) и окисления углеводородов. Например, хлорирование бензола идет по такой упрощенной схеме:



При синтезе метилового спирта последовательно образуются метанол и диметиловый эфир:



Для повышения концентраций реагентов в гомогенных системах применяются следующие методы:

а) для газов: выделение из газовой смеси в более концентрированном виде, сжатие или сжижение и, наконец, растворение газов для проведения реакции в растворе:

б) для жидкостей: выпаривание, вымораживание, что позволяет получить раствор, более насыщенный реагентами, или же до-

полнительный ввод реагентов в раствор (особенно при циркуляции слабых растворов).

Повышение температуры увеличивает скорость реакции вследствие возрастания константы скорости согласно уравнению Аррениуса (II.92), (II.94), (II.95). Но повышение температуры обычно увеличивает скорость и обратной реакции (а иногда и параллельных или вызывает реакции образования побочных продуктов), в результате чего равновесие наступает при низком выходе продукта. Поэтому необходимо найти оптимальные условия, при которых константа равновесия достаточно высока при большой скорости прямой реакции.

Давление влияет на увеличение скорости как прямой, так и обратной реакции пропорционально числу реагирующих молекул. Таким образом, давление влияет через увеличение концентраций реагентов, что практически относится к реакциям, идущим в газовой среде, особенно с уменьшением объема. Давление сдвигает равновесие реакции, если она идет с изменением объема (по принципу Ле Шателье), и ускоряет реакции из-за увеличения плотности и, следовательно, концентрации реагирующих веществ. Если не лимитирует равновесие, то влияние давления зависит от порядка реакции:

$$u = \beta P^n, \quad (\text{V.19})$$

где β — коэффициент, зависящий от константы скорости реакции и концентраций реагирующих веществ; P — безразмерное давление, т. е. отношение фактического давления к нормальному (0,1 МПа); n — порядок реакции. Следовательно, для реакций первого порядка

$$u = \beta P, \quad (\text{V.20})$$

а для второго порядка

$$u = \beta P^2. \quad (\text{V.21})$$

Таким образом, чем выше порядок реакции и чем чище исходная газовая смесь, тем целесообразнее применять давление. Применение давления выгодно и потому, что оно позволяет уменьшить диаметр трубопроводов, размеры аппаратов, но при этом увеличивается толщина их стенок. Давление на скорость реакций в растворах влияет очень мало, но с увеличением давления быстро возрастает вязкость жидкостей, что может привести к переходу реакции из кинетической в диффузионную область. По тому, как сказывается давление на жидкофазные гомогенные реакции, их можно разбить на три группы: 1) мономолекулярные реакции разложения, замедляемые давлением; 2) нормальные бимолекулярные реакции, ускоряемые давлением; 3) медленные бимолекулярные реакции, значительно ускоряемые давлением.

Перемешивание ускоряет процессы, протекающие в диффузионной области вследствие замены медленной молекулярной диффузии быстрым конвективным переносом реагентов в зону реакции. Особенно эффективно перемешивание жидких гомогенных систем, в которых молекулярная диффузия происходит медленнее,

ем в газовых. Например, для мгновенных реакций в растворах реакция электростатического взаимодействия и нейтрализации арядов по типу $H^+ + OH^- \rightarrow H_2O$) скорость процесса определяется подводом реагентов и, следовательно, перемешивание подобных растворов служит эффективным способом увеличения константы k и общей скорости процесса.

Перемешивание влияет на скорость процессов, идущих в кинетической области в зависимости от типа процесса. Для большинства газовых реакций перемешивание не влияет на скорость, так как каждая молекула газа в обычных условиях и без перемешивания испытывает около 10^{10} столкновений в секунду. В проточных же реакторах скорость реакции при прочих равных условиях снижается с увеличением степени перемешивания вследствие снижения средней движущей силы процесса ΔC вплоть до достижения полного смешения реагентов с продуктами реакции.

РЕАКТОРЫ ДЛЯ ГОМОГЕННЫХ ПРОЦЕССОВ

Для проведения гомогенных процессов применяются все основные типы реакторов, рассмотренных в гл. III. Устройство реакторов для проведения гомогенных процессов проще, чем устройство реакторов для гетерогенных процессов, ввиду легкости перемешивания. Все реальные аппараты занимают промежуточное положение между аппаратами идеального вытеснения и полного смешения. Движущая сила процесса в реальных реакторах меньше, чем в реакторах идеального вытеснения. Следовательно, в реакторах для гомогенных процессов перемешивание необходимо усиливать только до перехода процесса из диффузионной области в кинетическую, дальнейшее же усиление перемешивания снижает скорость процесса. В некоторых случаях бывает необходимо усиление перемешивания и в кинетической области, например, для устранения местных перегревов реакционной смеси, для усиления теплопередачи между реакционной смесью и теплообменными поверхностями и т. п. Конструкции реакторов зависят от характера среды (газ, жидкость), параметров процесса и свойств соединений, участвующих в реакциях.

Фактически во всех реакторах в большей или меньшей степени идет перемешивание, снижающее движущую силу процесса и соответственно общую скорость его. Поэтому в формулы, соответствующие идеальным моделям перемешивания (см. гл. III), нужно носить поправки и включать в систему уравнений, описывающих процесс, краевые условия. Коэффициенты, учитывающие влияние перемешивания, находятся экспериментально. Наиболее существенно влияет на скорость процесса перемешивание по длине или высоте аппарата, а перемешивание в направлении, перпендикулярном потоку, влияет меньше. Если перемешивание сильно уменьшает движущую силу процесса, а для количественного учета его нет необходимых данных, аппараты рассчитывают по формулам, характеризующим полное смешение. Скорость реакции в жидкой

фазе, отнесенная к единице объема, в тысячи раз больше, чем в газовой, а коэффициенты молекулярной диффузии в тысячи раз меньше. Поэтому процессы в жидкой фазе чаще проходят в диффузионной области, чем газовые, и именно для интенсификации жидкостных процессов решающее значение имеет перемешивание. Перемешивание обеспечивает также получение однородных физических смесей и интенсификацию теплообмена.

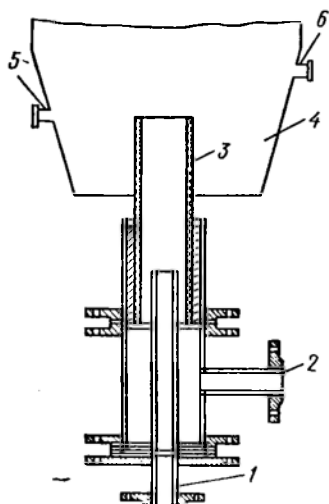


Рис. 64. Схема горелки печи для синтеза хлороводорода:

1 — трубка для ввода хлора; 2 — трубка для ввода водорода; 3 — диносовый наконечник горелки; 4 — камера печи; 5 — запальный люк; 6 — смотровой штупер с кварцевым стеклом

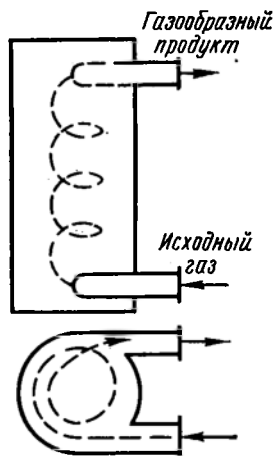


Рис. 65. Камерный реактор с центробежным перемешиванием газовой смеси

Для газовых гомогенных процессов применяются в основном камерные и трубчатые реакторы (табл. 3). Для смешения газа применяются сравнительно простые устройства: сопло, эжектор, центробежный лабиринтный, каскадный смеситель и др. Наиболее типичные и широко применяемые аппараты для процессов в газовой фазе:

1. Камерные реакторы с эжекторными смесителями газов и паров. Например, печь для синтеза хлороводорода (рис. 64); форсуночная печь для сжигания серы, печь для термоокислительного крекинга метана.

2. Камерный реактор с центробежным перемешиванием газовой смеси (рис. 65) по режиму работы близок к полному смешению и изотермическому типу.

3. Трубчатый реактор с теплообменом между двумя газами работает по режиму вытеснения (рис. 66). Этот реактор политермичен.

Таблица 3. Типы некоторых гомогенных газовых процессов и реакторов

Схемы основных реакций для получения целевого продукта	Реактор		
$\text{CH}_4 + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{CCl}_4 + \text{HCl}$	—	Камерного	типа
$\text{CH}_4 + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	—	»	»
$\text{H}_2 + \text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{HCl}$	—	»	»
$\text{C}_2\text{H}_6 + \text{O}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \dots$	—	»	»
$\text{C}_3\text{H}_8 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{C}_3\text{H}_6$	Трубчатого	типа	
$\text{CH}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2 + \text{H}_2$	»	»	»
$\text{CH}_4 \rightarrow \text{C} + \text{H}_2$	»	»	»
$\text{C}_n\text{H}_{2n+2} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4$	»	»	»
$\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl} \rightarrow \text{CH}_2\text{CHCl}$	»	»	»
$\text{RH} + \text{SO}_2 + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{R}-\text{SO}_2\text{Cl} + \text{HCl}$	»	»	»
$\text{C}_3\text{H}_6 + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{Cl}$	—	»	»
$\text{S} + \text{O}_2 \rightarrow \text{SO}_2$	—	»	»
$\text{N}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{NO}$	—	»	»
$\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{NO}_2$	—	»	»

4. Реакторы типа «труба в трубе» с водяным или другим жидкостным охлаждением или нагревом (рис. 67) работают по принципу идеального вытеснения. Реакторы типа «труба в трубе» полиэричны и обычно используются для реакций, протекающих с ольшим тепловым эффектом. Количество труб, расположенных руг над другом и соединенных коенами, может достигать 15 и более; ни составляють секцию. В реакторах ольшой мощности устанавливаются есятки секций, работающих паралельно и объединенных коллектораи.

Для жидкостных гомогенных процессов применяются реакторы с различными перемешивающими устройствами механического и невматического типа. Для повышения КПД (выхода продукта) используют прямоточные аппараты большой лины, батареи из нескольких реактоов, а также многосекционные аппараты, в которых степень превращения озростает с увеличением числа секий. Реакционные аппараты снабжены еплообменниками (рубашки, змеевии) для подвода или отвода теплоы.

Широко применяются реакторы с азличными видами механических ешалок и другими типами перемешивания.

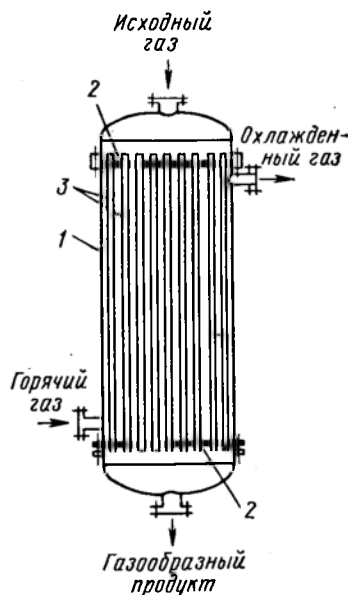


Рис. 66. Кожухотрубный реактор с теплообменом:

1 — кожух с двумя днищами; 2 — трубная решетка; 3 — трубки

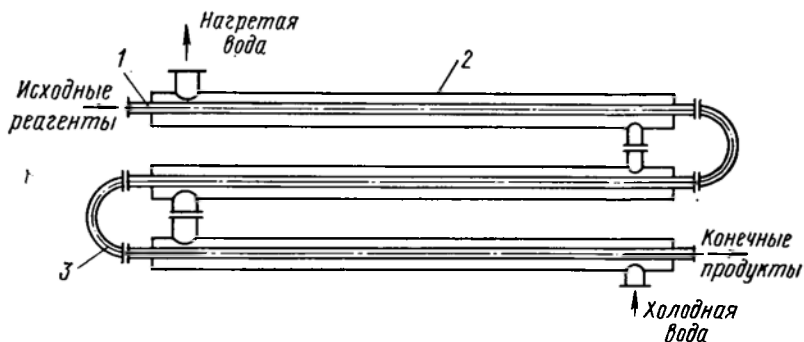


Рис. 67. Схема трубчатого реактора типа «труба в трубе»:
1 — внутренняя труба; 2 — внешняя труба (рубашка); 3 — колено

вающих устройств, обеспечивающих режим, близкий к полному смешению. В качестве примеров следует указать реакторы смешения с пропеллерной мешалкой (рис. 68), пневматическим перемешиванием (рис. 69), со струйно-эжекторным смешением (рис. 70). В установке со струйно-эжекторным смешением теплообменник может служить холодильником или подогревателем. Вследствие перемешивания эти реакторы изотермичны. Для повышения КПД используются каскад реакторов с мешалками или секционированные реакторы с мешалками или без мешалок.

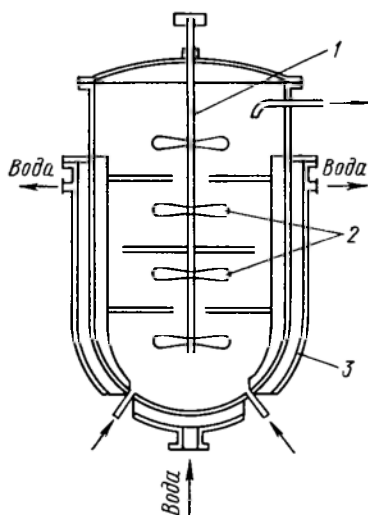


Рис. 68. Реактор с пропеллерной мешалкой:
1 — вал; 2 — мешалка; 3 — водяная рубашка

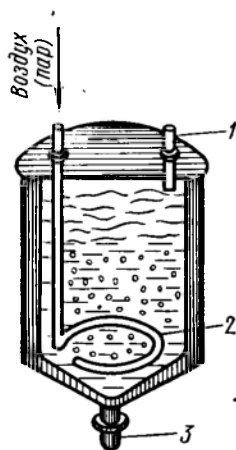
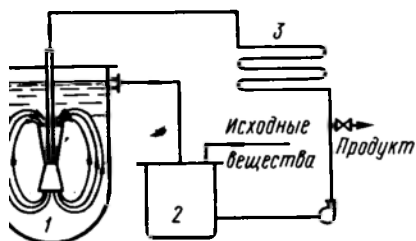


Рис. 69. Реактор с пневматическим перемешиванием:
1 — выход воздуха и загрузка жидкости; 2 — барботер; 3 — вывод продукта

Колонные реакторы обычно представляют собой высокие цилиндры, в которых могут быть установлены теплообменные элементы. Полые колонны работают по принципу идеального вытеснения. Для перемешивания реакционной смеси и выравнивания



ис. 70. Установка со струйно-циркуляционным смешением:

— реактор струйно-эжекторного смешения; 2 — приемник; 3 — теплообменник

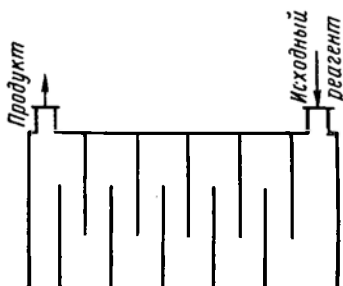


Рис. 71. Реактор с перегородками

температуры часто применяют насадку, нередко колонны секционируют перфорированными решетками или разделяют перегородками (рис. 71).

Непрерывно действующие реакторы проточного типа работают по принципу идеального вытеснения подобно реакторам для гомогенногазовых процессов (см. рис. 67). Так, непрерывно действующий проточный реактор для гидролиза хлорэтана имеет длину труб около 1 км. Только при такой длине обеспечивается необходимое взаимодействие реакционной смеси и полная теплоотдача.

Для работы под давлением применяют автоклавы периодического действия (рис. 73). В бл. 4 приведены примеры жидкофазных реакций и типы реакторов для их осуществления.

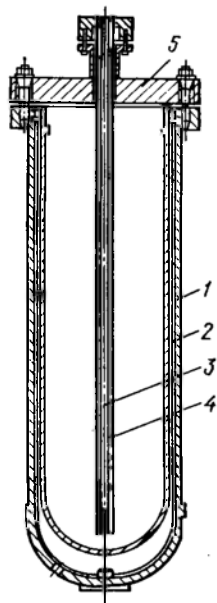


Рис. 72. Автоклав периодического действия

корпус; 2 — реакционный сосуд; 3, 4 — трубы; 5 — крышка

**Таблица 4. Типы некоторых реакций, применяемых
для жидкофазных реакций**

Схемы основных реакций для получения целевого продукта	Реактор		
$KCl + NaNO_3 \rightleftharpoons NaCl + KNO_3$	—		С перемешиванием
$CH_2Cl_2 + Cl_2(h\nu) \rightarrow CCl_4$	—	Камерно-го типа	То же
$CH_2=O + CH_2=O + H_2O \rightarrow HOCH_2-CH_2OH$	—	То же	—
$C_2H_5OSO_3H + H_2O \rightarrow C_2H_5OH + H_2SO_4$	—	» »	—
Жидкофазный крекинг	—	» »	—
$nCH_2=O + (n+1)C_6H_5OH \rightarrow$ $\rightarrow H[C_6H_3(OH)CH_2]_n C_6H_4OH + nH_2O$	—	—	С перемешиванием
Полимеризация винилацетата	—	Камерно-го типа	—
$CH_3COOC_2H_5 + CH_3(CH_2)_{16}COOH \rightleftharpoons$ $\rightleftharpoons CH_3(CH_2)_{16}COOC_2H_5 + CH_3COOH$	Трубочатого типа	—	С перемешиванием
$(NH_4)_2S_2O_8 + 2KHSO_4 \rightarrow K_2S_2O_8 +$ $+ 2(NH_4)HSO_4$	—	—	То же

Глава VI

ГЕТЕРОГЕННЫЕ НЕКАТАЛИТИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ И РЕАКТОРЫ

1. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ

Гетерогенные химико-технологические процессы основаны на реакциях между реагентами, находящимися в разных фазах. Большинство промышленных химико-технологических процессов относится к гетерогенным. Огромное разнообразие гетерогенных процессов затрудняет их классификацию. В соответствии с принятой классификацией некаталитические гетерогенные процессы делят по фазовому состоянию реагентов на процессы в системах Г—Ж, Ж—Т, Г—Т и т. п.

Механизм гетерогенных процессов сложнее гомогенных, так как взаимодействию реагентов, находящихся в разных фазах, предшествует их доставка к поверхности раздела фаз и массообмен между фазами. Поэтому при изучении кинетики гетерогенных процессов следует учитывать дополнительные факторы помимо тех, которые рассматриваются для гомогенных процессов, а именно: а) общее уравнение скорости гетерогенного процесса, кроме химической кинетики, должно отражать кинетику массопередачи, причем выражение скорости массопередачи зависит от характера гетерогенной системы (Г—Ж, Г—Т, Т—Ж и т. д.); б) в гетерогенном процессе каждая фаза может находиться в определенном режиме движения, и это также определяет вид кинетического уравнения. Для количественной характеристики сложно-

технологического процесса допустимо расчленение его на отдельные стадии и анализ каждой из них. Такой анализ позволяет, например, установить, в какой области — диффузионной или кинетической — идет процесс, и при расчете пренебречь той стадией, которая оказывает малое влияние, если только скорости диффузии химических реакций несоизмеримы.

Многие гетерогенные процессы не связаны с химическими реакциями и основаны только на физико-химических явлениях. К таким процессам можно, например, отнести испарение без изменения состава, конденсацию, перегонку, растворение и экстрагирование, не сопровождающиеся химическими реакциями, кристаллизацию без гидратации и т. п. Химические гетерогенные процессы включают как одну из стадий химические реакции, которые идут одной из фаз после перемещения туда реагентов или на поверхности раздела фаз.

Важными технологическими показателями промышленных процессов служат равновесный выход продукта, определяемый равновесием при данных условиях, и фактический выход продукта, определяемый равновесием и скоростью процесса. Изыскание путей способов увеличения равновесного и фактического выхода продукта химических процессов является важнейшей задачей химической технологии. Определение максимального равновесного выхода продукта гетерогенных процессов и возможностей его повышения основано на анализе равновесия в данной гетерогенной системе. На гетерогенные равновесия влияют температура, давление, концентрации реагентов и продуктов реакции.

Равновесие гетерогенных процессов определяется константой равновесия химических реакций, законом распределения компонентов между фазами и правилом фаз. Равновесие между исходными реагентами и продуктами химической реакции, происходящей в одной из фаз, определяется константой равновесия K_p , K_c или K_n так же, как и для гомогенных процессов. При расчете и моделировании гетерогенных процессов степень приближения к равновесию характеризуется критерием равновесия R_a . Равновесные концентрации компонентов в соприкасающихся фазах определяются законом распределения вещества, который устанавливает постоянное соотношение между равновесными концентрациями вещества в двух фазах системы при определенной температуре. Постоянство соотношения не нарушается при изменении начальной концентрации компонента или общего давления в системе. Закон распределения основаны такие промышленные процессы, как абсорбция газов жидкостями, десорбция газов, экстрагирование и т. п. При моделировании процессов массопередачи понятие характеризуется критерием равновесности в следующем виде:

$$R_a = 1/(1 - x_{\Phi}), \quad (VI.1)$$

где $x_{\Phi} = C_{\Phi}/C_p$ — фактический выход продукта обратимого процесса массопередачи, выраженный в единицах концентрации компонентов.

Существует несколько формулировок закона распределения для разных фазовых систем; так, частные случаи закона распределения для равновесий в системе Ж — Г известны под названием законов Генри и Рауля. Равновесие фаз определяется правилом фаз. На основании правила фаз производят расчеты фазовых равновесий в различных гетерогенных системах и определяют количественный эффект изменения температуры, давления, концентрации реагентов.

Правило фаз позволяет вычислять степени свободы, т. е. число факторов (t , P , C_1 , C_2), которое можно изменять независимо друг от друга без изменения числа фаз в двух- и многофазных системах:

$$c = k + p - \phi, \quad (\text{VI.2})$$

где c — число степеней свободы или вариантность системы; k — число независимых химических компонентов в системе; p — число внешних параметров, влияющих на равновесие фаз; ϕ — число фаз. Как правило, из внешних условий на равновесие влияют температура t и давление P ; следовательно, $p=2$. Если рассматривают взаимодействующую систему при постоянном давлении, то $p=1$.

В технологической практике для определения фазового равновесия широко применяют диаграммы состояния, в которых какое-либо свойство системы, например температура плавления $t_{\text{пл}}$ или температура кипения $t_{\text{кип}}$, находят как функцию состава. Диаграммы состояния строят на основе правила фаз обычно по опытным данным. В частности, для определения температуры кристаллизации применяют равномерное нагревание твердого материала (или охлаждение расплава). При температуре, соответствующей кристаллизации расплава (или плавлению твердого материала), замедляется скорость снижения (или повышения) температуры за счет выделения (или затраты) теплоты кристаллизации. На диаграмме охлаждения (или нагрева) кривая $t=f(\tau)$ имеет плато в период кристаллизации или плавления.

Скорость гетерогенных процессов характеризуется фактическим выходом продукта или коэффициентом скорости процесса в кинетическом уравнении. Фактический выход продукта зависит от множества факторов, как химических, влияющих на скорость реакций, так и физических и гидродинамических, влияющих на скорость массопередачи. Химическими факторами являются константы скоростей реакций. К физическим и гидродинамическим относятся величина межфазной поверхности, коэффициент диффузии и другие физические свойства реагентов и продуктов реакции, геометрические параметры аппаратов, факторы, влияющие на турбулентность системы. Вид общего кинетического уравнения зависит от того, в какой области — кинетической, диффузионной или переходной — идет процесс, т. е. соотношения констант скоростей его диффузионных и химических стадий, а также от режима движения фаз.

Гетерогенные процессы, сопровождаемые химической реакцией, могут быть трех типов: 1) когда реакция протекает на поверхности раздела фаз, этот тип характерен для процессов с участием жидкой фазы: Т — Ж; Т — Г; Г — Ж — Т и др.; 2) когда реакции протекают в объеме одной из фаз после переноса в нее вещества из другой; такие процессы наиболее распространены и могут идти с участием любых фаз в системах: Г — Ж, Ж — Ж (несмешивающиеся), Т — Ж, Г — Ж — Т и др.; 3) когда реакция происходит на поверхности вновь образующейся фазы; этот тип возможен для процессов взаимодействия твердых фаз. Если гетерогенный процесс идет в кинетической области, то для первых двух указанных типов справедливы законы кинетики гомогенных процессов. При этом скорость процесса лимитируется скоростью химических реакций, описывается кинетическими уравнениями реакций, порядок которых зависит от числа и природы реагентов. Для кинетики гетерогенных процессов в диффузионной области характерны следующие особенности: а) сравнительно малые величины условной энергии активации; б) сравнительно малое влияние температуры на скорость процесса, что видно хотя бы из значений температурных коэффициентов диффузии, которые для жидкостей и газов колеблются в пределах 1,1—1,5 (если только повышение температуры не меняет фазового состояния реагентов); в) большое влияние турбулизации системы (перемешивания) на скорость процесса.

В общем виде скорость гетерогенного процесса при идеальном перемешивании и неполном перемешивании выражается уравнением

$$u = dG/d\tau = kF\Delta C. \quad (VI.3)$$

При режимах, близких к полному смешению, уравнение (VI.3) принимает вид

$$u = G/\tau = kF\Delta C_R. \quad (VI.4)$$

Общие кинетические уравнения (VI.3) и (VI.4) в каждом конкретном случае принимают определенный, иногда сложный вид в соответствии с характером движущей силы ΔC , способами выражения поверхности контакта фаз F , факторами, влияющими на константу скорости процесса k .

Увеличение движущей силы гетерогенного химического процесса достигается улучшением физико-химических условий его проведения, т. е. повышением концентрации реагирующих веществ, продвижением процесса при оптимальной температуре и давлении и т. п. Развитие межфазной поверхности достигается совершенствованием конструкции реакционных аппаратов, а также изменением гидродинамических условий процесса. Увеличение коэффициента скорости k для процессов в диффузионной области достигается в основном образом повышением турбулентности взаимодействующих фаз, в результате которого происходит уменьшение диффузионных сопротивлений и непрерывное обновление межфазной поверхности.

Однако увеличение турбулентности целесообразно лишь до предела в кинетическую область. Дальнейшая турбулизация сни-

жает интенсивность работы вследствие уменьшения движущей силы процесса, некомпенсированного возрастанием k и F (см. рис. 6). Для процессов в кинетической области увеличение k производится повышением температуры до оптимального значения и применением катализаторов.

Уравнения (VI.3) и (VI.4) служат основой расчета реакторов. Для этого необходимо в первую очередь знать значение коэффициента k — наиболее характерного показателя эффективности работы реактора. Основная сложность разнохарактерного влияния многих независимых переменных на скорость процесса учитывается именно коэффициентом скорости k . Для гетерогенных процессов в переходной области (для двухфазной системы)

$$k = f(k_1, k_2, k'_{\text{поб}}, k''_{\text{поб}}, \dots, D_1, D_2, D'_1, D'_2, \dots, w_1, w_2, \dots, \sigma, v_1, v_2, \rho_1, \rho_2, \dots, \Gamma_1, \Gamma_2, \Gamma_3), \quad (\text{VI.5})$$

где $k_1, k_2, k'_{\text{поб}}$ — константы скоростей прямой, обратной и побочных реакций; D_1, D_2, D'_1, D'_2 — коэффициенты диффузии реагентов и продуктов реакции; σ — коэффициент поверхностного натяжения на границе раздела фаз; v_1, v_2 — коэффициенты вязкости фаз; ρ_1, ρ_2 — плотности реагентов; w_1, w_2 — линейные скорости потоков; $\Gamma_1, \Gamma_2, \Gamma_3$ — геометрические характеристики аппарата или его основных деталей (выражаемые, например, соотношением диаметра и высоты или длины аппарата, мешалки, насадки, распределительной решетки и т. п.). Эта сложная зависимость, как правило, может быть упрощена в результате исключения ряда определяющих факторов для процессов в диффузионной или кинетической области. Лимитирующую стадию гетерогенного процесса можно определить опытным путем, изучая влияние различных факторов технологического режима на общую скорость процесса. Так, например, если суммарная скорость процесса возрастает с повышением температуры в соответствии с законом Аррениуса (см. II.92) и температурный коэффициент $\beta_t = \frac{k_{t+10}}{k_t} > 1,5$, то

определяющей стадией является реакция и процесс идет в кинетической области. Если же суммарная скорость процесса возрастает с увеличением скоростей потоков реагирующих фаз или с развитием межфазной поверхности, то определяющей стадией служит массообмен между фазами, и процесс идет в диффузионной области, причем скорости потоков влияют только во внешнедиффузионной области.

Для гетерогенных процессов наиболее характерна диффузионная область. Однако применение современных интенсивных приемов турбулизации потоков и развития поверхности соприкосновения фаз может привести к переводу процесса из диффузионной области в кинетическую. С другой стороны, при повышении температуры гетерогенный процесс может перейти из кинетической области во внешнедиффузионную. На рис. 73 показано влияние температуры и степени турбулизации потока на скорость взаимодей-

зия твердых и газообразных реагентов (обжиг, горение и др.). области низких температур определяющей стадией является химическая реакция. В этой области скорость процесса возрастает пропорционально температуре. При высоких же температурах скорость реакции настолько возрастает, что процесс переходит в диффузионную область, т. е. лимитирует его общую скорость, степень обугливания газового потока. Такой же вид кривых зависимости

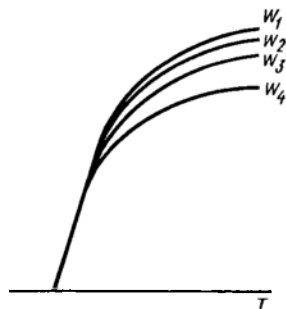


рис. 73. Влияние температуры и скорости газа на общую скорость процесса
и: $w_1 > w_2 > w_3 > w_4$

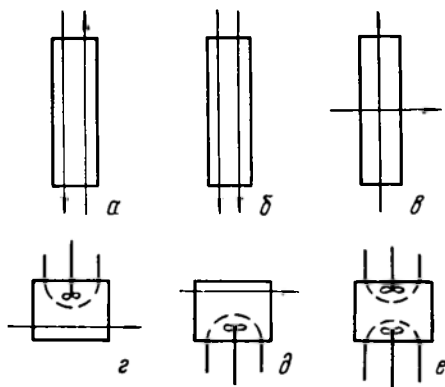


Рис. 74. Основные виды движения и контакты двух фаз при идеальных режимах: а, б, в — обе фазы при режиме идеального вытеснения; а — противоток; б — прямоток; в — перекрестный ток; г, д — одна фаза при режиме идеального вытеснения, другая — при режиме полного смешения; е — обе фазы при режиме полного смешения

цей скорости процесса (или выхода продукта) от температуры и интенсивности перемешивания реагентов (или скорости реагирующих фаз) характерен и для других гетерогенных процессов. Кинетические уравнения и принцип расчета реакторов для гетерогенных процессов определяются также характером перемешивания реагирующих фаз и взаимным направлением их движения. В двухфазных гетерогенных системах для каждой из фаз возможны оба идеальных режима перемешивания — идеальное вытеснение и полное смешение. В двухфазных гетерогенных системах могут быть различные комбинации движения реагирующих потоков, например, если обе фазы находятся в режиме, близком к идеальному вытеснению, то возможны их прямоточное, противоточное, перекрестное направления (см. гл. II, с. 61). Основные виды контакта двух фаз при идеальных гидродинамических режимах указаны на рис. 74. В этой схеме не учтена возможная сегрегация жидкости в системах Ж — Г и Ж — Ж. Идеальные модели положены в основу конструирования реакторов для проведения широкого ряда гетерогенных процессов. Кинетика процессов, конструкции применяемых реакторов и методы их расчета определя-

ются прежде всего фазовым составом взаимодействующих веществ, поэтому ниже рассмотрены процессы и реакторы для основных видов взаимодействующих систем, применяемых в химических производствах: Г — Ж, Г — Т, Ж — Т и Ж — Ж.

2. СИСТЕМА ГАЗ — ЖИДКОСТЬ (Г — Ж)

Процессы, основанные на взаимодействии газообразных и жидких реагентов, широко используются в химической и смежных с ней отраслях промышленности. К таким процессам относятся абсорбция и десорбция газов, испарение жидкостей, перегонка жидких смесей (дистилляция и ректификация), пиролиз жидкостей с испарением продуктов пиролиза, ассоциация газовых молекул с образованием жидкостей, полимеризация в газовой фазе с образованием жидких полимеров и т. п. В химических гетерогенных процессах Г — Ж реакции протекают в основном в жидкой фазе, причем реакции предшествует доставка газообразного реагента диффузией его в газе и растворением в жидкости. Для системы Г — Ж наиболее характерны абсорбционные и десорбционные процессы.

Абсорбцией называется поглощение газа (или компонента газовой смеси) жидкостью с образованием раствора. Если абсорбция сопровождается химическими реакциями в жидкой фазе, то такие процессы называются хемосорбционными.

Десорбция — процесс, обратный абсорбции, заключается в выделении из жидкости растворенного в ней газа. В технике десорбция иногда называется отгонкой. При десорбции (отгонке) переход компонентов из раствора в газ происходит или вследствие нагревания жидкости, или в потоке инертного газа или водяного пара.

Равновесие в системе Ж — Г характеризуется правилом фаз, указывающим необходимые условия существования данного количества фаз, т. е. число параметров, характеризующих равновесие, законом распределения компонента между фазами и константой равновесия химических реакций. Для перечисленных процессов характерны главным образом двухфазные системы, содержащие один, два и более компонентов. Фазовое равновесие для этих систем изображается в виде диаграмм состав — свойство, чаще всего состав — температура кипения. Так, например, диаграмма состав — температура кипения трехкомпонентной системы $\text{H}_2\text{O} - \text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{SO}_4$ (рис. 75) позволяет определить равновесные составы жидкости и паров кипящих смесей или температуры кипения смесей заданного состава при равновесии. На анализе этой диаграммы и расчетах при помощи ее основано производство концентрированной азотной кислоты ректификацией смесей разбавленной азотной и концентрированной серной кислот. Графическое изображение распределения компонентов между фазами при равновесии дается, например, в координатах $C_g^* - C_{ж}^*$, где C_g^* — равновесное содержание компонента в газовой фазе; $C_{ж}^*$ — содержание компонента в жидкой фазе. Для процессов абсорбции и

сорбции равновесие между газами и их растворами в жидкости выражается законом распределения в форме закона Генри:

$$p^* = \psi C_{\text{ж}}^*, \quad (\text{VI.6})$$

где p^* — равновесное, парциальное давление поглощаемого компонента в газе; $C_{\text{ж}}^*$ — равновесная растворимость компонента в

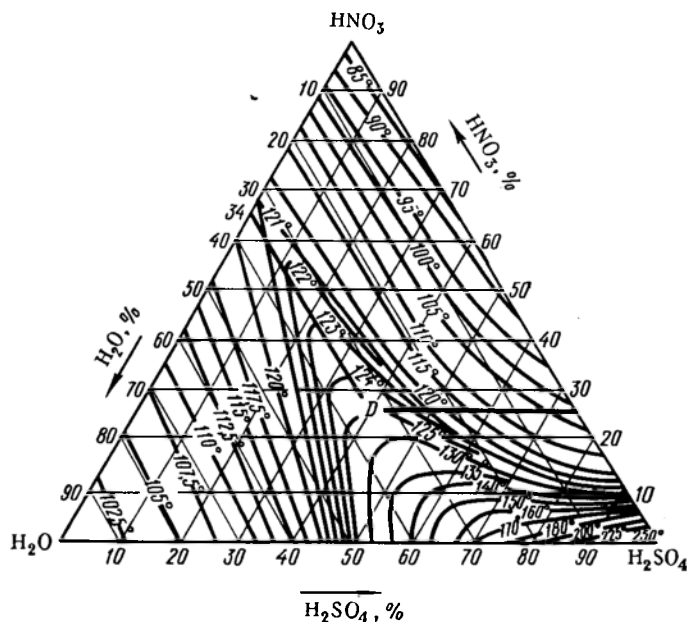


Рис. 75. Диаграмма фазового равновесия состав — температура для трехкомпонентной системы $\text{H}_2\text{O}-\text{HNO}_3-\text{H}_2\text{SO}_4$

жидкости, молярные доли; ψ — постоянная Генри, имеющая размерность давления. Закон Генри представляет собой следствие из принципа Ле Шателье, так как в результате повышения давления возрастает равновесная растворимость газа в жидкости, поскольку растворение сопровождается уменьшением объема системы. При расчете абсорбционного (или десорбционного) равновесия чаще выражают состав жидкости и газа в относительных молярных концентрациях и пользуются зависимостью

$$C'_r = \psi C'_{\text{ж}}, \quad (\text{VI.7})$$

где C'_r — относительный молярный состав газа при равновесии в смеси с 1 кмоль инертного газа:

$$C'_r = C_r^* / (1 - C_r^*); \quad (\text{VI.8})$$

$C'_ж$ — относительный молярный состав жидкости при равновесии в кмоль на 1 кмоль растворителя;

$$C'_ж = C^*_ж / (1 - C^*_ж), \quad (VI.9)$$

$C^*_ж$ и $C^*_г$ — молярные доли поглощаемого газового компонента соответственно в жидкости и в газе; ψ — коэффициент распределения; $\psi = C^*_г / C^*_ж$. Коэффициент распределения ψ — безразмерная величина, используемая в расчетах как критерий подобия.

Для хемосорбционных процессов, когда, например, растворенный газ реагирует с жидкостью, равновесие характеризуется при помощи константы равновесия химической реакции. Так, если в жидкой фазе идет обратимая реакция между абсорбируемым компонентом А и активным веществом поглотителя В с образованием продукта D: $A + B \rightleftharpoons D$ и если система следует закону Генри (при небольших концентрациях раствора), то константа фазового равновесия определяется по формуле

$$\psi' = \psi / (1 + K_C C_B), \quad (VI.10)$$

где ψ' — константа фазового равновесия с учетом реакции; K_C — константа равновесия реакции; C_B — концентрация активного вещества поглотителя.

Основной технологический показатель — фактический выход продукта, или коэффициент извлечения, или КПД аппарата — для абсорбции определяется как отношение фактического количества поглощенного компонента к равновесному, т. е. показывает степень приближения к равновесию:

$$\eta_a = (C_{н.г} - C_{к.г}) / (C_{н.г} - C^*_г), \quad (VI.11)$$

где $C_{н.г}$ и $C_{к.г}$ — концентрации поглощаемого компонента в газе, поступающем в аппарат и выходящем из него; $C^*_г$ — концентрация поглощаемого компонента в газе, которая равновесна со среднеарифметической концентрацией его в жидкости, т. е.

$$C^*_г = (C^*_{н.г} + C^*_{к.г}) / 2,$$

где $C^*_{н.г}$ и $C^*_{к.г}$ — концентрации поглощаемого компонента в газе, равновесные с содержанием его в жидкости до и после аппарата.

Уравнение (VI. 11) и аналогичные ему выражения КПД (например, в единицах жидкой фазы) выводятся на основании материального баланса абсорбции. КПД десорбции выводится из материального баланса десорбции и рассчитывается обычно в единицах жидкой фазы:

$$\eta_d = \frac{C_{н.ж} - C_{к.ж}}{C_{н.ж} - C^*_ж}. \quad (VI.12)$$

Расчеты КПД связаны с равновесными соотношениями, хотя эта величина определяется в основном кинетикой процесса, так

ак фактическое количество поглощаемого или десорбируемого компонента зависит от скорости массопередачи и оно меньше равновесного. При составлении критериальных уравнений для характеристики условий равновесия процессов абсорбции и десорбции используются критериями равновесности P_a и распределения ψ в форме

$$P_a = \frac{1}{1 - \eta} \quad \text{или} \quad P_a = \ln \frac{1}{1 - \eta} \quad (\text{VI.13})$$

$$\psi = C'_r / C'_{ж}.$$

Зависимости (VI.6) — (VI.10) показывают, что абсорбционное равновесие можно сдвинуть в сторону увеличения растворимости газа понижением температуры, в результате чего уменьшается равновесная упругость газа над раствором и повышением концентрации поглощаемого компонента в газе $C_{н.г}$ или повышением общего давления, что равносильно увеличению $C_{н.г}$. Для этого охлаждают аз и жидкий поглотитель перед абсорбцией в различных теплообменниках и отводят теплоту абсорбции при помощи внутренних олодильников, размещенных в абсорбере, или охлаждают снаружи абсорбционный аппарат. Иногда отвод теплоты абсорбции производят без охлаждения, используя эту теплоту для испарения воды и концентрирования продукта в самом абсорбере. Поскольку десорбция является процессом, обратным абсорбции, то и приемыдвига десорбционного равновесия противоположны. Извлечению газа из жидкости способствует повышение температуры и понижение давления. Для этого применяют обогрев десорберов глухим или острым паром и в некоторых случаях осуществляют десорбцию под вакуумом.

Кинетику процессов с участием жидких и газообразных реагентов можно рассмотреть также на примерах абсорбции и десорбции. Чаще всего общую скорость этих процессов и размеры реакторов определяют физические диффузионные стадии. Для процессов в диффузионной области кинетические уравнения в наиболее общем виде записываются так:

$$u = k_r F (p - p^*), \quad (\text{VI.14})$$

$$u = k_{ж} F (C^* - C), \quad (\text{VI.15})$$

где p — парциальное давление поглощаемого компонента, Па; p^* — парциальное давление компонента, равновесное с жидкостью, Па; C — концентрация растворенного газа в жидкости, молярные доли; C^* — концентрация растворенного газа в жидкости, равновесная с газом, молярные доли; k_r и $k_{ж}$ — коэффициент массопередачи, выраженный соответственно в единицах парциального давления или концентрации жидкой фазы.

При исследовании и описании абсорбционно-десорбционных процессов принято делить газы на хорошо-, средне- и труднорастворимые. Эта классификация учитывает скорость растворения их в

жидкостях и концентрацию насыщенных растворов. К хорошо растворимым газам относятся быстро взаимодействующие с жидкостью, образующие с ней соединения, быстро диффундирующие внутрь жидкости от поверхности раздела. Лимитирующим актом абсорбции хорошо растворимых газов является подвод (диффузия) поглощаемого компонента в газе к поверхности раздела. При абсорбции среднерастворимых газов скорости диффузии в газовой и жидкой фазах и химических реакций (для хемосорбции) сопоставимы. Скорость абсорбции плохо растворимых газов определяется скоростью физико-химического взаимодействия с жидкостью (гидратация, сольватация) или скоростью диффузии полученного соединения в жидкой фазе. При этом медленным актом является отвод продукта из зоны взаимодействия.

При моделировании абсорбционно-десорбционных процессов расчетные уравнения, как правило, имеют критериальную форму, причем за определяемую величину принимается обычно величина коэффициента массопередачи, например

$$Nu = f(Re, Ga, Pr, \Gamma), \quad (VI.16)$$

где $Nu = kl/D$ — диффузионный критерий Нуссельта; $Re = \omega l/\nu$ — гидродинамический критерий Рейнольдса; $Ga = gl^3/\nu^2$ — критерий Галлилея; $Pr = \nu/D$ — диффузионный критерий Прандтля; k — коэффициент массопередачи; l — характерный линейный размер; D — коэффициент диффузии; ω — линейная скорость потока; ν — кинематический коэффициент вязкости.

При массопередаче в турбулентном режиме удобнее пользоваться в качестве определяемого критерием контакта (Маргулиса)

$$Ma = k/\omega.$$

Величина критерия контакта характеризует скорость растворения газов в жидкостях. Если абсорбция осуществляется при турбулентном режиме, то для быстро растворимых газов $Ma > 1$, а для плохо растворимых $Ma < 0,1$. Газы, соответствующие $0,1 < Ma < 1$, можно отнести к среднерастворимым в данных жидкостях. Для массопередачи при пенном режиме критериальное уравнение имеет вид

$$Ma = A Re^m Pr^n H_{уд}^P Arn^q \Gamma^s, \quad (VI.17)$$

где A — коэффициент; $Arn = E/RT$ — критерий Аррениуса; E — энергия активации; R — молярная газовая постоянная; T — температура; $H_{уд} = H/h_0$ — удельная высота пенного слоя; H — высота слоя пены; $\Gamma = h_0/\partial_a$ — симплекс геометрического подобия; h_0 — высота исходного слоя жидкости на тарелке; d_0 — эквивалентный диаметр.

Скорость массопередачи и эффективность работы массообменных аппаратов характеризуется помимо k величиной КПД, η . Величины k и η взаимосвязаны. Для абсорбции при перекрестном направлении потоков жидкости и газа

$$\eta = 2k_a / (2\omega_r + k_a). \quad (VI.18)$$

Количественная характеристика влияния различных параметров на η выражается в виде частных критериальных уравнений. Например, для десорбции (адсорбции) хорошо растворимых газов в пенном режиме

$$Pa = 4,34 (G/L)^{0,4} Pr^{-0,2} M^{-0,2} (H/d_0)^{0,45}, \quad (VI.19)$$

где $Pa = \ln l / (1 - \eta)$ — критерий равновесности; $M = \psi / P$ — критерий распределения; G — расход газа, кг/ч; L — расход жидкости, кг/ч.

Однако чаще всего КПД массообменных аппаратов определяют на основе опытных данных по формулам типа (VI.11) и (VI.12).

При изучении хемосорбционных процессов следует совместно рассматривать закономерности массопередачи и химической кинетики, так как скорости диффузионных этапов и химических стадий могут быть сопоставимы. Поэтому количественная характеристика хемосорбционных процессов связана со многими дополнительными факторами. Реакция в жидкой фазе понижает концентрацию поглощаемого газового компонента в жидкости, что увеличивает движущую силу процесса и ускоряет его по сравнению с физической абсорбцией. Увеличение общей скорости процесса тем больше, чем выше скорость реакции в жидкой фазе. В соответствии с этими особенностями при количественном выражении хемосорбционных процессов обычно вводятся поправки к величине движущей силы или коэффициента массопередачи, которые характеризуют равновесие и скорость реакции в жидкой фазе. При значительных скоростях реакции сопротивление жидкой фазы ставится пренебрежимо малым. Наоборот, при медленной реакции влияние скорости процесса также мало и им можно пренебречь, рассматривая процесс как физическую абсорбцию. Движущую силу абсорбционных процессов наиболее точно можно выразить следующим образом [см. формулу (VI.14)]:

$$\Delta = p - p_i^*, \quad (VI.20)$$

где p_i^* — равновесная упругость поглощаемого компонента на границе раздела фаз. Для физической абсорбции

$$p_i^* > p^*, \text{ так как } p_i^* = p^* + p_i, \quad (VI.21)$$

где p_i — разность концентраций поглощаемого компонента на границе раздела фаз и в основной массе жидкости. Величина p_i характеризует неравномерность распределения поглощаемого компонента в основной массе жидкости и на границе раздела фаз при установившемся гидродинамическом режиме. Для хемосорбции значения p^* , p_i и p_i^* меняются в результате реакции в жидкой фазе, а именно p^* и p_i^* уменьшаются по сравнению с физической сорбцией, а величины ΔC и общей скорости процесса соответственно возрастают. Вид общего кинетического уравнения хемосорбционного процесса определяется способом выражения величины p_i , которая в свою очередь зависит от величины p_i . Значение p_i определяют опытным путем для каждого конкретного хемо-

сорбционного процесса. В простейшем случае, когда абсорбция сопровождается быстрой необратимой реакцией в жидкой фазе, $p_i^* = 0$ и, следовательно, $\Delta C = p$, т. е. полная движущая сила хемосорбции эквивалентна парциальной упругости поглощаемого компонента в газе.

Рассмотрим более сложный случай абсорбции, сопровождающейся обратимой химической реакцией. Если выражать движущую силу абсорбции по формуле (VI.14), то

$$p^* = \frac{x}{K\psi(1-x)}, \quad (\text{VI.22})$$

где K — константа равновесия реакции в жидкой фазе; ψ — коэффициент Генри; x — степень насыщенности абсорбента поглощаемым компонентом. Тогда

$$u = k_a F \left(p - \frac{x}{K\psi(1-x)} \right). \quad (\text{VI.23})$$

Более точное выражение скорости, в котором k_a не зависит от концентрации газовой и жидкой фаз, можно получить, определяя p_i опытным путем.

Изменение скорости хемосорбции по сравнению с физической абсорбцией может быть учтено и другим способом — по увеличению коэффициента массопередачи в жидкой фазе, принимая движущую силу эквивалентной движущей силе физической абсорбции. Здесь

$$u = k_{\text{ж}} r F \Delta C, \quad (\text{VI.24})$$

где r — коэффициент ускорения абсорбции в жидкой фазе в результате реакции; $k_{\text{ж}}$ — коэффициент абсорбции, выраженный в единицах концентрации жидкой фазы. Величина r является функцией ряда параметров и выражается различным образом в зависимости от принятой модели хемосорбционного процесса. В общем виде

$$r = f(k_1, k_2, \tau_0, p, p_i, C, D_1, D_2 \text{ и т. д.}), \quad (\text{VI.25})$$

где k_1, k_2 — константы скоростей прямой и обратной реакций; τ_0 — период обновления (время контакта жидкости с газом от одного обновления ее поверхности до другого).

Межфазная поверхность F соответствует поверхности более тяжелой, жидкой фазы и иногда определяется экспериментально. При высокой турбулизации, когда определение фактической величины F затруднительно, пользуются при расчетах фиктивной величиной поверхности (площадь сечения реактора, поверхность насадки, полук) или объема (реакционный объем, объем жидкой фазы). Иногда F определяют, пользуясь кинетическими уравнениями, характерными для режимов идеального вытеснения или полного смешения. Так, для абсорбционной колонны с насадкой —

актора непрерывного действия с режимом, близким к идеальному вытеснению, — можно записать

$$F = G_{\Gamma} \int_{p_n}^{p_k} \frac{dp}{u}, \quad (\text{VI.26})$$

где G_{Γ} — массовый расход газового реагента, кг/ч; p_n и p_k — парциальные давления газового реагента на входе в реактор и выходе из него; u — скорость процесса, выраженная как количество абсорбируемого реагента, перенесенное из газа в жидкость в единицу времени через единицу межфазной поверхности, кг/(ч·м²). Уравнение (VI.26) чаще всего решается графически. Для процесса в диффузионной области можно определить приближенное значение F , разделяя колонну на секции, в пределах которых можно полагать $u = \text{const}$. Тогда

$$F = G_{\Gamma} \Delta p / u_{\text{ср}}, \quad (\text{VI.27})$$

где Δp — разность парциальных давлений газового реагента на входе и выходе из секции; $u_{\text{ср}}$ — среднее значение общей скорости процесса.

Методы интенсификации процессов абсорбции и десорбции зависят, в частности, от того, в какой области, диффузионной или кинетической, идет процесс. Если абсорбция протекает в кинетической области, т. е. сопровождается химическими реакциями, скорость которых меньше скоростей диффузии, то основными методами интенсификации являются обычные приемы увеличения скорости химических реакций: повышение температуры, концентрации реагентов, давления, а также и применение катализаторов. Для ускорения абсорбционных процессов в диффузионной и передний областях применяют иные методы в соответствии с иным характером движущей силы и коэффициента скорости процесса. Основными методами интенсификации этих процессов являются: 1) максимальное развитие поверхности контакта фаз; 2) турбулизация и интенсивное перемешивание потоков жидкости и газа для увеличения коэффициента массопередачи; 3) понижение температуры для уменьшения p^* (и p_i) и соответственного увеличения движущей силы Δp ; 4) повышение начальной концентрации поглощаемого компонента в газе или увеличение общего давления.

Наиболее доступным приемом ускорения абсорбции (а также других процессов в системе Ж — Г) является применение интенсивной аппаратуры, обеспечивающей высокое развитие поверхности жидкой фазы, турбулизацию газовой и хорошее перемешивание реагентов. Приемы турбулизации потоков определяются также характером обрабатываемой системы. Так, для систем хорошо растворимых газов ($Ma > 1$), например аммиак — вода, коэффициент массопередачи почти не зависит от гидродинамических параметров жидкой фазы (от $Re_{\text{ж}}$) и, следовательно, требуется подогнать турбулизацию главным образом, газовую фазу. Наоборот,

Таблица 5. Типы реакторов для гетерогенных процессов в системе Г-Ж

Тип реакторов	Конструктивная форма	Режим перемешивания и движения фаз*	Примеры процессов	Оrientировочная характеристика
Колонные реакторы Пленочные: а — с насадкой; б — трубчатые или с ленточной насадкой		И. В. ↑↑ или ↓↓	Абсорбция, десорбция, очистка газов от аэрозолей	Малая интенсивность работы. Небольшие энергозатраты по газу, значительные по жидкости. Простота устройства, надежность в работе, хорошая управляемость и устойчивость режима
Барботажные: а — с ситчатыми тарелками; б — с колпачковыми тарелками		По газу: И. В. По жидкости: П. С. — ↑ → на одной полке ↓↑ по высоте многоплодного реактора	То же	Средняя интенсивность работы. Большие энергозатраты. Возможна доистинность высокой селективности. Достаточная надежность в работе и устойчивость режима

ями, в которых компоненты смеси растворяются неодинаково. Зердые вещества экстрагируют из смеси органическими растворителями, минеральными кислотами, щелочами и водой. При вылачивании в качестве растворителя часто используется вода и зротные водные растворы (щелока). Процессы растворения, трагирования, выщелачивания на практике чаще всего сопровождаются кристаллизацией из растворов, т. е. выделением из раствора в твердом состоянии растворенных твердых веществ, их гидроксидов или новых соединений, полученных в результате химических реакций в растворе. Кристаллизация служит и разделению веществ из водных растворов, а также для очистки их веществ. Кристаллизацию твердых веществ (например, солей) из водных растворов производят различными способами выпаривания растворов; в зависимости от этих способов различают несколько видов кристаллизации.

Полиэтермическая кристаллизация осуществляется охлаждением насыщенных растворов и применяется для веществ, растворимость которых при повышенных температурах выше, чем при низких.

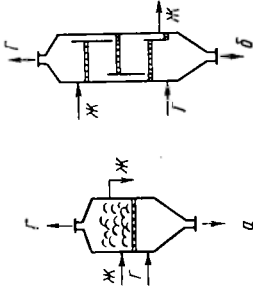
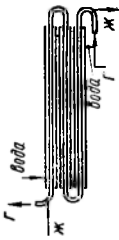
Изотермическая кристаллизация, производимая выпариванием воды из растворов при постоянной температуре, используется для солей, растворимость которых мало зависит от температуры. Иногда кристаллизацию осуществляют введением в раствор веществ, понижающих растворимость основной соли. Такой тип кристаллизации называется выщелачиванием. Кристаллизация из растворов — типичный процесс химической технологии, особенно характерный для производства солей и минеральных удобрений, гидрометаллургических процессов, а также для производства ряда органических полупродуктов и продуктов.

Равновесие в системе Ж — Т основано на правиле фаз и выражается при помощи диаграмм фазового состояния, определяющих зависимость состояния системы и фазовых равновесий от ее состава или внешних условий. Анализ таких диаграмм позволяет определять равновесный выход продукта и условия максимального приближения реального производственного процесса к равновесию.

Рассмотрим применение фазовых диаграмм на примерах из технологии солей, которая основана на процессах растворения, выпаривания, плавления и кристаллизации из растворов и расплавов.

В простейших случаях кристаллизации солей из водного раствора увеличение равновесного выхода твердой соли может быть достигнуто повышением концентрации соли в растворе, испарением растворителя или охлаждением раствора для понижения ее растворимости. Разделение солевых систем на компоненты и выбор условий, отвечающих максимальному равновесному выходу солей, осуществляют при помощи диаграмм растворимости. Так, производство основного калийного удобрения — хлорида калия из природного минерала — сильвинита ($KCl \cdot NaCl$) основано на различ-

Продолжение табл. 5

Тип реактора	Конструктивная форма	Режим перемешивания и движения фаз*	Примеры процессов	Оrientировочная характеристика
Пенные реакторы		П. С. —↑→ ↓↑ (а) (б)	То же	Высокая интенсивность. Большие энергозатраты. Хорошая управляемость. Возможность достижения высокой селективности (в многофазном аппарате)
Трубчатые реакторы		И. В. → или ⇌	Абсорбция. Пиролиз (нефти, нефтепродуктов). Полимеризация	Малая интенсивность. Простота устройства. Легкость управления и регулирования режима

* И. В. — идеальное вытеснение; П. С. — полное смешение; ↓↑ — противоток; ↓↓ — прямоток; —↑→ — перекрестный ток.

ия систем труднорастворимых газов ($Ma \leq 0,1$), когда коэффициент абсорбции мало зависит от Re_r , целесообразно повышать скорость жидкого потока.

Скорость десорбции, помимо турбулизации потоков и развития поверхности соприкосновения, можно увеличить приемами, обратными абсорбции, т. е. повышением температуры и уменьшением давления.

Реакторы для проведения гетерогенных процессов в системе Г—Ж не имеют характерных особенностей и служат типовой аппаратурой, в которой на химических заводах осуществляют также физические массообменные процессы: операции — физическую абсорбцию и десорбцию, испарение, дистилляцию и ректификацию, промывку газов, теплообмен. В таких же реакторах осуществляют и хемосорбционные процессы (например, в производстве соды, минеральных кислот, ряда органических веществ). В табл. 5 приведены некоторые типы реакторов для процессов в системе Г—Ж, систематизированные по принципу устройства и режиму движения фаз. Все эти типы реакторов фактически работают при промежуточных режимах, приближающихся к одной из идеальных моделей перемешивания.

Конструктивное оформление реакторов Г—Ж определяется принятым методом развития поверхности контакта газовой и жидкой фаз, т. е. приемом увеличения поверхности жидкой фазы. В пленочных реакторах с насадкой (колоннах с насадкой) (рис. 76) жидкость распределяется по поверхности насадочных колец тонкой пленкой и стекает вниз противотоком взаимодействующему с ней газу. Иногда применяется прямоток.

Реактор состоит из колонны, колосниковой решетки, поддерживающей насадку, насадки и оросительного устройства. Нормальная работа реактора зависит от выбора насадки. Необходимо, чтобы она обладала большой удельной поверхностью, большим свободным объемом, была легкой, механически прочной и дешевой. Кроме того, насадка должна оказывать минимальное сопротивление потоку газа и хорошо смачиваться жидкостью. Применяется насадка различной формы: кольца из стали или керамики с разными размерами высоты и внешнего диаметра ($h \times d = 100 \times 100$, или 50×50 , или 25×25). Для интенсификации работы реактора увеличивают скорости потоков газа и жидкости и применяют специальные типы насадок (спиральные, седлообразные, плоскостные), обладающие большим свободным объемом и

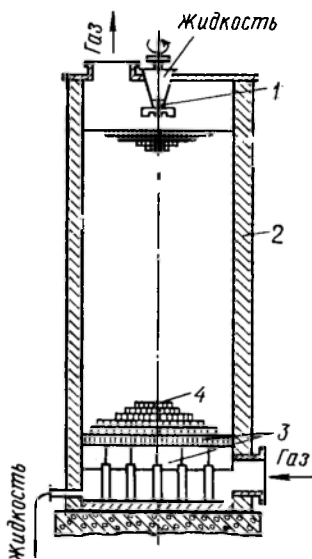


Рис. 76. Башня с насадкой: 1 — разбрызгиватель жидкости; 2 — корпус; 3 — колосниковая решетка; 4 — насадка (кольца)

малым гидравлическим сопротивлением и позволяющие применять более интенсивные режимы.

Насадочные колонны — наиболее распространенные реакторы для абсорбционно-десорбционных процессов, их широко применяют в производстве серной кислоты, азотной кислоты, при переработке коксового газа, в ряде процессов органического синтеза и т. п. Реакторы трубчатого типа рассмотрены в гл. V (см. рис. 66 и 67).

Барботажный реактор (рис. 77) может иметь от одной до нескольких десятков колпачковых или ситчатых тарелок в зависимости от характера процесса Г — Ж, от заданного КПД реактора и требуемой селективности. На каждой тарелке происходит диспергирование газа в объеме жидкости путем барботажа, т. е. пропускания пузырьков газа через слой жидкости, протекающей по тарелке. На каждой тарелке фазы взаимодействуют по прин-

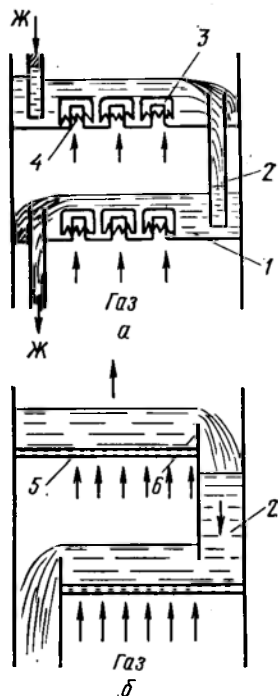


Рис. 77. Схема устройства барботажного реактора с колпачковыми тарелками и внутренними переливами (а) и с ситчатыми тарелками (б):

1 — колпачковая тарелка; 2 — переливная труба; 3 — колпачок; 4 — патрубок для газа; 5 — ситчатая тарелка (решетка); 6 — сливной порог

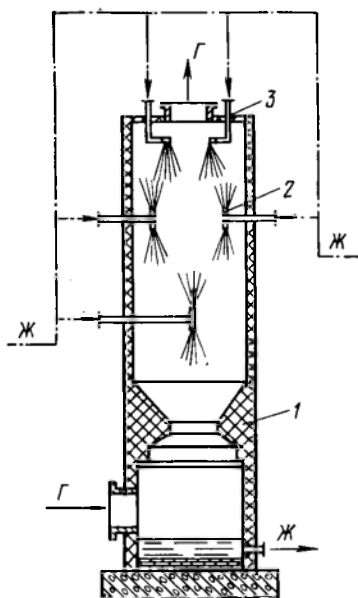


Рис. 78. Полая башня с разбрызгиванием жидкости:

1 — корпус; 2 — двойной распылитель жидкости; 3 — одинарный распылитель жидкости

пу перекрестного тока, но по высоте колонны соблюдается принцип противотока. Барботажные реакторы тоже широко применяются в химической технологии — при концентрировании кислот, в производстве соды, при переработке нефти, для процессов дистилляции и ректификации, в технологии органических веществ. Эти реакторы конструктивно более сложны, чем колонны с насадкой, их эксплуатация связана с большими затратами, но они обеспечивают более высокие расходы жидкости и газа, работают более интенсивно, обеспечивают возможность тонкого разделения смесей.

Полная башня с разбрызгиванием жидкости представлена на рис. 78. В реакторах такого типа (а также в полых камерах с разбрызгиванием жидкости) развитие поверхности жидкой фазы происходит ее диспергированием, т. е. разбрызгиванием, распылением пневматическим или механическим путем в объеме при потоке газа. Полный колонный реактор с разбрызгиванием жидкости применяется, например, в производстве серной кислоты для очистки газов от пыли и газообразных примесей.

Устройство пенного реактора показано на рис. 79. В этом реакторе газ проходит снизу вверх через решетку и находящийся на ней слой жидкости с такой скоростью, при которой силы трения газа о жидкость уравновешивают вес последней. В результате образуется взвешенный слой подвижной пены в виде быстро движущихся пленок, капель и струй жидкости, тесно перемешанной с пузырьками и струями газа. Скорость газа в сечении реактора может составлять от 0,7 до 3,5 м/с. При более высокой скорости газа взвешенный слой пены разрушается и уносится с газом в виде потока взвеси капель. При сильном уменьшении расхода газа происходит барботаж и полное прохождение жидкости через отверстия решетки. Однополочные пенные аппараты эффективно применяются для очистки отходящих газов от пыли и вредных газообразных примесей.

В последние годы разработаны конструкции пенных реакторов со стабилизатором слоя подвижной пены в виде решетки из перекрывающихся пластин, которая устанавливается на газораспределительной решетке. При этом получается более однородная подвижная пена, абсорбционно-десорбционные процессы интенсифицируются, становится возможной работа реактора без уноса пены при скоростях газа до 4,5 м/с.

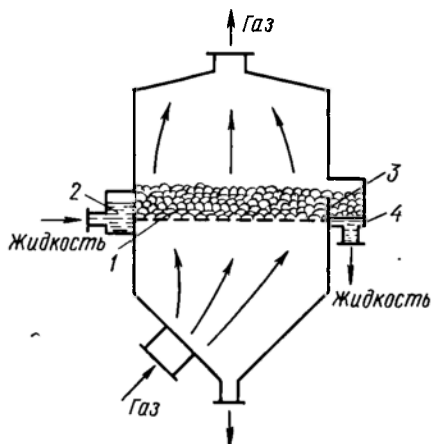


Рис. 79. Пенный аппарат:

1 — решетка; 2 — приемная коробка; 3 — сливной порог; 4 — коробка для разрушения пены

Для абсорбционно-десорбционных процессов применяются главным образом многополочные пенные реакторы с переливными трубами или без переливных устройств; в последнем случае вся поступающая жидкость постепенно протекает через отверстие решетки с верхней полки на следующую нижнюю навстречу газу, образуя при взаимодействии с ним на каждой полке слой пены. Число полок определяется заданными КПД и селективностью процесса.

Трубчатые реакторы (типа труба в трубе, см. рис. 67) для гетерогенных систем Г—Ж служат главным образом для высокотемпературных процессов пиролиза в органической технологии; они применяются также для абсорбционно-десорбционных процессов, например для абсорбции хлороводорода в производстве соляной кислоты.

3. СИСТЕМА ГАЗ—ТВЕРДОЕ (Г—Т)

Наиболее типичными технологическими процессами с участием газообразных и твердых реагентов (Г—Т) являются адсорбция газов твердыми адсорбентами и десорбция адсорбированных газов, реакции компонентов газовой фазы на твердых катализаторах, возгонка и конденсация паров твердых веществ, пиролиз твердого топлива, различные виды обжига твердых материалов и т. п. Наиболее характерны для системы Г—Т обжиг твердых веществ, а также адсорбционные процессы.

Обжигом называют многие высокотемпературные химико-технологические процессы с участием твердых и газообразных реагентов. При обжиге твердых материалов могут происходить разнообразные процессы, в том числе возгонка, пиролиз, диссоциация, кальцинация в сочетании с химическими реакциями. Реакции могут протекать в твердой фазе, между компонентами твердой и газовой фаз и, наконец, в газовой фазе. В процессе обжига нередко происходит частичное плавление твердого материала; появляется жидкая фаза, также взаимодействующая с другими. Одним из основных физико-химических явлений, протекающих при обжиге твердых материалов, будет их термическая диссоциация, т. е. разложение молекул на более простые. Диссоциация твердых веществ сопровождается обычно образованием газообразных продуктов: диоксида углерода, диоксида серы, водяного пара. Один из видов диссоциации при обжиге—кальцинация, т. е. удаление конституционной воды (связанной в виде гидратов) и диоксида углерода.

Газовая фаза образуется при обжиге твердых материалов за счет возгонки, диссоциации или других реакций в твердой фазе; иногда обжиг ведут с участием газа, содержащего кислород, оксид углерода, хлор и т. п. Газовая фаза в процессах пиролиза и обжига твердых материалов служит не только реагентом, но также и теплоносителем (полукоксование, кальцинация и т. д.) или, наоборот, охлаждающим агентом—для охлаждения продуктов

обжига (обжиг сульфидов в сернокислотном производстве и цветной металлургии, газификация топлива, производство силикатных материалов). В зависимости от состава подаваемого на обжиг газа (дутья) происходят различные реакции между газом и твердым материалом. По типу этих реакций обжиг делят на окислительный восстановительный.

Адсорбция — поглощение газов, паров или растворенных веществ из растворов твердыми или жидкими телами (сорбентами). Адсорбция тесно связана с поверхностными явлениями: удельной поверхностью адсорбента, поверхностным натяжением на границе сорбент — газ (или адсорбент — жидкость), ориентацией молекул в поверхностном адсорбированном слое газа или жидкости и т. п. Различают физическую адсорбцию, при которой не происходит химического взаимодействия, и хемосорбцию, сопровождающуюся образованием поверхностных химических соединений адсорбента с адсорбатом. Адсорбция газов и паров часто применяется в сочетании с десорбцией для регенерации адсорбента и выделения сорбированного газа в чистом виде.

Большое значение имеют адсорбционные процессы для тонкой очистки от вредных примесей отходящих газов различных производств.

Адсорбция газов на твердых телах имеет большое значение для гетерогенных каталитических процессов, в которых она служит обязательной стадией каталитического акта. Десорбция же продукта реакции с поверхности катализатора также является одной из стадий каталитического процесса.

В процессах с участием газовой и твердой фаз взаимодействие происходит на поверхности твердого реагента. В соответствии с этим в процессах, начинающихся с адсорбции, равновесие характеризуется законом распределения газового реагента между газовой фазой и твердой поверхностью, а также адсорбционной способностью твердого вещества при данных условиях. Эти закономерности определяют равновесную концентрацию газового компонента на поверхности твердого вещества. Если при физической адсорбции равновесие быстро достигается при низких температурах, то при активированной адсорбции (хемосорбции), требующей значительной энергии активации, скорость процесса при низких температурах мала и возрастает при повышении температуры до оптимальной в соответствии с законом Аррениуса. Адсорбционное равновесие характеризуется уравнением изотермы адсорбции

$$G_a = f(p^*).$$

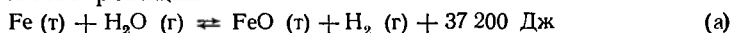
Одной из простейших изотерм адсорбции является изотерма Лэнгмюра

$$G_a = \frac{ABp^*}{1 + Ap^*}, \quad (VI.28)$$

где A , B — константы, зависящие от свойств поглотителя и поглощаемого вещества; G_a — количество вещества, поглощенное мас-

совой (или объемной) единицей адсорбента; p^* — равновесное парциальное давление адсорбируемого газа. Равновесный и фактический выход продукта физической адсорбции можно увеличить повышением концентрации адсорбируемого компонента в газе или повышением общего давления, проводя процесс при сравнительно низких температурах. Для увеличения фактического выхода продукта хемосорбции необходимо повышать температуру до оптимального значения. Важнейшим фактором увеличения равновесного и фактического выхода при адсорбции служит развитие поверхности твердого адсорбента (применение высокопористых тел), а также применение адсорбентов, обладающих высокой адсорбционной способностью.

Для процессов, сопровождаемых обратимой химической реакцией между твердыми и газообразными реагентами, равновесные концентрации и равновесный выход продукта определяются при помощи константы равновесия, рассчитанной по концентрациям или парциальным давлением газообразных реагентов и газообразных продуктов реакции. При расчете константу равновесия выражают только через равновесные концентрации компонентов газовой фазы, поскольку парциальные давления насыщенных паров твердых веществ малы и почти не изменяются. Если реакция идет без изменения числа молей газа, равновесие зависит только от температуры. Примером могут служить обе стадии производства водорода железопаровым способом — восстановление водорода из водяного пара железом и регенерация железа восстановлением его из оксидов водородом и оксидом углерода (водяным газом газификации твердого топлива). При получении водорода протекают реакции



Константы равновесия реакций (а) и (б) в общепринятой форме запишутся так:

$$K_p = \frac{p_{\text{FeO}}^* p_{\text{H}_2}^*}{p_{\text{Fe}}^* p_{\text{H}_2\text{O}}^*} \text{ и } K_p = \frac{p_{\text{Fe}_3\text{O}_4}^* p_{\text{H}_2}^*}{p_{\text{FeO}}^* p_{\text{H}_2\text{O}}^*}.$$

Поскольку для твердых фаз активности постоянны (при постоянной температуре), то при расчете константы равновесия величины p_{FeO} , p_{Fe} и $p_{\text{Fe}_3\text{O}_4}$ могут быть включены в величину K_p , т. е.

$$K_p \frac{p_{\text{FeO}}}{p_{\text{Fe}}} = K' = \frac{p_{\text{H}_2}^{*'}}{p_{\text{H}_2\text{O}}^{*'}}, \quad (\text{VI.29})$$

$$K_p \frac{p_{\text{Fe}_3\text{O}_4}^*}{p_{\text{FeO}}^*} = K'' = \frac{p_{\text{H}_2}^{*''}}{p_{\text{H}_2\text{O}}^{*''}}. \quad (\text{VI.30})$$

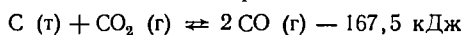
Выражая величину K' через равновесный выход водорода в молярных долях, получим

$$K' = x_p / (1 - x_p), \quad (\text{VI.31})$$

оскольку в этом случае $x_p = p_{\text{H}_2}^*/P$, а $1 - x_p = p_{\text{H}_2\text{O}}^*/P$, где P — общее давление газа (равное $p_{\text{H}_2} + p_{\text{H}_2\text{O}}$).

Как это видно из уравнения (VI.31), равновесие такого типа реакции определяется только температурой и не зависит от давления. Выход водорода увеличивается с понижением температуры, так как реакции (а) и (б) экзотермичны. Однако достаточно высокая скорость реакции достигается только при высокой температуре: около 700°C . При этом равновесный выход водорода не выше 60% и, следовательно, водяной пар не полностью используется даже при равновесии. Это один из существенных недостатков электропарового способа производства водорода.

Для взаимодействия твердых и газообразных веществ, происходящего с изменением числа молей газа, равновесие зависит также от давления в соответствии с принципом Ле Шателье. Например, для процесса восстановления CO_2 , протекающего в газогенераторах и доменных печах по реакции



выход CO увеличивается с повышением температуры и уменьшением давления. Выход продукта CO определяется составом равновесной газовой смеси и вычисляется при помощи константы равновесия при постоянном давлении:

$$K_p = \frac{(p_{\text{CO}}^*)^2}{p_{\text{CO}_2}^*}. \quad (\text{VI.32})$$

оскольку $x_p = p_{\text{CO}}^*/P$ и $1 - x_p = p_{\text{CO}_2}^*/P$, то

$$K = \frac{x_p^2 P^2}{(1 - x_p)P} = \frac{x_p^2 P}{1 - x_p}. \quad (\text{VI.33})$$

Для большинства высокотемпературных эндотермических процессов обжига и газификации твердых материалов равновесие практически полностью сдвинуто в сторону конечных продуктов. Изучению подлежат только кинетические закономерности.

При рассмотрении кинетики процессов в системе Г — в частности высокотемпературных процессов обжига твердых материалов, можно принять за основу модель сферической частицы с непрореагировавшим ядром. Эта модель предполагает, что реакция сперва протекает на твердой поверхности, причем зона реакции постепенно проникает в глубь частицы с образованием газообразных и пористых твердых («зола») продуктов реакции. В центре частицы остается непрореагировавшее ядро. При анализе этой модели можно выделить следующие элементарные стадии процесса: 1) диффузия газообразного реагента из потока газа к твердой поверхности; 2) диффузия газообразного реагента через слой твердых продуктов реакции; 3) химическая реакция на поверхности твердого реагента; 4) диффузия газообразных продуктов реакции через слой твердых продуктов реакции; 5) диффузия газообразного продукта в ядро газового потока.

Общее кинетическое уравнение взаимодействия Г—Т для рассматриваемой модели можно получить, определяя среднюю скорость процесса за время, необходимое для продвижения реакции до центра частицы:

$$u = kF\Delta C = \frac{1}{\frac{1}{k_r} + \frac{1}{k_3} + \frac{1}{k_T}} F\Delta C, \quad (\text{VI.34})$$

где k_r — коэффициент массопередачи ($1/k_r$ — сопротивление пограничной газовой пленки), м/ч; k_T — константа скорости химической реакции, отнесенная к единице твердой поверхности, м/ч;

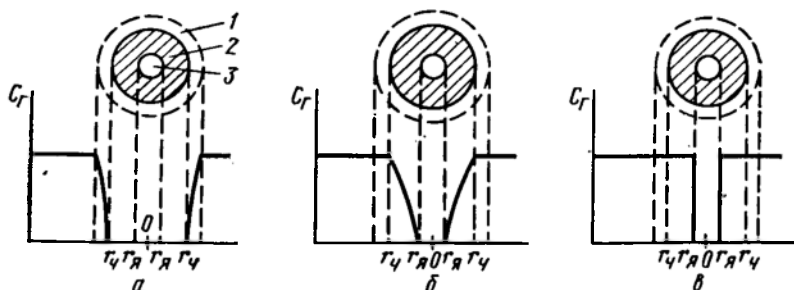


Рис. 80. Изменение концентрации газообразного реагента C_r в ходе взаимодействия с твердой частицей:

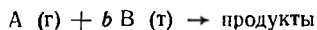
1 — газовая ламинарная пленка; 2 — слой продуктов реакции; 3 — непрореагировавшее ядро.

Лимитирующая стадия: а — внешняя диффузия; б — внутренняя диффузия; в — химическая реакция

$1/k_3 = r_q/2D$ — сопротивление слоя продуктов реакции при его средней толщине, равной половине радиуса частицы $r_q/2$; D — коэффициент диффузии газа в порах слоя продуктов реакции; ΔC — движущая сила процесса; $\Delta C = C_r - C^*$.

Для диффузионной области и для реакций первого порядка в кинетической области $\Delta C = C_r$, т. е. движущая сила эквивалентна концентрации газообразного реагента в газовой фазе.

Изменение концентрации газообразного реагента А (C_r) в ходе реакции



представлено на рис. 80.

Поскольку все элементарные стадии взаимодействия Г—Т идут последовательно, то общая скорость процесса определяется скоростью самой медленной (лимитирующей) стадии.

Л и м и т и р у ю щ а я с т а д и я — в н е ш н я я д и ф ф у з и я, т. е. диффузия через газовую пограничную пленку (рис. 80, а). Скорость процесса, равную скорости массопередачи, можно выразить уравнением

$$u = -\frac{1}{F_q} \frac{dG_A}{d\tau} = -\frac{1}{F_q} \frac{dG_R}{bd\tau} = k_r C_r, \quad (\text{VI.35})$$

з G_A и G_B —количества реагентов, выраженные в кмоль или кг; b —количество молей газа, реагирующее с 1 молем (или кг) твердого вещества.

Поскольку начальная межфазная поверхность F_q эквивалентна поверхности сферической частицы, то

$$F_q = 4\pi r_q^2 = \text{const}$$

$$u = \frac{1}{4\pi r_q^2} \frac{dG_B}{bd\tau} = k_r C_r, \quad (\text{VI.36})$$

з $G_B = \rho_T v$; ρ_T —плотность частицы; v —ее объем.

Количество прореагировавших веществ А и В эквивалентно уменьшению объема или радиуса непрореагировавшего ядра частицы т. е.

$$-dG_B = -bdG_A = \rho_T dv = \rho_T d\left(\frac{4}{3}\pi r_{\text{я}}^3\right) = 4\pi r_{\text{я}}^2 \rho_T dr_{\text{я}}, \quad (\text{VI.37})$$

з $r_{\text{я}}$ —радиус непрореагировавшего ядра.

Подставляя (VI.37) в (VI.36), имеем:

$$-\frac{1}{F_q} \frac{dG_B}{d\tau} = \frac{\rho_T r_{\text{я}}^2}{r_q^2} \frac{dr_{\text{я}}}{dr_q} = bk_r C_r. \quad (\text{VI.38})$$

еобразуя и интегрируя (VI.38), можно получить уравнение, характеризующее изменение массы непрореагировавшего ядра во времени:

$$-\frac{\rho_T}{r_q^2} \int_{r_q}^{r_{\text{я}}} r_{\text{я}}^2 dr_{\text{я}} = bk_r C_r \int_0^{\tau} d\tau, \quad (\text{VI.39})$$

куда определяется время, за которое радиус частицы изменит от r_q до $r_{\text{я}}$:

$$\tau = \frac{\rho_T r_q}{3bk_r C_r} \left[1 + \left(\frac{r_{\text{я}}}{r_q} \right)^3 \right]. \quad (\text{VI.40})$$

и полном превращении твердой частицы за время τ' , т. е. при $=0$,

$$\tau' = \rho_T r_q / 3bk_r C_r. \quad (\text{VI.41})$$

ошение

$$\tau/\tau' = 1 - (r_{\text{я}}/r_q)^3 = x_T. \quad (\text{VI.42})$$

актеризует степень превращения твердой частицы x_T .

Аналогичным путем можно получить уравнения, характеризующие время и степень превращения твердого вещества для других иницирующих стадий.

Лимитирующая стадия—внутренняя диффузия нового реагента через слой продуктов реакции (с. 80, б).

Скорость диффузии реагента А через слой продуктов реакции в соответствии с законом Фика выражается уравнением

$$u = -\frac{dG_A}{d\tau} = 4\pi r_i^2 D \frac{dC_r}{dr_i}, \quad (\text{VI.43})$$

где r_i — радиус непрореагировавшего ядра в данный момент времени τ_i .

Для данного момента времени поверхность ядра $F_i = 4\pi r_i^2$ постоянна. Интегрируя (VI.43) по толщине слоя продуктов реакции, получим

$$-\frac{dG_A}{d\tau} = \int_{r_{\text{ч}}}^{r_{\text{я}}} \frac{dr_i}{r_i^2} = 4\pi D \int_{C_r}^0 dC_p \quad (\text{VI.44})$$

или

$$-\frac{dG_A}{d\tau} \left(\frac{1}{r_{\text{я}}} - \frac{1}{r_{\text{ч}}} \right) = 4\pi DC_r. \quad (\text{VI.45})$$

Фактически размер непрореагировавшего ядра изменяется во времени. Для получения расчетного уравнения подставляем в (VI.45) значение dG_A из (VI.37). Тогда уравнение (VI.45) примет вид

$$-p_T \int_{r_{\text{ч}}}^{r_{\text{я}}} \left(\frac{1}{r_{\text{я}}} - \frac{1}{r_{\text{ч}}} \right) r_{\text{я}}^2 dr_{\text{я}} = bDC_r \int_0^{\tau} d\tau. \quad (\text{VI.46})$$

После интегрирования (VI.46) получим

$$\tau = \frac{p_T r_{\text{ч}}^2}{6bDC_r} \left[1 - 3 \left(\frac{r_{\text{я}}}{r_{\text{ч}}} \right)^2 + 2 \left(\frac{r_{\text{я}}}{r_{\text{ч}}} \right)^3 \right]. \quad (\text{VI.47})$$

Для полностью прореагировавшей частицы при $r_{\text{я}} = 0$

$$\tau' = p_T r_{\text{ч}}^2 / 6bDC_r. \quad (\text{VI.48})$$

Из (VI.47) и (VI.48) следует

$$\tau/\tau' = 1 - 3 (r_{\text{я}}/r_{\text{ч}})^2 + 2 (r_{\text{я}}/r_{\text{ч}})^3. \quad (\text{VI.49})$$

Переходя к степени превращения твердого вещества, получим

$$\tau/\tau' = 1 - 3 (1 - x_T)^{2/3} + 2 (1 - x_T). \quad (\text{VI.50})$$

Лимитирующая стадия — химическая реакция (рис. 80, в). Для реакции первого порядка по газообразному веществу А, концентрация которого определяет скорость реакции,

$$\begin{aligned} u = u_{\text{х.р}} &= -\frac{1}{F_{\text{я}}} \frac{dG_A}{d\tau} = -\frac{1}{F_{\text{я}}} \frac{dG_B}{bd\tau} = -\frac{1}{4\pi r_{\text{я}}^2} \frac{dG_A}{b d\tau} = \\ &= -\frac{1}{4\pi r_{\text{я}}^2} \frac{dG_B}{bd\tau} = k_T C_r. \end{aligned} \quad (\text{VI.51})$$

Подставляя в (VI.51) значение dG_B из (VI.37), имеем

$$-\frac{\rho_T 4\pi r_{я}^2}{4\pi r_{я}^2} \frac{dr_{я}}{d\tau} = -\rho_T \frac{dr_{я}}{d\tau} = bk_T C_T. \quad (VI.52)$$

Интегрируя (VI.52) в пределах $r_ч$ — $r_{я}$, находим время взаимодействия реагентов

$$\tau = \frac{\rho_T}{bk_T C_T} (r_ч - r_{я}). \quad (VI.53)$$

Время, необходимое для полного превращения частицы,

$$\tau' = \rho_T r_ч / bk_T C_T. \quad (VI.54)$$

Комбинируя (VI.53) и (VI.54), получим выражение, связывающее время полного превращения частицы со степенью превращения:

$$\frac{\tau}{\tau'} = 1 - \frac{r_{я}}{r_ч} = 1 - (1 - x_T)^{1/3}. \quad (VI.55)$$

Если скорость реакции определяется концентрацией реагента В, то следует привести аналогичные рассуждения.

Лимитирующую стадию процесса можно определить экспериментально, находя зависимость x_T (или u) от времени контакта, размеров частицы или температуры.

На рис. 81 показана теоретическая зависимость степени превращения от относительного времени контакта (τ/τ') для частиц данного размера. Сравнение кривых, построенных по опытным данным, с теоретическими кривыми, представленными на рис. 81 и отвечающими уравнениям (VI.42), (VI.50) и (VI.55), позволяет определить лимитирующую стадию рассматриваемого процесса.

Для частиц различных размеров можно установить лимитирующую стадию процесса, используя уравнения (VI.41), (VI.48) и (VI.54). Из этих уравнений можно получить соотношения, отвечающие времени превращения частиц радиуса $r_{ч1}$ и $r_{ч2}$, соответственно τ_1 , τ_2 , τ'_1 и τ'_2 . Полученные соотношения характеризуют соответствующие лимитирующие стадии:

внешняя диффузия

$$\tau_2/\tau_1 = \tau'_2/\tau'_1 = (r_{ч1}/r_{ч2})^{1,2-2}; \quad (VI.56)$$

внутренняя диффузия

$$\tau_2/\tau_1 = \tau'_2/\tau'_1 = (r_{ч1}/r_{ч2})^2; \quad (VI.57)$$

химическая реакция первого порядка

$$\tau_2/\tau_1 = \tau'_2/\tau'_1 = r_{ч1}/r_{ч2}. \quad (VI.58)$$

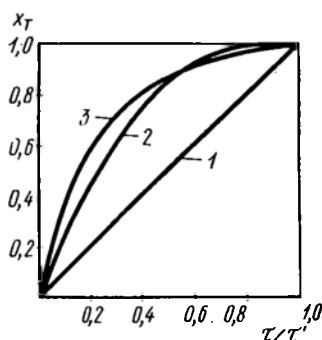


Рис. 81. Зависимость степени превращения x_T от относительного времени контакта (текущее время τ отнесено к времени полного превращения частицы τ'):

1 — лимитирующая стадия — внешняя диффузия; 2 — лимитирующая стадия — внутренняя диффузия; 3 — лимитирующая стадия — химическая реакция

При изменении режимных условий химический гетерогенный процесс может переходить из одной области в другую, что также позволяет экспериментально лимитирующую стадию процесса. Роль температурного фактора при определении лимитирующей стадии показана выше (см. рис. 73).

Зная лимитирующую стадию процесса в системе Г—Т, можно четко определить влияние режимных условий и выбрать наиболее рациональные методы интенсификации процесса при его реализации.

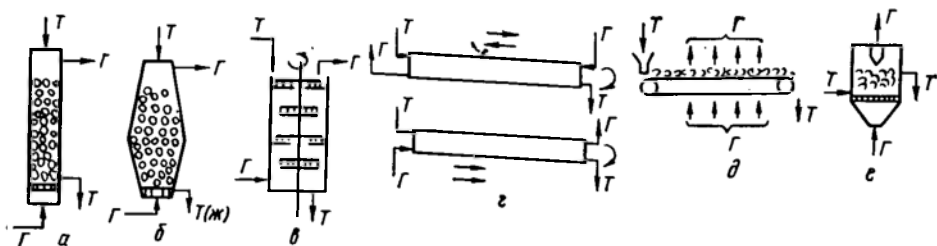


Рис. 82. Типы реакторов для процессов в системе Г—Т для политермического (а—д) и изотермического (е) режимов:

а — противоточный; загрузка и выгрузка твердых материалов систематическими порциями идеального вытеснения по обоим фазам; б — противоточный с движущейся твердой фазой; идеального вытеснения по обоим фазам; в — полочный с механической мешалкой; противоточный, режим движения фаз близок к вытеснению; г — барабанный с вращающимся корпусом; близок к идеальному вытеснению по газовой фазе; д — с механическим перемешиванием (транспортом) слоя; идеального вытеснения, перекрестный ток; е — со взвешенным (кипящим) слоем; близок к режиму смешения; перекрестный ток

Для проектирования реакторов, в которых осуществляются процессы с участием газов и твердых веществ, основой служат: а) кинетические закономерности, в частности уравнение скорости реакции на поверхности твердой частицы; б) гидродинамический режим обеих фаз в реакторе; в) данные о распределении размеров частиц в слое материала; г) данные о распределении температур и т. п. На рис. 82 приведены схемы некоторых типичных реакторов в системе Г—Т.

Большинство некаталитических процессов в системе Г—Т основано на химических реакциях и протекает при высоких температурах. Химические реакторы для осуществления такого рода процессов имеют общие характерные особенности и называются печами.

Промышленная печь — это аппарат, в котором вырабатывается теплота, используемая для тепловой обработки твердых материалов в самой печи. Теплота в ней выделяется за счет горения топлива, или протекания экзотермических реакций, или же за счет превращения электрической энергии в тепловую. Особенностью промышленных печей является совмещение в одном агрегате реакционного аппарата (осуществление определенного производственного процесса) и энергетического устройства (выделение и использование теплоты). В соответствии с этим к

промышленной печи предъявляются и технологические, и энергетические требования. При конструировании современных промышленных печей стремятся обеспечить выполнение следующих требований: 1) высокую производительность; 2) наиболее интенсивную передачу теплоты от источника энергии к нагреваемому материалу, изделию или реакционной смеси; 3) наиболее высокий коэффициент использования теплоты, сводя к минимуму тепловые потери и применяя различные способы регенерации теплоты; 4) максимальный выход продуктов при высоком их качестве; 5) простоту и прочность конструкции; 6) устойчивость в работе; 7) механизацию и автоматизацию работы печи.

Исключительное разнообразие применяемых в промышленности высокотемпературных процессов привело к большому количеству различных типов и конструкций используемых печей. Промышленные печи классифицируют по различным признакам: по отраслям производства, по источнику тепловой энергии, по способу нагрева, по технологическому назначению, по способу загрузки и т. п.

По источнику тепловой энергии различают:

1. Топливные печи, использующие твердое, пылевидное, жидкое и газообразное топливо.

2. Электрические печи, в которых источником теплоты является электрическая энергия.

3. Печи, в которых необходимая температура достигается за счет теплоты происходящей реакции (печи обжига колчедана и других сернистых руд, доменные печи, конверторы для выплавки металлов и т. п.).

По способу нагрева различают:

1. Печи прямого нагрева, подразделяемые на следующие группы: а) печи, в которых источник тепловой энергии находится в непосредственном соприкосновении с нагреваемым материалом (например, цементные печи, печи кальцинации в производстве глинозема, электродуговые печи прямого нагрева); б) печи, в которых тепловая энергия выделяется в нагреваемом материале (например, при обжиге шихты с топливом в шахтных печах, при обжиге колчедана, термоокислительном пиролизе метана); в) печи, в которых теплота от источника тепловой энергии передается к нагреваемому материалу посредством нагретого воздуха или топочных газов; г) печи, в которых значительная часть тепловой энергии передается излучением раскаленных твердых тел (туннельные печи, отражательные печи).

2. Печи косвенного нагрева, в которых теплота от источника тепловой энергии передается нагреваемому материалу через стенки (например, печи полукоксования и коксования с внешним обогревом, ретортные, тигельные и муфельные печи, трубчатые печи).

Законы теплопередачи аналогичны массопередаче, и способы интенсификации процессов, осуществляемых в промышленных топливных печах, во многом сходны с уже рассмотренными

(см. гл. II). Общее уравнение теплопередачи для топливных печей прямого нагрева с передачей теплоты посредством нагретых газов или излучения имеет вид

$$Q = \alpha F \Delta t, \quad (VI.59)$$

где Q — количество теплоты, переданной за единицу времени; Δt — средняя разность температур теплоносителя и нагреваемого материала; F — поверхность нагрева материала; α — коэффициент теплоотдачи, зависящий от относительной скорости перемещения теплоносителя и нагреваемого материала, их плотности, вязкости, коэффициента теплопроводности, теплоемкости, формы и состояния поверхности частиц (капель), конструкции печи и т. п.

Для интенсификации процессов массо- и теплопередачи в этих печах применяют следующие приемы: 1) увеличение движущей силы теплопередачи Δt повышением температуры теплоносителя и применением противотока теплоносителя и нагреваемого материала (туннельные печи, барабанные вращающиеся печи); 2) увеличение поверхности теплообмена измельчением нагреваемого материала и перемешиванием его в потоке теплоносителя (барабанные вращающиеся печи), распылением или взвешиванием материала в потоке газа, печи кипящего слоя), расплавлением нагреваемой шихты (домны, конверторы); 3) увеличение коэффициента теплоотдачи использованием теплоты излучения стен и свода печей (отражательные печи), повышением турбулентности потоков греющих газов, увеличением коэффициента теплопроводности при расплавлении нагреваемого материала и т. п. Для топливных печей косвенного нагрева

$$Q = k_T F \Delta t, \quad (VI.60)$$

где k_T — коэффициент теплопередачи. В общем случае

$$k_T = \frac{1}{\frac{1}{\alpha_1} + \frac{\delta}{\lambda} + \frac{1}{\alpha_2}}, \quad (VI.61)$$

где α_1 — коэффициент теплоотдачи от теплоносителя к стенке, отделяющей его от нагреваемого материала; α_2 — коэффициент теплоотдачи от стенки к нагреваемому материалу; δ — толщина стенки; λ — теплопроводность стенки.

В печах косвенного нагрева для увеличения Δt так же, как и в печах прямого нагрева, используют повышение температуры теплоносителя и принцип противотока между материалом и теплоносителем (трубчатые печи крекинга и перегонки нефти). Развитие поверхности теплообмена в печах косвенного нагрева достигается применением изогнутых и ребристых греющих поверхностей, например змеевиковых труб с ребристой поверхностью, конусообразных колец и т. п. (трубчатые печи, печи полукоксования угля в тонком слое). Для увеличения коэффициента теплопередачи уменьшают толщину стенок (например, в камерных коксовых печах), увеличивают коэффициент теплопроводности

стенки, повышают коэффициенты теплоотдачи α теми же способами, что и при прямом нагреве. Коэффициенты теплоотдачи α наиболее часто приходится определять в условиях конвективного теплообмена при вынужденном движении жидкости или газа. При этом обычно применяют критериальные эмпирические уравнения вида

$$Nu = AR^m Pr^n \Gamma^p, \quad (VI.62)$$

где $Nu = \alpha l / \lambda$ — тепловой критерий Нуссельта; $Re = \omega l / \nu$ — критерий Рейнольдса; $Pr = \nu / a$ — тепловой критерий Прандтля; $\Gamma = l_1 / l_2$ — геометрический симплекс (может быть несколько симплексов), характеризующий влияние соотношения конструктивных параметров аппарата на величину α ; l_1, l_2 — основные конструктивные размеры, влияющие на теплообмен, например диаметр аппарата, или грубы теплообменника, или насадки, высота аппарата, или слоя насадки, или элемента насадки и т. п.; λ — коэффициент теплопроводности; ω — линейная скорость газа или жидкости относительно теплообменной поверхности; ν — кинематический коэффициент вязкости; $a = \lambda / c_p \rho$ — коэффициент температуропроводности; c_p — удельная теплоемкость при постоянном давлении; ρ — плотность газа (жидкости). Коэффициент A и показатели степеней при критериях m, n, p определяются экспериментально. Значения A, m, n, p приводятся в книгах по теплопередаче и справочниках.

По технологическому назначению различают печи для удаления влаги из твердых материалов, которые называются сушилами; нагревательные печи для нагрева материалов без изменения их агрегатного состояния (термическая обработка металлов, отжиг стекла), плавильные печи для расплавления обрабатываемого материала (электропечи, вагранки), обжиговые печи для обжига минерального сырья и изделий из него (обжиг колчедана, известняка, керамики), печи пиролиза для герметической обработки топлива без доступа воздуха и т. п. В химической технологии рассматриваются печи, предназначенные для осуществления химико-технологических процессов. С этой точки зрения наиболее удобно относить печи к тому или иному типу по принципу устройства и работы. Такая классификация приведена в табл. 6.

С точки зрения технологии особенно важно проследить приемы, обеспечивающие перемешивание реагентов в печи и увеличение поверхности их соприкосновения. В шахтных, полочных, с насыплением твердого материала и печах кипящего слоя применяются основные методы перемешивания в системе газ — твердое (см. гл. II).

Шахтные печи — это топливные печи прямого нагрева с выделением теплоты в самом нагревательном материале за счет окисления твердого топлива (кокса), входящего в состав шихты. Рабочее пространство шахтных печей вытянуто вдоль вертикальной оси и образует шахту круглого или прямоугольного сечения. Шахта заполнена кусковым обжигаемым материалом (шихтой),

Таблица 6. Классификация промышленных печей по принципу их устройства и работы*

Тип печи	Название печи	Примеры процессов	Гидродинамический и тепловой режим
Шахтные	Доменная Вагранка Печи цветной металлургии Известковая Печи полукоксования с внутренним обогревом Газогенератор	Выплавка чугуна Плавка чугуна Плавка медных, свинцовых и никелевых руд Разложение (диссоциация) карбонатов Полукоксование угля и торфа Газификация твердого топлива	Близок к идеальному вытеснению по газовой фазе Политермический
Полочные	Механическая (многоподовая)	Обжиг колчедана, сернистых руд, концентратов и солей	То же
С распылением твердого материала	Печи пылевидного обжига Сушила	Обжиг колчедана, концентратов и руд цветных металлов Сушка материалов	»
Кипящего (взвешенного) слоя	Обжиговые Полукоксования Регенераторы Сушила Газогенераторы Печи крекинга	Обжиг колчедана, руд цветных металлов, известняка Полукоксование угля, торфа и сланца Выжигание углеродистых веществ с поверхности катализатора Сушка зернистых материалов Газификация твердого топлива Разложение гудрона и тяжелых нефтяных остатков в слое инертного зернистого теплоносителя	Близок к полному смешению по обеим фазам Изотермический
Барабанные, вращающиеся	Цементные Спекания	Образование минералов цементного клинкера Образование алуминатов и силикатов в производстве глинозема и силикатных материалов	Идеального вытеснения по газовой фазе

Тип печи	Название печи	Примеры процессов	Гидродинамический и тепловой режим
Барабанные, ращающиеся	Ферритные Кальцинации Обжиговые Печи для производства сульфитов натрия и бария Печи для производства термофосфатов Сушила	Образование феррита натрия Обезвоживание гидроксида алюминия, разложение гидрокарбоната натрия и т. п. Обжиг колчедана, глины, магнезита, доломита и др. Восстановление сульфатов Разложение, спекание, плавление фосфатов с добавками Сушка руд, минералов, солей и других веществ	Политермический
Туннельные канальные)	Обжиговые Пиролиза Цианамидные Плавильные Сушила	Обжиг огнеупоров, керамических изделий и т. п. Полукоксование сланца, пиролиз древесины и т. п. Азотирование карбида кальция Плавка серной руды Сушка керамических изделий	»
Туннельные канальные)			
Камерные	Печи для обжига керамических изделий Печи для обжига стеклянных изделий Кольцевые Муфели Реторты	Обжиг керамики и огнеупоров Обжиг стекла Обжиг кирпича и других керамических изделий Получение HCl и сульфата натрия, передел желтого фосфора в красный и т. п. Разложение магниевых солей, полукоксование, углежжение и сухая перегонка дерева и т. п.	Идеального вытеснения и промежуточный Политермический

Тип печи	Название печи	Примеры процессов	Гидродинамический и тепловой режим
	Камеры сгорания и горелки (факельные) Печи коксования и полукоксования Сушила	Сжигание фосфора в производстве H_3PO_4 , хлорирование метана, термоокислительный пиролиз метана, синтез хлороводорода и т. п. Коксование и полукоксование твердого топлива Сушка керамики огнеупоров, солей и других веществ	
Циклонные	Обжиговые Сжигания	Обжиг колчедана, руд цветных металлов Сжигание измельченного топлива, серы	Близок к полному смешению по обеим фазам Изотермический
Ванные	Отражательные Конверторы Тигельные	Выплавка стали мартеновским способом, выплавка и переплавка цветных металлов, варка стекла и т. п. Выплавка и переплавка стали, цветных металлов и др. Переплавка чугуна и термическая обработка цветных металлов	Разнообразные режимы
Ванные	Горшковые Печи для рафинирования	Плавка стекла, едкого натра Очистка цветных металлов	
Трубчатые	Пиролиза	Перегонка нефти и нефтепродуктов, крекинг нефти и нефтепродуктов, перегонка каменноугольной смолы, получение уксусного ангидрида, пиролиз углеводородов и т. п.	Идеального вытеснения по жидкой фазе
Электрические	Дуговые косвенного нагрева (с открытой дугой)	Плавка и рафинирование цветных металлов и сплавов	Разнообразные режимы

Тип печи	Название печи	Примеры процессов	Гидродинамический и тепловой режим
Электрические	Дуговые прямого нагрева (с закрытой дугой)	Выплавка качественной стали, получение ферросплавов, электрокрекинг метана и других углеводородов	Разнообразные режимы
	Сопротивления косвенного нагрева	Азотирование карбида кальция, получение карбида кремния и кварцевого стекла	То же
	Сопротивления прямого нагрева	Получение искусственного графита, сероуглерода, цианидов	»
	Комбинированные	Получение карбидов, возгонка фосфора, извлечение металлов из руд и концентратов, электролиз расплавов: оксида алюминия, поваренной соли, едкого натра, карналлита, получение электрокорунда и плавящихся огнеупоров	»
	Индукционные	Переплавка металлов и сплавов, варка кварцевого стекла	

* В этой классификации и при последующем рассмотрении типов печей в нескольких случаях сознательно допущено отступление от системы Г — Т. Такой подход вызван необходимостью совместного изучения печей как типичных химических реакторов, связанных едиными закономерностями и объединенных общими конструктивными особенностями.

образующим высокий фильтрующий слой. Твердый материал медленно движется вниз противотоком дутью — газам, реагирующим с твердым материалом на поверхности и в порах кусков. Обе фазы находятся при режиме, близком к идеальному вытеснению (см. рис. 82, а и б). Иногда шахтные печи обогревают газообразным топливом (природный газ), устанавливая горелки по периферии и в центре печи. Шахтные печи широко распространены в промышленности и применяются для выплавки чугуна, обжига известняка, сульфидных руд, газификации твердого топлива и т. п. Они отличаются большими размерами и высокой мощностью (например, до 10 000 т/сут чугуна при интенсивности свыше 2 т/сут на 1 м³ объема печи), сравнительной простотой устройства и обслуживания. Их работа непрерывна, полностью механизирована и в значительной степени автоматизирована. Интенсификация тепло- и массообмена в шахтных печах достигается применением противотока реагентов (обжигаемого материала и газов), высокой скоростью дутья (газового потока), обогащением дутья кислородом. Твердые материалы для интенсификации процесса обогащают флотацией, гравиметрическими и другими способами.

В печах других типов интенсификация процессов обеспечивается также увеличением поверхности соприкосновения путем измельчения твердых материалов. В шахтной печи сильное измельчение недопустимо, так как при мелкозернистом материале фильтрующий слой большой высоты создает громадное гидравлическое сопротивление; кроме того, нарушается равномерность распределения газа по сечению печи. Величина кусков обжигаемого материала в шахтных печах должна быть не менее 20 мм. Поверхность контакта фаз увеличивают применением пористого, твердого материала. Технологический расчет шахтных печей обычно сводится к определению расходных коэффициентов по сырью и топливу по данным материального и теплового балансов и к нахождению основных размеров печи. Реакционный объем некоторых видов шахтных печей v можно определить как сумму объемов шихты по зонам подогрева, обжига и охлаждения, зная время пребывания шихты в каждой из зон. Так, для шахтной печи обжига известняка (или мела)

$$v = \left(\frac{G_m}{\rho_m} + \frac{G_T}{\rho_T} \right) \tau_n + \left(\frac{G_m}{\rho_m} \frac{1+S}{2} + \frac{G_T}{2\rho_T} \right) \tau_{об} + \frac{G_m}{\rho_m} S \tau_{ох}, \quad (VI.63)$$

где G_m — расход обжигаемого материала (известняка), кг/ч; ρ_m — насыпная плотность известняка, кг/м³; ρ_T — насыпная плотность топлива (кокса), кг/м³; G_T — расход топлива, кг/ч; S — коэффициент усадки шихты при обжиге; τ_n , $\tau_{об}$, $\tau_{ох}$ — время пребывания шихты в зонах подогрева, обжига и охлаждения, ч. Время пребывания шихты в каждой из зон печи определяется по интенсивности теплопередачи от газа к обжигаемому материалу. Так, например, для нагрева обжигаемого материала в зоне подогрева от начальной температуры t_n до конечной температуры t_k (до которой следует подогреть материал в этой зоне) требуется время (в часах):

$$\tau_n = \frac{4\pi r^3 \rho c (t_k - t_n)}{3k_T F \Delta t 3600 \cdot 10^{-3}}, \quad (VI.64)$$

где r — средний радиус куска известняка, м; F — средняя поверхность куска известняка, м²; ρ — плотность нагреваемого материала (известняка), кг/м³; c — теплоемкость нагреваемого материала, кДж/(кг·К); k_T — коэффициент теплопередачи, Дж/(м²·К·ч); Δt — средняя разность температур теплоносителя (газа) и нагреваемого материала, град. Формула (VI.64) применима для материала заданной теплопроводности.

Современные доменные печи имеют полезный объем до 5000 м³ и состоят из следующих основных частей: засыпной аппарат, колошник, шахта, распар, заплечики, горн, фурмы и лещады (рис. 83). При помощи засыпного аппарата в колошник каждые 5—10 мин загружают шихту. Из колошника непрерывно отводят выделяющиеся доменные газы. Исходные материалы, двигаясь вниз по шахте, имеющей вид усеченного конуса, подгреваются, после чего происходят процессы восстановления оксидов железа

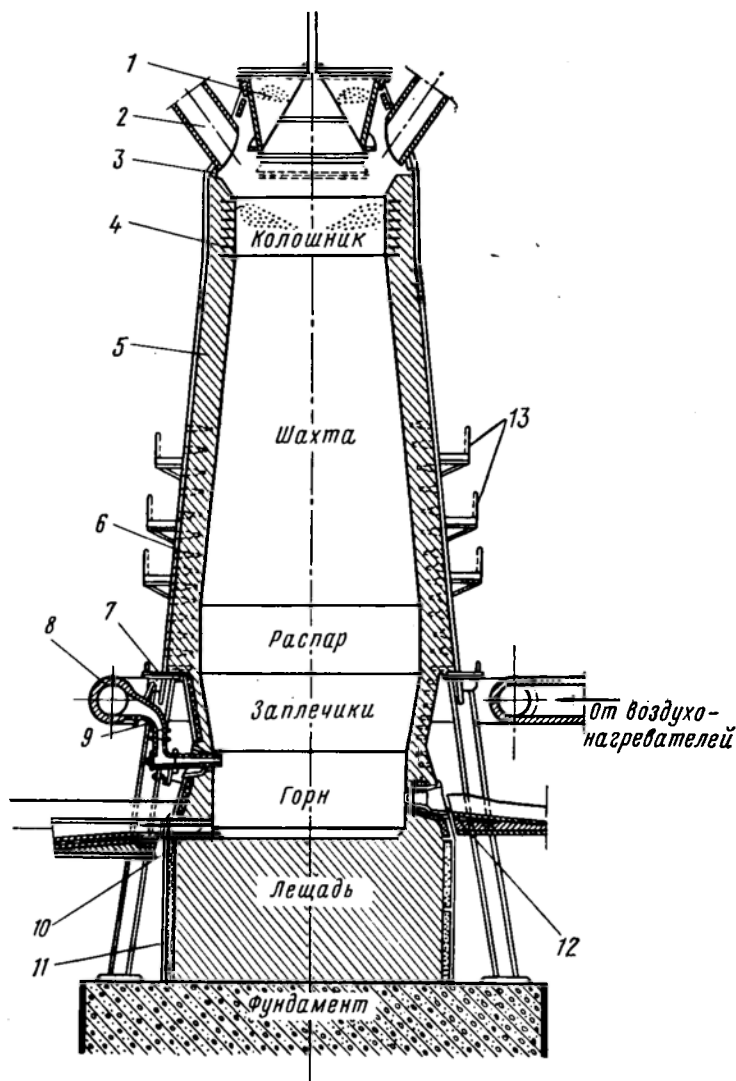


Рис. 83. Доменная печь:

1 — засыпной аппарат; 2 — газоотводы; 3 — стальной кожух; 4, 5 — футеровка; 6 — холодильник; 7 — опорное кольцо; 8 — кольцевой воздухопровод; 9 — фурменный рукав; 10 — летка для чугуна; 11 — кожух лещади; 12 — летка для шлака; 13 — кольцевая площадка

сидом углерода, который образуется в домне при взаимодействии кислорода (воздуха) с коксом. В горн через фурмы вдувают горячий воздух для горения топлива, в результате этого в зоне фурм (верхняя часть горна) температура достигает 1600—2000°C и более. Для интенсификации процесса на ряде заводов дутье добавляют кислород и природный газ. Восстановленное

в области распара (900°C) и заплечиков (свыше 1000°C) металлическое железо, проходя зону высоких температур, плавится, насыщается углеродом и стекает в горн в виде чугуна. Жидкий чугун и шлак периодически выпускаются через чугунную и шлаковую летки (узкие каналы, заделанные огнеупорной массой или металлической пробкой). Заделку и пробивание чугунной летки выполняют пневматические или электрические машины с дистанционным управлением. Стальной кожух доменной печи внутри футеруется огнеупорным шамотным кирпичом. Кроме того, для уменьшения выгорания футеровка охлаждается специальными холодильниками, которые расположены внутри нее.

Полочные механические печи относятся к печам прямого нагрева с выделением теплоты в обжигаемом материале в результате экзотермических реакций. В печах этого типа перемешивание реагентов, развитие и обновление поверхности взаимодействия измельченного твердого материала и газа производится при помощи механических мешалок, перегревающих и передвигающих твердый материал на полках (сводах) печи (рис. 82, в). Поверхность соприкосновения твердого материала с газом в полочных печах условно принимается равной площади всех полок:

$$F = \frac{\pi}{4} D_{\text{вн}}^2 n, \quad (\text{VI.65})$$

где $D_{\text{вн}}$ — внутренний диаметр печи; n — число сводов.

Механические полочные печи применялись для обжига колчедана и других сульфидных руд в цветной металлургии, сернокислотной и целлюлозно-бумажной промышленности. Эти печи имеют наиболее сложную конструкцию по сравнению с другими типами печей и отличаются малой интенсивностью (около $0,2 \text{ т}/(\text{м}^3 \cdot \text{сут})$ обжигаемого материала). Поэтому несмотря на устойчивость в работе данные печи в большинстве случаев заменены печами других типов.

Печь пылевидного обжига (рис. 84) работает по принципу распыления тонкоизмельченного обжигаемого материала в потоке воздуха, т. е. при прямоточном направлении движения реагентов. Это печь прямого нагрева, обогреваемая теплотой экзотермических реакций, протекающих при обжиге. Поверхность соприкосновения газа с обжигаемым материалом равна поверхности тонкоизмельченных частиц, т. е. она намного больше по сравнению с рассмотренными типами печей. Печь представляет собой стальной цилиндр, футерованный шамотным кирпичом и снабженный форсункой (соплом) для распыления материала, штуцерами для ввода и вывода газа (воздуха) и твердого остатка. Такие печи ограничено применяют для обжига колчедана в производстве серной кислоты. Сухой флотационный колчедан с первичным воздухом вдувается через форсунку (обычно расположенную в нижней части) внутрь раскаленной печи. Под напором струи воздуха пылевидный колчедан поднимается в верхнюю часть печи, где смешивается с вторичным воздухом, вдуваемым в

ечь для улучшения процесса обжига, который длится несколько секунд (во время полета пылинок). Образовавшийся огарок (твердый остаток) падает на конусоидное дно печи, откуда и удаляется. Гидродинамический режим обеих фаз близок к полному мешению. Газ с температурой 1000°C выводится из бокового штуцера в паровой котел-утилизатор, а затем на очистку от пыли.

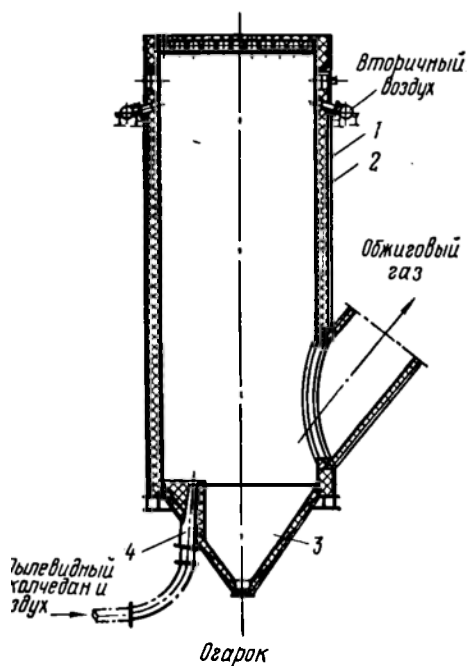


Рис. 84. Печь пылевидного обжига:
— кожух; 2 — футеровка; 3 — бункер; 4 — форсунка

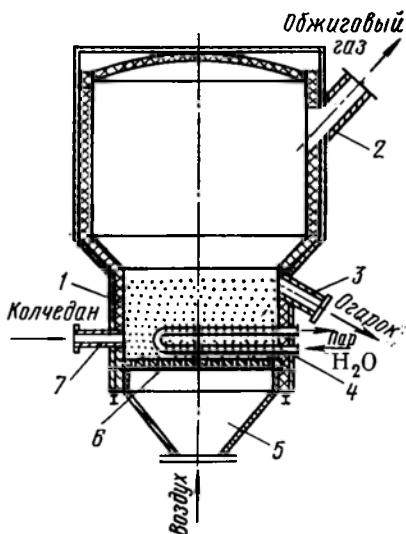


Рис. 85. Печь для обжига в кипящем (взвешенном) слое:

1 — камера горения; 2 — газопровод для отвода обжигающего газа; 3 — патрубок для выхода огарка; 4 — холодильник (секция парового котла); 5 — бункер; 6 — решетка; 7 — шнек для подачи обжигаемого твердого материала

большая реакционная способность пылевидных частиц, находящихся во взвешенном состоянии, позволила достичь большой интенсивности работы этих простых по устройству печей. Однако для пылевидного обжига требуется сухой, тонкодисперсный и ионодисперсный обжигаемый материал. Велик унос материала с оттоком газа и работа печи недостаточно устойчива. Поэтому печи пылевидного обжига не получили широкого распространения.

Печь кипящего (взвешенного) слоя (КС) схематично представлена на рис. 85. Частицы тонкоизмельченного обжигаемого материала (например, колчедана размером 0,01—0,5 мм поперечнике) подаются непрерывно на решетку, под которую

поступает воздух со скоростью, обеспечивающей переход частиц во взвешенное состояние, но недостаточной для уноса материала из печи. Находясь в непрерывном пульсационном движении, частицы одновременно двигаются (текут) по решетке печи, и при этом происходит их интенсивный обжиг.

Взвешенный слой твердых частиц неоднороден. В нем непрерывно возникают и поднимаются пузырьки газа (воздуха). По виду он напоминает кипящую жидкость, поэтому и называется кипящим слоем. Высота кипящего слоя определяется расстоянием от решетки до отверстия для выхода огарка, но может регулироваться и скоростью вывода огарка через отверстие в поде печи. Печь КС работает при режиме, близком к полному смещению в интервале скоростей $\Delta\omega_r$, определяемом полидисперсностью обжигаемого материала, т. е. начиная со скорости, при которой взвешиваются наиболее крупные частицы, и кончая скоростью, при которой уносятся из печи наиболее мелкие.

При монодисперсном материале рабочий интервал скоростей больше, унос меньше и работа печи устойчивее.

Критическая скорость псевдооживления $\omega_{в.}$, т. е. скорость воздуха, при которой частицы обжигаемого материала переходят во взвешенное состояние, определяется по величине истинной скорости взвешивания $\omega_{и.в.}$. Эта величина отвечает скорости воздуха в свободном объеме взвешенного слоя, т. е. в пространстве между зернами. Для ламинарного режима, т. е. при $Re \leq 17$ и $Ar \leq 1,7 \cdot 10^4$,

$$Re = 1,1 \cdot 10^{-2} Ar, \quad (VI.66)$$

где $Re = \omega_{и.в.} d / \nu$; $Ar = g d^3 \rho_r / \nu^2 \rho_g$; d — средний размер частиц, м; ρ_r и ρ_g — плотность газа и твердых частиц, кг/м³; ν — кинематический коэффициент вязкости, м²/с; g — ускорение свободного падения, равное 9,81 м/с². Для флотационного колчедана можно принять $d_{ср} = 0,07$ мм. Зерна такого размера взвешиваются при ламинарном режиме, следовательно, пользуясь формулой (VI.66), можно вычислить $\omega_{и.в.}$. При решении (VI.66) относительно $\omega_{и.в.}$ получим

$$\omega_{и.в.} = \rho_r d^2 / 10^2 \rho_g \nu. \quad (VI.67)$$

Фиктивная скорость взвешивания $\omega_{в.}$, т. е. скорость начала взвешивания частиц, рассчитанная на полное сечение печи, определяется по формуле

$$\omega_{в.} = \epsilon_0 \omega_{и.в.}, \quad (VI.68)$$

где ϵ_0 — порозность неподвижного слоя, т. е. его объемная доля, не занятая частицами. Для флотационного колчедана можно принять $\epsilon_0 = 0,4$. Рабочую скорость газа при полидисперсном материале выбирают так, чтобы она была больше скорости взвешивания наиболее крупных частиц. При этом часть наиболее мелких частиц может уноситься с потоком газа, что происходит в печах кипящего слоя.

В печах КС поверхность обжигаемых твердых частиц (эквивалентная поверхности контакта фаз) максимальна и полностью

мывается газом, велика турбулентность двухфазной среды и минимальны диффузионные сопротивления, что повышает коэффициенты массо- и теплопередачи. Благодаря перекрестному направлению движения реагентов в этих печах обеспечивается высокая движущая сила и наибольшая полнота процесса, т. е. максимален КПД. Время контакта составляет в печах КС несколько секунд, тогда как в механических полочных печах оно измеряется часами. Течи КС работают с высокой интенсивностью — в 10 раз интенсивнее, чем механические полочные, и в 1,5—2 раза интенсивнее, чем

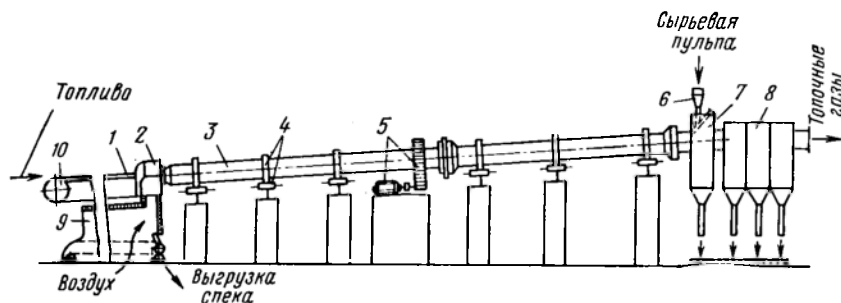


Рис. 86. Барабанная вращающаяся печь:

1 — горелка; 2 — головка печи; 3 — барабан; 4 — бандаж и опорные ролики; 5 — привод печи; 6 — питатель; 7 — пылесадительная камера; 8 — электрофильтр; 9 — колосниковый холодильник спека; 10 — вентилятор для подачи топлива

печи пылевидного обжига, поскольку в печах КС количество обжигаемых частиц в реакционном объеме больше. Температурный режим печи КС изотермический, что облегчает управление процессом, происходящим в реакторе. Теплота реакции горения используется для выработки пара. Поэтому в зоне кипящего слоя развешивают теплообменники для подогрева воды или секции труб павового котла.

Разработаны конструкции печей в комбинации с циклонами; в таких печах скорость газа выше скорости уноса частиц. Унесенные из слоя частицы улавливаются в «горячем» циклоне и возвращаются в слой. Эти печи с циркулирующим материалом имеют повышенную интенсивность работы.

Недостатком печей КС является высокая запыленность печного газа (до 200 г/м³). Печи КС широко применяют в промышленности для обжига колчедана, сжигания и газификации твердого топлива, обжига известняка, термообработки различных материалов.

Барабанная вращающаяся печь (рис. 86) представляет собой стальной, футерованный огнеупорным кирпичом барабан, установленный на опорных роликах под небольшим уклоном горизонтали (3—4°). Барабан вращается вокруг своей оси со скоростью 0,5—2 об/мин при помощи венцовой шестерни, насаженной на печь, и привода от электромотора. Применяют барабанные печи с противотоком, параллельным током и комбинированным

движением исходного материала и топочных газов. Развитие реакционной поверхности и перемешивание твердых и газообразных реагентов достигается вращением печи; вследствие этого происходит пересыпание твердого материала в потоке газа, движущегося вдоль печи. В загрузочную часть (головку) печи подаются исходные материалы в виде жидкой пульпы или сухой сырьевой смеси. Со стороны разгрузочной части (головки) печи через форсунки подается пылевидное, жидкое или газообразное топливо. Скорость движения материала во вращающихся печах можно определить по уравнению

$$\omega_m = B 2\pi r n \left(\frac{\beta + z \cos \alpha}{\sin \alpha} \right), \quad (\text{VI.69})$$

где ω_m — средняя скорость движения материала в печи, м/мин; B — коэффициент (для печей кальцинации гидроксида алюминия $B = 2,6$); r — радиус барабана печи, м; n — число оборотов барабана, об/мин; β — угол наклона барабана к горизонту, град; z — угол наклона поверхности материала к оси печи; α — угол естественного откоса материала, град.

Барабанные печи — топливные, прямого нагрева, обогреваемые главным образом непосредственным соприкосновением обжигаемого материала с источником теплоты — факелом и раскаленными топочными газами. Благодаря высокой разности температур факела и обрабатываемого материала, а также противотоку (чаще всего применяемому) в этих печах обеспечивается большая движущая сила теплопередачи. Барабанные вращающиеся печи отличаются большими размерами (длина до 200, диаметр до 5 м), высокой производительностью, простотой в устройстве и обслуживании, устойчивостью в работе, универсальностью действия. По этим причинам барабанные печи получили широкое распространение и являются типовыми печами и сушилками, применяемыми в самых разнообразных производствах: цемента и других силикатных материалов, глинозема, соды, щелочей, солей и многих других. Так как барабанные печи надежны и удобны в применении, то в настоящее время они больше распространены, чем печи КС, хотя последние обладают более высокой интенсивностью. Вращающиеся печи для производства цементного клинкера (см. рис. 86) имеют производительность до 75 т/ч. Исходная шихта загружается непрерывно в верхнюю часть печи и вследствие ее медленного вращения (1—1,5 об/мин) и наклона постепенно передвигается к нижнему концу, где выгружается спекшийся материал (клинкер). Необходимая теплота обеспечивается сжиганием газообразного, жидкого или пылевидного топлива, которое подается во внутреннее пространство печи с нижнего ее конца. Таким образом, топочные газы движутся противотоком сырьевой смеси, которая, постепенно нагреваясь, проходит зоны сушки, подогрева, кальцинации (900—1200°C) и охлаждения.

Туннельные (канальные) печи (рис. 87) представляют собой канал длиной до 200 м, выложенный из огнеупорного кирпича

ли металлический, футерованный огнеупорным кирпичом. Внутри анала по рельсам движутся вплотную примыкающие друг к другу вагонетки с обжигаемым материалом или изделиями навстречу потоку воздуха или газа, взаимодействующего с твердым материалом. Для наиболее полного использования теплоты вагонетки занимают максимальную площадь туннеля. Туннельные печи — топивные прямого нагрева, причем теплота передается горячими газами, движущимися противотоком нагреваемому материалу.

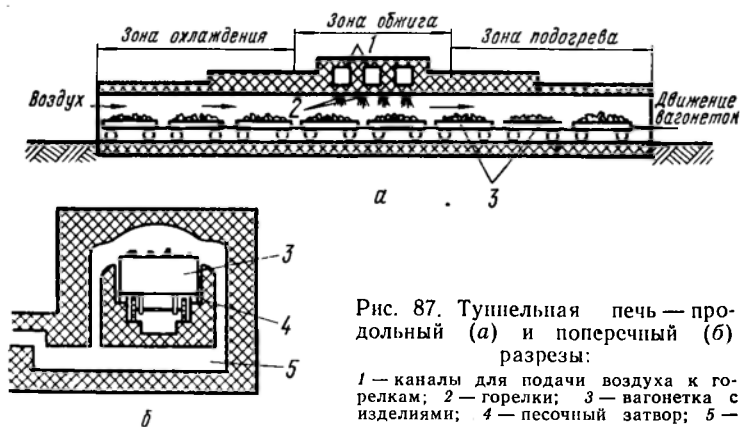


Рис. 87. Туннельная печь — продольный (а) и поперечный (б) разрезы:
1 — каналы для подачи воздуха к горелкам; 2 — горелки; 3 — вагонетка с изделиями; 4 — песочный затвор; 5 — дымоход

анал печи разделяется на зоны подогрева, обжига и охлаждения материала. В зоне обжига при помощи форсунок сжигается газообразное жидкое или твердое топливо и топочные газы передают в зону обогрева. В туннельных печах возможна наиболее тонкая регулировка температурного режима обжига во времени, их работу легко полностью автоматизировать. Печи работают непрерывно, обладают высокой мощностью (200 т/сут и более), просты в обслуживании, надежны в эксплуатации. Туннельные печи применяют для обжига огнеупоров и других керамических изделий, для полукоксования сланца, сухой перегонки дерева, выплавки слезы из руд и т. п.

Туннельные печи непрерывного действия для обжига керамических изделий (см. рис. 87) имеют канал длиной до 165 м и более, внутри которого по рельсам движутся плотно сомкнутые друг с другом вагонетки с нагруженными на них изделиями. Вагонетки уложены огнеупорным кирпичом и по бокам снабжены железными щитами, которые при движении вагонеток передвигаются по ложу песка, входя в него на 100—150 мм. Этим самым разобщается полость печи от подвагонеточного канала с рельсами. Таким образом песочный затвор предупреждает проникновение раскаленных газов под вагонетки. Все это позволяет предохранить нижние части вагонеток и рельсовый путь от воздействия температуры.

Камерные печи представляют собой закрытые камеры различной формы. Они применяются в разнообразных отраслях химической промышленности и могут отличаться друг от друга по условиям работы, конструкции и способу обогрева. Различные типы камерных печей работают, например, периодически или непрерывно, возможен прямой нагрев или косвенный — через стенки камеры; габариты и форма различных камерных печей меняются в широких пределах. Эти печи наиболее просты по устройству и поэтому по разнообразию применения находятся на первом месте. Они применяются в крупнотоннажных производствах, например для коксования каменных углей, которое производится в прямоугольных камерах периодического действия, обогреваемых через стенку и объединенных в батареи, включающие десятки камер. Батареи и множество камер (многокамерные печи) применяются и в других производствах, например при обжиге керамики. В этом случае осуществляется прямой нагрев изделий топочными газами. Иногда камерные печи косвенного нагрева, используемые, например, в производстве солей, называют муфелями. Для горелок и камер сгорания характерны небольшие размеры, прямой нагрев и непрерывность действия.

Ванными называются печи, в которых твердый материал плавится и подвергается дальнейшей термической и химической переработке в жидком состоянии. Это топливные печи прямого нагрева, причем теплота может передаваться нагреваемому материалу как конвекцией от горения газов, так и лучеиспусканием от факела горения газообразного топлива в рабочем пространстве печи, а также от раскаленных стен и свода. Ванные печи отличаются высокой интенсивностью массо- и теплопередачи прежде всего благодаря полному расплавлению нагреваемого материала, в результате чего резко возрастают коэффициенты массопередачи k и теплоотдачи α . Интенсивность теплопередачи в ваннных печах высока также за счет большой движущей силы процесса (высокая температура теплоносителя), быстрого движения нагретых газов и использования лучистой теплоты.

Наиболее совершенным типом ванной печи служат широко применяемые в металлургии и производстве стекла отражательные (пламенные) регенеративные печи, рабочее пространство которых включает углубленный под (ванну). В отражательных печах расплав непрерывно течет вдоль ванны и максимальное количество теплоты передается излучением факела и кладки печи, что значительно увеличивает коэффициент теплоотдачи α . Теплота топочных газов используется для предварительного подогрева воздуха и газообразного топлива в регенераторах. К типу отражательных печей относятся мартеновские металлургические печи, а также стекловаренные печи большой мощности. К ванным печам относятся сравнительно небольшие печи периодического действия — тигельные, применяемые в металлургии для выплавки специальных сплавов, и горшковые, которые используются в стекловарении для изготовления художественного стекла.

Трубчатые печи представляют собой камеры горения, в которых расположено большое количество труб как над огневым пространством, в котором сгорает топливо, так и в потоке горячих газов. Общая длина труб, размещенных в печи, достигает несколько километров. В трубчатых печах осуществляется косвенный нагрев. Нагреваемая жидкостная или газовая смесь быстро движется по трубам противотоком топочным газам, обогревающим внешнюю поверхность труб. Трубчатые печи обладают высокой прочностью и интенсивностью, устойчивостью в работе, сравнительной простотой устройства. Интенсивная работа этих печей достигается благодаря высокой скорости потока нагреваемого вещества внутри труб (большой коэффициент теплоотдачи) и разницей поверхности нагрева последних при большой разности температур Δt . Основная часть теплоты передается радиацией от пламени и раскаленной футеровки печей. Трубчатые печи широко применяются для химической переработки топлива и в органическом синтезе. В этих печах для обогрева используется газообразное или жидкое топливо. Существует много способов расположения труб, топочных устройств и схем движения перерабатываемого сырья.

Электрические печи применяются в электротермических процессах, при которых высокие температуры (до 3500°C) создаются преобразованием электрической энергии в тепловую. В электрических печах используют главным образом переменный электрический ток напряжением 50—130 В. Количество выделяющейся теплоты (Дж) рассчитывают по закону Джоуля:

$$Q = IU \tau \cos \varphi, \quad (\text{VI. 70})$$

где I — сила тока, А; τ — время, ч; U — напряжение, В.

Если требуется рассчитать сопротивление применяемого проводника R или длину проводника l , используют закон Ома:

$$U = IR \quad (\text{VI. 71})$$

следовательно,

$$Q = I^2 R \tau \cos \varphi, \quad (\text{VI. 72})$$

и

$$R = \rho \frac{l}{S}; \quad (\text{VI. 73})$$

— удельное сопротивление проводника, $\text{Ом} \cdot \text{мм}^2/\text{м}$; S — площадь сечения проводника, мм^2 .

Электрический нагрев по сравнению с другими видами нагрева имеет ряд преимуществ: 1) получение высоких температур; 2) большая скорость нагрева; 3) получение более высокого теплового КПД установок; 4) возможность выделения теплоты в самом нагреваемом веществе (например, в печах прямого нагрева); 5) исключение загрязнений нагреваемого вещества продуктами горения топлива; 6) облегчение автоматизации производственного процесса. Благодаря указанным достоинствам электрический нагрев широко применяется в различных производствах. Большое

распространение получили электротермические процессы в металлургии для производства специальных сталей, ферросплавов, цветных и редких металлов. Помимо металлов в электрических печах получают ряд неметаллических (химических) продуктов: карбид кальция, цианамид кальция, карбид кремния, карбид бора, электрокорунд, фосфор, сероуглерод, озон, ацетилен (при электрокрекинге метана), кварцевое стекло, плавленные и спеченные огне- и кислотоупорные материалы, графит и т. п. В электротермических производствах используются электрические печи различной мощности от нескольких сотен до 50 тыс. кВт. Все электротермические производства являются энергоемкими. Так, расход электрической энергии на производство 1 т составляет:

Вещество	Энергия, кВт · ч/т
Карбид кальция (80%-ный)	2700— 3200
Фосфор	13000—20000
Карбид кремния	9000—12000
Электрокорунд	1900— 3200

В связи с высоким расходом энергии электротермические процессы развиваются только на базе дешевой электрической энергии. Электрические печи разделяются на печи сопротивления, дуговые, комбинированные и индукционные.

4. СИСТЕМА ЖИДКОСТЬ — ТВЕРДОЕ (Ж — Т)

Процессы с участием твердых и жидких реагентов служат основой многих химических производств. К таким процессам относятся растворение твердых веществ и кристаллизация из растворов, экстрагирование и выщелачивание, плавление твердых тел и кристаллизация из расплавов, полимеризация в среде жидких мономеров с образованием твердых высокомолекулярных продуктов, коагуляция в коллоидных системах, диспергирование твердых частиц в жидкости, адсорбция растворенных в жидкости веществ и десорбция их, ионообмен между жидкостями и ионообменными смолами, катализ в жидкой фазе на твердых катализаторах и т. п.

Растворение твердых веществ в жидкости можно ориентировочно разграничить на физическое и химическое. Физическое растворение, при котором происходит лишь разрушение кристаллической решетки, обратимо, т. е. возможна обратная кристаллизация растворенного вещества. Химическое необратимое растворение сопровождается такого рода взаимодействиями растворенного вещества с растворителем или с химически активными веществами, присутствующими в растворе, при котором меняется природа растворенного вещества и его кристаллизация в первоначальном виде невозможна. Наибольшее применение в технике имеет избирательное растворение твердых веществ — экстрагирование или выщелачивание.

Экстрагированием, или экстракцией, называется разделение твердых или жидких смесей обработкой их раствори-

ями, в которых компоненты смеси растворяются неодинаково. Лечебные вещества экстрагируют из смеси органическими растворителями, минеральными кислотами, щелочами и водой. При выщелачивании в качестве растворителя часто используется вода и водные растворы (щелока). Процессы растворения, экстрагирования, выщелачивания на практике чаще всего сопровождаются кристаллизацией из растворов, т. е. выделением из раствора в твердом состоянии растворенных твердых веществ, их гидроксидов или новых соединений, полученных в результате химических реакций в растворе. Кристаллизация служит для разделения веществ из водных растворов, а также для очистки этих веществ. Кристаллизацию твердых веществ (например, солей) из водных растворов производят различными способами выпаривания растворов; в зависимости от этих способов различают несколько видов кристаллизации.

Полиэтермическая кристаллизация осуществляется выпариванием насыщенных растворов и применяется для веществ, растворимость которых при повышенных температурах выше, чем при низких.

Изотермическая кристаллизация, производимая выпариванием воды из растворов при постоянной температуре, используется для солей, растворимость которых мало зависит от температуры. Иногда кристаллизацию осуществляют введением в раствор веществ, понижающих растворимость основной соли. Такой тип кристаллизации называется выщелачиванием. Кристаллизация из растворов — типичный процесс химической технологии, особенно характерный для производства солей и минеральных удобрений, гидрометаллургических процессов, а также для производства ряда органических полупродуктов и продуктов.

Равновесие в системе Ж — Т основано на правиле фаз и выражается при помощи диаграмм фазового состояния, определяющих зависимость состояния системы и фазовых равновесий от ее состава или внешних условий. Анализ таких диаграмм позволяет определять равновесный выход продукта и условия максимального приближения реального производственного процесса к равновесию.

Рассмотрим применение фазовых диаграмм на примерах из технологии солей, которая основана на процессах растворения, выщелачивания, плавления и кристаллизации из растворов и расплавов.

В простейших случаях кристаллизации солей из водного раствора увеличение равновесного выхода твердой соли может быть достигнуто повышением концентрации соли в растворе, испарением растворителя или охлаждением раствора для понижения ее растворимости. Разделение солевых систем на компоненты и выбор условий, отвечающих максимальному равновесному выходу солей, осуществляют при помощи диаграмм растворимости. Так, производство основного калийного удобрения — хлорида калия из природного минерала — сильвинита ($KCl \cdot NaCl$) основано на различ-

ных температурных коэффициентах растворимости хлоридов калия и натрия (рис. 88). Диаграмма растворимости системы $\text{KCl}-\text{NaCl}-\text{H}_2\text{O}$ (рис. 89) показывает возможность разделения этих солей растворением KCl при высокой температуре и последующей кристаллизацией KCl при охлаждении. На рис. 89 точки E изотерм 25°C (линия $A_2E_2B_2$) и 100°C (линия $A_1E_1B_1$) отвечают совместному насыщению раствора обеими солями (эвтонические точки); линии B_2E_2 и B_1E_1 — растворам, насыщенным NaCl ;

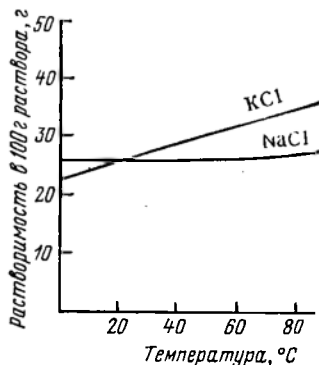


Рис. 88. Зависимость растворимости хлоридов калия и натрия от температуры

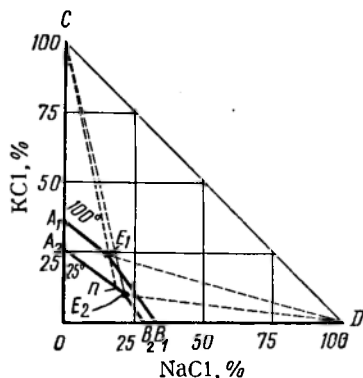


Рис. 89. Диаграмма растворимости в системе $\text{KCl}-\text{NaCl}-\text{H}_2\text{O}$ при 25 и 100°C

линии A_2E_2 и A_1E_1 — растворам, насыщенным KCl . Поле кристаллизации KCl находится внутри треугольника A_2E_2C , а поле кристаллизации NaCl — в треугольнике B_1E_1D . Сопоставление изотерм показывает, что при понижении температуры содержание NaCl в эвтоническом растворе повышается. Фигуративная точка системы (изображающая на диаграмме состояние системы), соответствующая составу эвтонического раствора, при охлаждении от 100 до 25°C переместится вдоль луча кристаллизации Cn от E_1 в точку n , т. е. окажется в поле кристаллизации KCl . Следовательно, при охлаждении раствора от 100 до 25°C кристаллизуется только KCl . Если после отделения осадка раствор вновь нагреть до 100°C , то он окажется ненасыщенным по KCl и практически насыщенным по NaCl . Если горячим раствором этого состава обработать сильвинит, то будет растворяться только KCl , а после отделения нерастворенного NaCl и охлаждения полученного эвтонического раствора (точка E_1) будет кристаллизоваться только KCl . В соответствии с диаграммами растворимости (рис. 88, 89) принципиальная схема циклического процесса получения KCl из сильвинита состоит из следующих основных операций: 1) выщелачивание KCl из сильвинита при $105-115^\circ\text{C}$ маточным раствором после кристаллизации KCl ; при этом в раствор переходит почти исключительно KCl , а NaCl остается в твердой фазе; 2) отделение горячего щелока от

ердого остатка NaCl и пустой породы; 3) охлаждение щелока, насыщенного NaCl и KCl, от 115 до 25°C; при этом происходит исталлизация KCl, а NaCl почти полностью остается в растворе; отделение кристаллов KCl от маточного раствора, насыщенного NaCl и KCl при 25°C, и сушка кристаллов KCl; 5) нагрев маточного раствора до 115°C и выщелачивание им новых порций сырья.

При помощи диаграмм растворимости (рис. 89) рассчитывают вносные составы раствора и количества выделяемой твердой фазы и выбирают наиболее эффективный цикл операций, при котором достигается наибольший выход KCl и NaCl. Для обратимых процессов между твердыми и жидкими реагентами равновесие можно охарактеризовать при помощи константы равновесия реакции в жидкой фазе. При этом применяют упрощенные выражения константы равновесия, включающие только концентрации основных компонентов, находящихся в жидкой фазе (см. гл. II, с. 45).

Кинетика взаимодействия в системе Ж — Т рассматривается на примере процессов растворения и выщелачивания. Обычно процессы растворения идут в диффузионной или переходной области. При физическом обратимом растворении разрушается кристаллическая решетка и частицы твердого вещества переходят в раствор. Скорость физического растворения для данной пары агентов (Ж — Т) определяется в основном законами диффузии поверхностью соприкосновения фаз, т. е. поверхностью кристалла. Скорость растворения u уменьшается при повышении концентрации растворенного вещества C в жидкой фазе по логарифмическому закону в соответствии с кинетическим уравнением физического растворения, характерным для режима неполного смешения:

$$u = kF (C_{\text{нас}} - C), \quad (\text{VI.74})$$

где k — коэффициент скорости растворения, зависящий от скорости диффузии и разрушения кристаллической решетки. Коэффициент скорости физического растворения иногда выражают следующим образом:

$$k = D/\delta, \quad (\text{VI.75})$$

где D — коэффициент диффузии растворенного вещества; δ — условная толщина пограничного диффузионного слоя.

Скорость физического растворения выражают при помощи теории подобия, пользуясь критериальными зависимостями типа

$$\text{Nu} = f(\text{Re}, \text{Pr}, \text{Ar}). \quad (\text{VI.76})$$

Так, критериальное уравнение для скорости растворения взвешенных кристаллов соли выражается следующим образом:

$$\frac{kl}{D} = A \left(\frac{\nu}{D} \frac{gl^3}{\nu^2} \frac{\rho_{\text{т}} - \rho_{\text{ж}}}{\rho_{\text{ж}}} \right)^{1/3}, \quad (\text{VI.77})$$

где l — средний линейный размер частицы; ν — кинематический коэффициент вязкости жидкости; $\rho_{\text{т}}$, $\rho_{\text{ж}}$ — плотности твердой частицы и жидкости (растворителя); A — постоянный коэффициент.

Для реакторов с мешалками коэффициент массопередачи k в кмоль/(м²·ч) можно определить по уравнению

$$kd/D = A (v/D)^{-0.5} B (nd^2/v), \quad (VI.78)$$

где A и B — коэффициенты, характеризующие тип мешалки (например, для пропеллерной мешалки $A=0,13$; $B=0,58$); n — число оборотов мешалки, об/с.

Кинетика растворения, сопровождающегося химическими реакциями, определяется двумя одновременно протекающими взаимосвязанными стадиями: 1) процессы на поверхности твердого вещества, зависящие от физико-химических и химических параметров; 2) диффузионный процесс, т. е. доставка растворенных частиц и продуктов реакции от поверхности твердого вещества в основную массу раствора. Так же, как и в абсорбционно-десорбционных процессах, при растворении и кристаллизации у поверхности раздела фаз предполагают существование пограничного слоя раствора с концентрациями, отличными от концентрации насыщения — меньшей при растворении и большей при кристаллизации. Скорость химического растворения выражается различным образом в зависимости от характера движущей силы процесса и преимущественного влияния на коэффициент скорости растворения химических или физико-химических факторов: констант скоростей химических реакций на поверхности твердого вещества или в растворе, толщины диффузионного слоя, коэффициентов диффузии, энергии кристаллической решетки и т. п. Скорость химического растворения выражают при помощи уравнения (VI.74). При этом влияние химических и физико-химических параметров учитывается величиной k . Для переходной области (при ω , v , $\rho = \text{const}$)

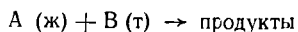
$$k = \frac{k_1 D / \delta}{k_1 + D / \delta} = \frac{k_1 D}{k_1 \delta + D}, \quad (VI.79)$$

где k_1 — константа скорости химических процессов на поверхности раздела фаз, которая изменяется с повышением температуры в соответствии с уравнением Аррениуса. Для кинетической области $k = k_1$. Если на поверхности твердого вещества идет быстрая химическая реакция и в раствор диффундируют только продукты реакции, то движущей силой процесса является концентрация активного вещества растворителя C_p :

$$u = k F C_p. \quad (VI.80)$$

Такой вид кинетического уравнения характерен для растворения металлов, их оксидов или карбонатов в кислоте. Возможны и другие типы химического растворения, описываемые более сложными кинетическими уравнениями. Процесс растворения (например, при разложении минералов кислотами) тормозится вследствие образования кристаллической корки продуктов реакции на поверхности частиц. При выщелачивании растворимой части пород скорость процесса замедляется в результате дополнительной стадии внутренней диффузии растворителя в поры твердого вещества.

Для математического описания кинетики процессов в системе — Т, сопровождаемых необратимой химической реакцией по

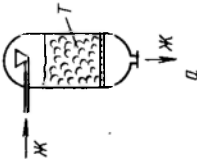
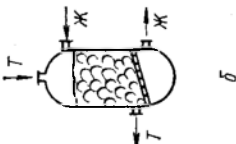
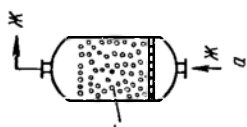
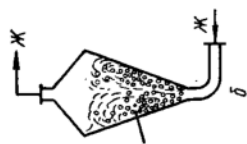
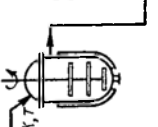
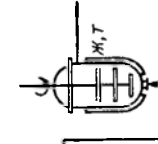


жет быть использована приведенная выше (с. 174) модель твердой частицы с непрореагировавшим ядром и соответственно уравнения этой модели (VI.35) — (VI.58).

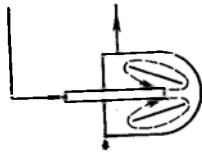
Интенсификацию процессов растворения, выщелачивания, экстрагирования осуществляют увеличением поверхности соприкосновения фаз F , измельчением твердого вещества, увеличением пористости и полным омыванием поверхности кристаллов жидкостью, повышением относительной скорости перемещения твердой и жидкой фаз (перемешивание). Повышение температуры также может служить одним из наиболее эффективных приемов ускорения процессов растворения и выщелачивания как в кинетической, так и в диффузионной области. Повышение температуры увеличивает скорость разрушения кристаллической решетки, химических реакций, уменьшает вязкость раствора и, следовательно, диффузионное сопротивление, увеличивает концентрацию насыщения $C_{нас}$ и соответственно движущую силу физического растворения. Для процессов растворения в диффузионной области преимущественным приемом интенсификации может быть интенсивное перемешивание, которое ускоряет диффузию, выравнивает концентрацию, а при химическом растворении способствует удалению газообразных продуктов реакции с поверхности растворяемого вещества. Для химического растворения, происходящего в кинетической области, интенсивность перемешивания играет подчиненную роль и только в том случае, когда процесс ускорен повышением температуры. При выщелачивании для повышения средней движущей силы процесса снижения потерь со шламом применяют противоток твердого материала и растворителя. Особо важным приемом интенсификации выщелачивания является применение пористых твердых материалов (спеков) для развития поверхности контакта фаз и ускорения диффузии внутри твердой фазы.

Реакторы для процессов в системе Ж — Т представляют собой типовую аппаратуру, в которой проводят физические процессы и операции (физическое растворение, экстрагирование, кристаллизацию) и химические процессы. Большинство химических процессов Ж — Т идет в диффузионной области, поэтому в аппаратах используют разнообразные приемы развития межфазной поверхности и повышают относительную скорость перемещения фаз. Эти приемы сводятся в основном к пропусканию жидкостей через фильтрующий или взвешенный слой твердого материала или к различным способам перемешивания. В табл. 7 рассмотрены некоторые типы реакторов для системы Ж — Т, сгруппированные по принципу их устройства и режиму перемешивания и перемещения фаз. Режим реальных промышленных реакторов лишь приближается к предельным идеальным моделям перемешивания (табл. 7).

Таблица 7. Типы реакторов для гетерогенных процессов в системе Ж—Т

Тип реактора	Конструктивные формы	Режим перемешивания и движения фаз*	Примеры процессов	Оrientировочная характеристика
С фильтрующим слоем твердого реагента	 	И. В. по жидкой фазе $\uparrow \downarrow$	Адсорбция, ионообмен, выщелачивание слюков	Малая интенсивность. Малые энергозатраты. Простота устройства. Хорошая управляемость и устойчивость в работе. Одиночный реактор работает периодически, батарея — непрерывно. Возможность достижения высокой селективности
Со взвешенным слоем твердого реагента: а — с обычным взвешенным слоем; б — с фонтанирующим слоем	 	П. С. $\rightarrow \uparrow \rightarrow (a)$ $\uparrow \uparrow$ в ядре слоя (б)	Адсорбция, ионообмен	Высокая интенсивность. Средние энергозатраты. Простота устройства, непрерывность работы, хорошая управляемость, возможность автоматизации процессов
С перемешивающими устройствами: а — с механическими мешалками	 	П. С. $\rightarrow$ или $\nrightarrow$	Растворение, экстрагирование, выщелачивание полимеризация	Высокая интенсивность. Большие энергозатраты. Хорошая управляемость, но недостаточная надежность в работе. Трудность замены частей

Продолжение табл. 7

Тип реактора	Конструктивные формы	Режим перемешивания и движения фаз*	Примеры процессов	Оrientировочная характеристика
Струйного смешения (струйно-циркуляционный смеситель)		П. С. ↑↑	Растворение, выщелачивание	Средняя интенсивность. Простота устройства, хорошая управляемость и устойчивость режима, надежность в работе, взаимозаменяемость частей. Замкнутая, циркуляционная схема установки
Трубчатый (барбанный)		И. В. ↑↑	Кристаллизация	Малая интенсивность. Простота устройства, надежность и устойчивость в работе. Непрерывного действия

* И. В. — идеальное вытеснение; П. С. — полное смешение; ↑↑ — прямая; ↓↓ — обратная; —↑ — противоток; —↓ — перекрестный ток.

Реакторы с фильтрующим слоем обычно состоят из полого цилиндрического корпуса, внизу которого укреплена горизонтально или наклонно ситчатая или колпачковая тарелка (иногда колосиковая решетка). На тарелке расположен слой пористого твердого материала (гранулы адсорбента или куски спека), через который пропускают жидкость. Величина межфазной твердой поверхности возрастает с увеличением пористости материала; внутренняя поверхность пор в сотни и тысячи раз превышает внешнюю поверхность. Основное сопротивление диффузии жидкого реагента

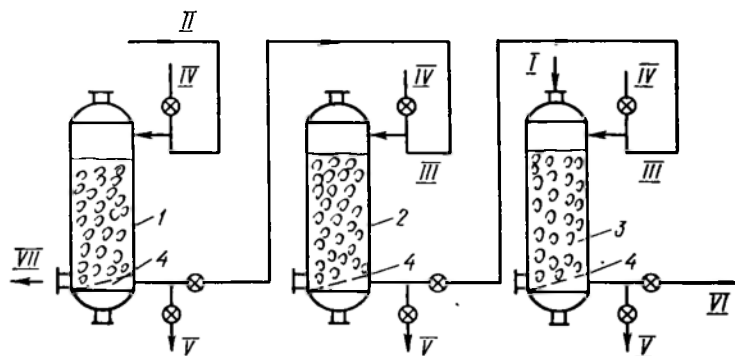


Рис. 90. Батарея диффузоров:

1—3—диффузоры; 4—наклонная решетка; I—загрузка твердого материала (спека); II—вход жидкости; III—вход жидкости из предыдущего диффузора; IV—вход промывной жидкости; V—выход промывной жидкости; VI—выход концентрированного раствора; VII—выгрузка отработанного спека

оказывают внутренние каналы пор, т. е. процессы идут в области внутренней диффузии. Направление потока жидкости и его скорость зависят от высоты фильтрующего слоя и размеров гранул. Чаще всего поток жидкости проходит в реакторе сверху вниз. В реакторах с фильтрующим слоем осуществляют различные адсорбционные процессы, ионнообмен (например, при умягчении воды), выщелачивание спеков в технологии солей, щелочей, глинозема и т. п.

На рис. 90 представлена батарея реакторов для выщелачивания пористых спеков так называемых диффузоров. Такие каскады диффузоров работают по принципу противотока, т. е. самый концентрированный раствор отводят из последнего по ходу жидкости диффузора и в него же загружают свежий спек. Из первого диффузора выгружают отработанный спек, а в него подают наиболее слабый раствор (воду), который укрепляется по мере прохождения через батарею реакторов.

Реакторы со взвешенным слоем зернистого твердого материала и жидкости, работающие непрерывно, все больше применяются для процессов адсорбции и ионообмена, заменяя малоинтенсивные, периодически работающие реакторы с фильтрующим слоем.

Реакторы с обычным взвешенным слоем пригодны при значительной разности плотностей жидкого и твердого реагентов и при крупных зернах последнего. Если разность плотностей фаз невелика и размеры гранул малы, то целесообразно применять реакторы с фонтанирующим слоем (рис. 91). Фонтанирующий слой — разновидность взвешенного слоя. Его применение особенно целесообразно при обработке полидисперсных, твердых материалов и когда из-за агрессивной реакционной среды недопустимо наличие металлической решетки (полки) реактора. В реакторе с фонтанирующим слоем линейная скорость $w_{ж}$ составляет десятки см/с, в то время как в обычном взвешенном слое T — $Ж$ она не превышает нескольких мм/с. Поэтому реактор с фонтанирующим слоем работает с большей интенсивностью и более производителен. Чтобы обеспечить создание фонтанирующего слоя, диаметр нижней части реактора d_a (рис. 91) не должен превышать диаметр трубопровода d_T ($d_a \leq d_T$). В области фонтана диаметр реактора $D_a \gg d_T$. Скорость жидкости в фонтане w_f превышает скорость, соответствующую уносу частиц w_y ($w_f \gg w_y$). При проведении в реакторе с фонтанирующим слоем ионообменного процесса, например извлечения из жидкости катионов редких металлов ионитными смолами, пропускают жидкость через реактор снизу вверх до насыщения ионита катионами. Регенерацию ионита ведут при том же направлении регенерирующей жидкости с получением концентратов редких металлов.

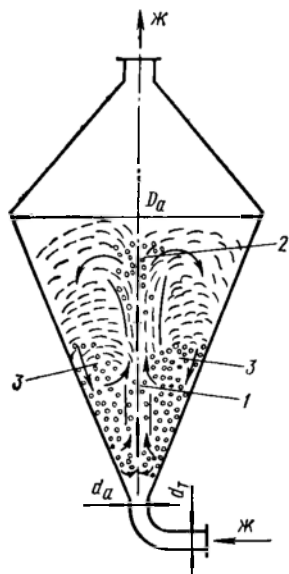


Рис. 91. Реактор с фонтанирующим слоем:

1 — фонтанирующее ядро;
2 — фонтан; 3 — плотный опускающийся слой; D_a — диаметр реактора в зоне фонтана; d_a — диаметр трубопровода

Реакторы с механическими мешалками, а также с пневматическим перемешиванием широко применяются для процессов в системе $Ж—Т$, в частности для растворения,

экстрагирования, выщелачивания, полимеризации, в технологии солей, в гидрометаллургии, в производстве органических веществ. Эти же реакторы применяют для гомогенных реакций в жидкой фазе и для взаимодействия несмешивающихся жидкостей ($Ж—Ж$). Тип мешалки определяется вязкостью реакционной среды. Для жидкостей с незначительной вязкостью применяют реакторы с пропеллерными мешалками (см. рис. 68), а также с пневматическими мешалками, т. е. перемешиванием за счет барботажного воздуха или пара через реакционную массу (см. рис. 69).

При средней вязкости жидкости применяют лопастные мешалки или мешалки спирального типа. Реактор с лопастной мешалкой представлен на рис. 92. При повышенной вязкости реакционной среды применяют реакторы с якорными мешалками (рис. 93).

акого типа мешалка может выдерживать большие механические нагрузки. Сечение лап якорной мешалки имеет гидродинамический рофиль, который позволяет производить перемещение слоев в вязкой среде с минимальным напряжением. Внешние части мешалки почти касаются стен, очищая их поверхность от слоя твердого материала.

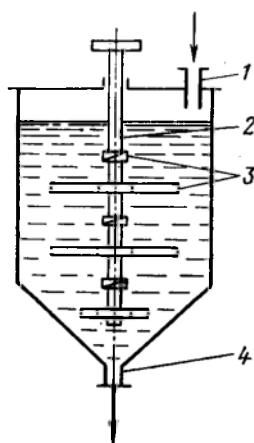


Рис. 92. Реактор с лопастной мешалкой:

1 — загрузка исходных реагентов; 2 — вал; 3 — лопасти; 4 — выгрузка продукта

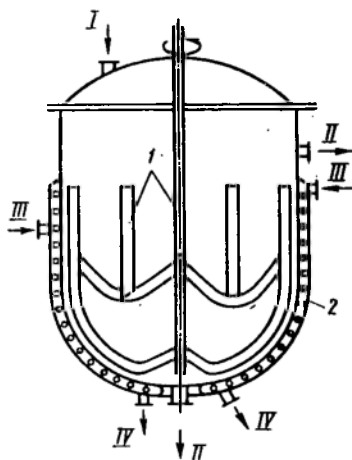


Рис. 93. Реактор с якорной мешалкой:

1 — мешалка; 2 — рубашка для обогрева; I — загрузка реагентов; II — выход продукта; III — выход пара; IV — выход конденсата

Одиночные реакторы с мешалками могут работать как периодически, так и непрерывно. Для обеспечения непрерывности процесса, а также для достижения заданной степени превращения реагентов в продукт (x) при минимальном реакционном объеме применяют систему последовательно соединенных реакторов с мешалками (каскад, батарею). Этот прием снижает общее время пребывания реакционной смеси, требуемое для обеспечения заданной x , так как с увеличением числа реакторов в батарее распределение времени пребывания в них реагентов приближается к распределению времени пребывания в реакторе идеального вытеснения (см. гл. III).

Реактор со шнеком (рис. 94) представляет собой корыто, в котором на горизонтальном валу вращается спиральный шнек, перебивающий твердый реагент (соль) с раствором и транспортирующий реакционную массу. Для ускорения процесса растворения реагенты нагревают обогревательными трубами (расположенными по бокам шнека), по которым циркулирует водяной пар, или при помощи острого пара. Реакторы со шнеком применяют, например, для переработки природных солей, в частности для горячего вы-

щелачивания KCl из сильвинита. Эти реакторы обладают высокой производительностью, но вследствие малой интенсивности работы имеют большие размеры (например, диаметр 4 м, длина 20 м).

Устройство струйно-циркуляционного смесителя рассмотрено в гл. V (см. рис. 70).

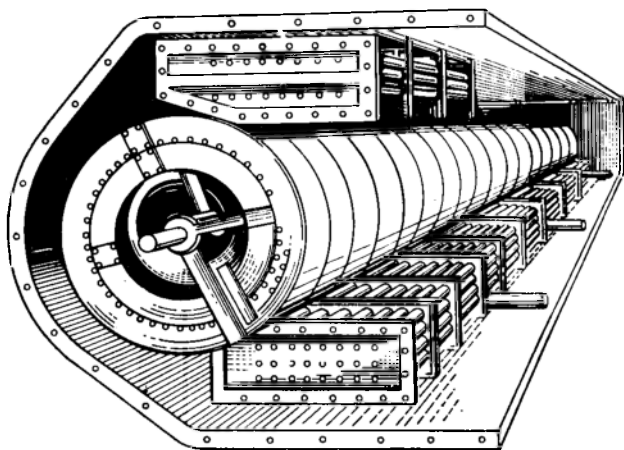


Рис. 94. Реактор со шнеком и трубчатыми нагревателями

5. ПРОЦЕССЫ В БИНАРНЫХ ТВЕРДЫХ, ДВУХФАЗНЫХ ЖИДКИХ И МНОГОФАЗНЫХ СИСТЕМАХ

К процессам, идущим с участием только твердых фаз ($T-T$), обычно относят спекание твердых материалов при их обжиге.

Спекание — это получение твердых и пористых кусков из мелких порошкообразных или пылевидных материалов при высокой температуре, не достигающей температуры плавления компонентов. При нагревании смеси твердых материалов шихты реакции могут идти как непосредственно между твердыми веществами, так и между твердыми веществами и газом или между твердым и жидкостью, образующейся при плавлении компонентов (шихты). Однако реакции между твердыми веществами без участия газовой или жидкой фазы, вследствие малой поверхности соприкосновения фаз и малых скоростей диффузии реагентов, протекают обычно с небольшой скоростью.

Фактически процессы в смеси твердых веществ: спекание, агломерация, применяемые в металлургии (в частности, в порошковой металлургии), в производстве вяжущих веществ, керамики, огнеупоров, идут с участием жидкой или газовой фаз. Процессы спекания происходят в реакторах-печах, например в барабанных вращающихся и в туннельных печах.

К технологическим процессам, происходящим с участием реагентов, находящихся в двух или более жидких фазах ($Ж-Ж$),

гносятся экстрагирование как метод разделения жидких смесей, эмульгирование и деэмульгирование.

Экстрагирование основано на обработке жидких смесей растворителями, избирательными по отношению к отдельным компонентам. Экстрагирование целесообразно применять, если смесь трудно или невозможно разделять ректификацией вследствие близости температур кипения, образования нераздельно кипящих смесей, недостаточной термической стойкости компонентов.

Экстрагирование в жидких смесях приобретает все большее значение в химической промышленности и применяется при очистке нефтепродуктов, при извлечении фенола из надсмольных и гочных вод коксования и полукоксования, в производстве анилина, для извлечения его из водных растворов, в производстве капрола (экстракция капролактама растворителями), при отмывке водой от кислот и щелочей различных органических жидкостей, при извлечении редких металлов из разбавленных растворов, в производстве брома и иода и т. п.

Эмульгирование — это процесс получения эмульсий, т. е. дисперсных систем, состоящих из двух несмешивающихся жидкостей, одна из которых распределена в другой в виде мелких капель.

Деэмульгирование — обратный эмульгированию процесс разделения (расслоения) эмульсий на исходные жидкости. Эмульгирование и эмульсии применяются при производстве многих пищевых продуктов, лекарств, пигментов и художественных красок, также для получения целого ряда важных высокополимеров методом эмульсионной полимеризации. Примером промышленного применения деэмульгирования может служить обезвреживание нефти разрушением ее эмульсии с водой при помощи ультразвука или другими методами.

В гетерогенной системе Ж — Ж протекают некоторые реакции органического синтеза, например нитрование и сульфирование, а также эмульсионная полимеризация.

Реакторы для гетерогенных реакций в жидкой фазе, как правило, снабжены мешалками различных типов с теплообменными устройствами (обычно косвенного теплообмена). Эти реакторы мешалками работают при режиме, близком к полному смешению, подчиняются кинетическим закономерностям, характерным для реакций в гомогенной жидкости (см. гл. V). В промышленности применяют реакторы для несмешивающихся жидкостей периодического и непрерывного действия, единичные и объединенные в каскад (см. рис. 27, табл. 2 и табл. 6). Для жидкостного экстрагирования используют также насадочные и ситчатые колонны с противоточным движением жидкостей: тяжелая — сверху вниз, а легкая — снизу вверх.

Многофазные процессы характерны для химических производств. Многие химико-технологические процессы происходят с участием нескольких фаз. В качестве типичных многофазных технологических процессов можно назвать, например, выплавку

чугуна и стали в металлургии, где участвуют твердые, жидкие и газообразные фазы; карбонизацию аммиачно-солевого раствора в производстве соды, где при взаимодействии газовой и жидкой фаз образуется твердая (гидрокарбонат натрия); образование двух жидких фаз (смолы и воды) при охлаждении коксового газа, образование газа и твердого остатка при пиролизе жидких углеводородов и т. п. Скорость многофазных процессов определяется взаимодействием между какими-либо двумя фазами, которое является наиболее медленным. При расчете многофазных процессов вводят упрощения, пренебрегая влиянием факторов, играющих сравнительно небольшую роль.

Глава VII

КАТАЛИТИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ И РЕАКТОРЫ

1. ЗНАЧЕНИЕ И ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ КАТАЛИЗА

Катализ — наиболее эффективное и рациональное средство ускорения химических реакций. Каталитические процессы применяются в промышленности в большом масштабе, причем область их применения прогрессивно растет. Подавляющее большинство новых производств, освоенных за последние годы химической промышленностью, включают каталитические процессы. Каталитические реакции подчиняются общим законам химии и термодинамики, но действие катализаторов значительно облегчает практическое осуществление ряда химических реакций. В присутствии катализаторов эти реакции ускоряются в тысячи и миллионы раз, протекают при более низких температурах, что экономически выгодно. Ряд промышленных процессов удалось осуществить только благодаря применению катализаторов.

Катализ применяется при получении важнейших неорганических продуктов основной химической промышленности: водорода, аммиака, серной и азотной кислот. Особенно велико и разнообразно применение катализа в технологии органических веществ, прежде всего в органическом синтезе — в процессах окисления, гидрирования, дегидрирования, гидратации, дегидратации и др. При помощи катализаторов получают основные полупродукты для синтеза высокополимеров. Непосредственное получение высокомолекулярных соединений полимеризацией и поликонденсацией мономеров также осуществляется с участием катализаторов. На применении катализаторов основаны многие методы переработки нефтепродуктов: каталитический крекинг, риформинг, изомеризация, ароматизация и алкилирование углеводородов. Жидкое моторное топливо из твердого (ожигание твердого топлива) получают при помощи катализаторов.

Т а б л и ц а 8. Классификация каталитических реакций и катализаторов

Схема реакции	Целевой продукт или процесс	Важнейшие катализаторы
Окислительно-восстановительные (гомолитические) реакции		
1. Окисление		
$\text{SO}_2 \xrightarrow{\text{O}_2} \text{SO}_3$	Серная кислота	Платина; пентоксид ванадия с сульфатами щелочных металлов; оксид железа; ионы Fe, Cu, Co в растворе; оксиды азота
$\text{CO} \xrightarrow{\text{O}_2} \text{CO}_2$	Очистка воздуха и других газов от CO	Гопкалит — смесь оксидов Mn, Cu, Co, Ag; платина, палладий
$\text{H}_2, \text{CH}_4 \text{ и др. углеводороды} \xrightarrow{\text{O}_2}$	Очистка газов и воздуха	Платина; палладий; Co; CuO; V ₂ O ₅
$\text{NH}_3 \xrightarrow{\text{O}_2} \text{NO}$	Азотная кислота	Платина в сплаве с Pd, Rh; Co ₃ O ₄ ; Fe ₂ O ₃ +Cr ₂ O ₃
$\text{HCl} \xrightarrow{\text{O}_2} \text{H}_2\text{O} + \text{Cl}_2$	Хлор	CuCl ₂ ; CrCl ₃
$\text{CH}_3\text{OH} \xrightarrow{\text{O}_2} \text{HCHO}$	Формальдегид	Ag; Cu; молибдат железа
$\text{CH}_4 \xrightarrow{\text{O}_2} \text{HCHO}$	»	Алюмосиликаты, модифицированные оксидом магния; оксиды олова; оксиды азота (NO ₂)
$\text{CH}_2=\text{CH}_2 \xrightarrow{\text{O}_2} \text{CH}_2-\text{CH}_2$	Оксид этилена	Ag
$\text{CH}_2=\text{CH}_2 \xrightarrow{\text{O}_2} \text{CH}_3\text{CHO}$	Ацетальдегид	Соли Pd и Cu
$\text{CH}_3\text{CHO} \xrightarrow{\text{O}_2} \text{CH}_3\text{COOH}$	Уксусная кислота	Соли Mn и Co (в жидкой фазе)
$\text{C}_{10}\text{H}_8 \xrightarrow{\text{O}_2} \text{C}_8\text{H}_4\text{O}_3$	Фталевый ангидрид	V ₂ O ₅ +K ₂ SO ₄
$\text{C}_6\text{H}_6 \xrightarrow{\text{O}_2} \text{C}_4\text{H}_2\text{O}_3$	Маленовый ангидрид	V ₂ O ₅ +MoO ₃
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3 \xrightarrow{\text{O}_2} \text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$	Бензальдегид	V ₂ O ₅ ; WO ₂ +MoO ₃ ; CuSO ₄
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3 \xrightarrow{\text{O}_2} \text{CH}_2=\text{CH}-\text{CHO}$	Акролеин	CuO; SnO ₂ +Sb ₂ O ₃ ; молибдат и вольфрам висмута
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3 + \text{NH}_3 + 1,5\text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_2=\text{CH}-\text{CN} + 3\text{H}_2\text{O}$	Акрилонитрил	Молибдат висмута, оксиды олова и сурьмы
$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + 3\text{H}_2$	Синтез-газ	Ni
$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$	Водород	Fe ₂ O ₃ +Cr ₂ O ₃ ; ZnO+Cr ₂ O ₃ +CuO; хромит меди
2. Гидрирование		Fe с промоторами (K ₂ O, Al ₂ O ₃ , SiO ₂ , CaO и др.)
$\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightarrow 2\text{NH}_3$	Аммиак	ZnO+Cr ₂ O ₃ (+CuO+K ₂ O)
$\text{CO} + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}$	Метанол	
$n\text{CO} + 2n\text{H}_2 \rightarrow \text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OH} + (n-1)\text{H}_2\text{O}$	Высшие спирты	Fe; карбид Fe с промоторами
$n\text{CO} + 2n\text{H}_2 \rightarrow n\text{H}_2\text{O} + \text{C}_n\text{H}_{2n}$	Углеводороды для получения ситина (синтетического бензина), сингола и моющих средств	Co+ThO ₂ +MgO; Fe+Cu с промоторами: Fe; Ni; Cr ₂ O ₃ +ZnO
$2n\text{CO} + n\text{H}_2 \rightarrow n\text{CO}_2 + \text{C}_n\text{H}_{2n}$		
$\text{C}_n\text{H}_{2n} + \text{H}_2 \rightarrow \text{C}_n\text{H}_{2n+2}$		

Схема реакции	Целевой продукт или процесс	Важнейшие катализаторы
$\begin{array}{ccc} \text{CH}_2\text{OCOR} & & \text{CH}_2\text{OCOR}_1 \\ & & \\ \text{CHOCOR} + 3\text{H}_2 & \rightarrow & \text{CHOCOR}_1 \\ & & \\ \text{CH}_2\text{OCOR} & & \text{CH}_2\text{OCOR}_1 \end{array}$ где R — непредельный радикал типа $\text{C}_{17}\text{H}_{33}$—, R_1 — предельный типа $\text{C}_{17}\text{H}_{35}$ — Каменный уголь $(\sim 4\% \text{H}_2) \xrightarrow{\text{H}_2}$ жидкие углеводороды (12 — 17% H_2) $\text{CO} \xrightarrow{\text{H}_2} \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$ $\text{CH}_2=\text{CH}_2 \xrightarrow{\text{H}_2} \text{CH}_3-\text{CH}_3$ $\text{RS} \xrightarrow{\text{H}_2} \text{RH}_2 + \text{H}_2\text{S}$ $\text{C}_6\text{H}_6 \xrightarrow{\text{H}_2} \text{C}_6\text{H}_{12}$ Пары $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2 \xrightarrow{\text{H}_2} \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ 3. Дегидрирование $\text{C}_4\text{H}_{10} \rightarrow \text{H}_2 + \text{C}_4\text{H}_8 \rightarrow \text{H}_2 + \text{C}_4\text{H}_6$ $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_5 \rightarrow \text{H}_2 + \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}_2$ $\text{C}_6\text{H}_{14} \rightarrow 4\text{H}_2 + \text{C}_6\text{H}_6$ (дегидроциклизация гексана) 4. Биохимические реакции, катализируемые ферментами* $\text{H}_2 + \text{HAD}^+ \rightleftharpoons \text{HAD} \cdot \text{H} + \text{H}^+$	Твердые жиры Моторные топлива Очистка газов Очистка газов от непредельных углеводородов Очистка нефтепродуктов от сернистых соединений Гидрирование двойной связи ароматических углеводородов Анилин Бутадиен Стирол Бензол Биоэлектрокатализ (разработка обратимых водородных электродов с ускорением ионизации водорода ферментом) Пищевая технология: а) один из процессов при получении черного чая;	Ni; Ni—Al Fe; сульфиды и оксиды Mo и W Ni; Cr_2O_3 Pt; Ni Оксиды и сульфиды Co и Mo Ni; Co; Pd; Pt Ni Cr_2O_3; фосфат Ni + Cr_2O_3 Соединения Fe, Cr, K, Mg, Ca, Cu Pt; Ni Фермент гидрогеназа водородоокисляющих бактерий Фермент o-дифенолксидаза
пирокатехин $\xrightarrow{+0,5\text{O}_2}$ o-хинон		

Схема реакции	Целевой продукт или процесс	Важнейшие катализаторы
$\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH})\text{COOH} +$ $+ \text{HAD}^+ \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COCOOH} +$ $+ \text{HAD} \cdot \text{H} + \text{H}^+$ $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + \text{HAD}^+ \rightleftharpoons$ $\rightleftharpoons \text{CH}_3\text{CHO} + \text{HAD} \cdot \text{H} +$ $+ \text{H}^+$	б) молочнокислое броже- ние в) спиртовое брожение	Фермент лактатдегид- рогеназа Фермент алкогольдегид- рогеназа

Кислотно-основные (гетеролитические) реакции

1. Гидратация	Этиловый спирт	H_2SO_4 ; H_3PO_4 на носи- телях; кремневольфрамо- вая кислота
$\text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$ $\rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	Ацетальдегид	HgSO_4 (суспензия в жидкости); фосфаты Са и Cd (синтез в газовой фазе)
$\text{CH}\equiv\text{CH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$ $\rightarrow \text{CH}_3\text{CHO}$	Ацетон	ZnO на угле (в газовой фазе)
$2\text{CH}\equiv\text{CH} + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow$ $\rightarrow \text{CH}_3-\text{CO}-\text{CH}_3 +$ $+ \text{CO}_2 + 2\text{H}_2$	Диэтиловый эфир	H_2SO_4 ; алюмосиликат, Al_2O_3 ; ThO_2
2. Дегидратация	Уксусный ангидрид	Триэтилфосфат
$2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} +$ $+ \text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$	Фенол	Al_2O_3 ; H_3PO_4 на но- сители
$2\text{CH}_3\text{COOH} \rightarrow (\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$	Полиэтилен	$\text{TiCl}_4 \cdot \text{AlR}_3$ (Циглера — Натта)
3. Гидролиз	Бутадиеновый каучук	Na ; $\text{TiCl}_4 \cdot \text{AlR}_3$ (Ц—Н)
$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HCl} +$ $+ \text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$	Изопреновый каучук	$\text{TiCl}_4 \cdot \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ (Ц—Н)
4. Полимериза- ция	Полиизобутилен	AlCl_3 ; BF_3
$n\text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow [\text{C}_2\text{H}_4]_n$	Фенолформальдегидная смола	Соляная или другие ки- слоты, едкий натр или другие щелочи в растворе
$n\text{C}_4\text{H}_6 \rightarrow [\text{C}_4\text{H}_6]_n$ $n\text{C}_4\text{H}_5\text{CH}_3 \rightarrow [\text{C}_4\text{H}_5\text{CH}_3]_n$	Моторные топлива	Аморфные алюмосилика- ты. Кристаллические це- олиты, содержащие окси- ды редкоземельных эле- ментов
$n \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{C}=\text{CH}_2 \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array} \rightarrow [\text{C}_4\text{H}_8]_n$	Изобутан	Алюмосиликат; AlCl_3 ; фосфаты
5. Поликонденса- ция	В производстве фенола	H_3PO_4 на носителе
$n\text{C}_6\text{H}_5\text{OH} + n\text{HCHO} \rightarrow$ $\rightarrow \text{смола} + \text{вода}$		
6. Крекинг угле- водородов		
Углеводороды $\text{C}_{20}-$ $-\text{C}_{15} \rightarrow \text{Углеводороды}$ C_6-C_{12}		
7. Изомеризация		
ч.бутан $\rightarrow$ изобутан		
8. Алкилирование углеводородов		
$\text{C}_6\text{H}_6 + \text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3 \rightarrow$ $\rightarrow \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_3$ $\quad \quad \quad $ $\quad \quad \quad \text{C}_6\text{H}_5$		

Схема реакции	Целевой продукт или процесс	Важнейшие катализаторы
Сложные процессы на бифункциональных катализаторах		
1. Риформинг	Высокооктановый бензин, ароматические углеводороды	Pt на фторированной Al_2O_3 ; оксид молибдена на оксиде алюминия; оксид хрома на оксиде алюминия
2. Гидрокрекинг	То же	Pt; Ni на кремнемагнелиевом носителе; кобальтомолибденовый катализатор на оксиде алюминия
3. $2C_2H_5OH \rightarrow CH_2=CH-CH=CH_2 + H_2 + 2H_2O$	Бутадиен	Смесь оксидов: ZnO , Al_2O_3 , MgO и др.

* HAD — обозначение кофермента, т. е. небелковой части фермента, которая участвует в каталитическом процессе путем переноса электронов или протонов или определенных химических группировок. В рассматриваемых реакциях кофермент (HAD^+) служит акцептором водорода.

Некоторое представление о каталитических процессах, применяемых в промышленности, дает табл. 8.

2. СУЩНОСТЬ И ВИДЫ КАТАЛИЗА

Катализом называется изменение скорости химических реакций или их возбуждение в результате воздействия веществ-катализаторов, которые участвуют в реакции, вступая в промежуточное химическое взаимодействие с реагентами, но восстанавливают свой химический состав по окончании каталитического акта.

Катализаторами могут быть различные вещества: газы, жидкости и твердые тела. По принципу фазового состояния реагентов и катализатора каталитические процессы разделяют на две основные группы: гомогенные и гетерогенные. В особую группу следует выделить микрогетерогенные, в частности ферментативные, каталитические процессы.

При гомогенном катализе катализатор и реагирующие вещества находятся в одной фазе — газе или растворе. При гетерогенном катализе реагент и катализатор находятся в разных фазах. Микрогетерогенный катализ происходит в жидкой фазе с участием коллоидных частиц в качестве катализаторов. При ферментативном катализе, который происходит в растительных и животных клетках, катализаторами служат коллоидно-растворенные белковые частицы — ферменты, ускоряющие сложные органические процессы живой природы. Если в присутствии катализатора реакции ускоряются, то это явление называют

положительным катализом и это понятие часто отождествляется с общим понятием «катализ».

Существуют и применяются вещества, замедляющие, тормозящие химические реакции, — антикатализаторы и ингибиторы. Это явление иногда называют отрицательным катализом. В промышленной практике положительный катализ имеет несравнимо большее значение, чем отрицательный.

Сущность положительного катализа одинакова для всех его видов: гомогенного, гетерогенного, ферментативного. Каждый из этих видов имеет свои отличительные особенности. В общем случае ускоряющее действие катализаторов принципиально отличается от действия других факторов, интенсифицирующих химические реакции: температуры, давления, радиационного воздействия, действия света и т. п. Повышение температуры, например, ускоряет реакцию увеличением энергетического уровня реагирующих молекул, активацией их за счет вводимой извне теплоты.

При внесении катализаторов энергетический уровень реагирующих молекул не меняется. Действие катализатора не смещает равновесия простой реакции, а лишь ускоряет достижение равновесия при данной температуре. Поскольку катализатор не влияет на равновесие, то катализатор является мягким приемом интенсификации химических реакций, не имеющим ограничений, характерных, например, для применения высоких температур или давлений.

Если термодинамически возможны различные параллельные реакции основного исходного вещества, то применение катализатора, ускоряющего одну из возможных реакций, позволяет подавлять остальные и получать такой целевой продукт, который при некатализитической реакции не получается. В ряде процессов применение катализаторов разного действия позволит получить со значительным выходом различные продукты. Например, как видно из табл. 8, окисление этилена на серебряном катализаторе лежит в основе производства оксида этилена, а на палладиевом катализаторе значителен выход ацетальдегида. Основной продукт, получаемый гидратацией ацетиленов, также зависит от применяемого катализатора (см. табл. 8) в совокупности с другими технологическими параметрами процесса.

Как показано выше (гл. II), для процессов, протекающих в кинетической области при незначительном осевом перемешивании,

$$u = \frac{dx}{d\tau} = k\Delta C. \quad (\text{VII.1})$$

Действие катализаторов заключается в неограниченном повышении константы скорости реакции k без влияния на движущую силу ΔC .

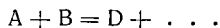
Ускоряющее действие катализаторов состоит в понижении энергии активации химической реакции в результате изменения реакционного пути с участием катализатора или вследствие осуществления реакции по цепному механизму при инициирующем действии катализатора (инициатора) (см. гл. V).

При изменении реакционного пути с участием катализатора реакция протекает через ряд элементарных стадий, которые требуют меньшей энергии активации, чем прямая реакция без катализатора. Скорость реакции тем больше, чем меньше энергия активации E , и вследствие экспоненциальной зависимости

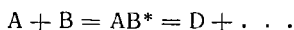
$$k = k_0 e^{-(E/RT)} \quad (\text{VII.2})$$

скорость реакции значительно возрастает даже при небольшом снижении энергии активации. В некоторых типах каталитических реакций одновременно с понижением E уменьшается предэкспоненциальный член k_0 в уравнении (II.2). Вследствие этого повышение константы и соответственно скорости реакции с применением катализатора несколько уменьшается по сравнению с рассчитанным на основе снижения E .

Рассмотрим энергетическую картину реакционной системы, например, для бимолекулярной реакции



проходящей в отсутствие катализатора по схеме



через образование активного комплекса AB^* .

В присутствии катализатора реакция идет по другому пути, через несколько элементарных стадий:



На рис. 95 показано изменение энергии реагирующей системы без катализатора и при участии катализатора для данной реакции. Если E — энергия активации некаталитической реакции, $E_{\text{кат}}$ — энергия активации каталитической реакции (по лимитирующему этапу); e_1 и e_2 — энергии активаций промежуточных стадий (а) и (б), то при $E_{\text{кат}} < E$ катализ положительный. Для каталитических реакций, в которых k_0 не изменяется по сравнению с некаталитическими, ускоряющее действие катализатора измеряется его активностью A , которая определяется соотношением констант скорости реакции с катализатором $k_{\text{кат}}$ и без катализатора k :

$$A = \frac{k_{\text{кат}}}{k} = \frac{e^{-(E_{\text{кат}}/RT)}}{e^{-(E/RT)}} = e^{\Delta E/RT}, \quad (\text{VII.3})$$

где ΔE — снижение энергии активации каталитической реакции по сравнению с некаталитической:

$$\Delta E = E - E_{\text{кат}}.$$

Применение катализатора может значительно понизить энергию активации ΔE , что приведет к колоссальному увеличению скорости реакции. Если, например, $\Delta E = 41\,800$ Дж/моль, то при 600 К

скорость каталитической реакции выше скорости некаталитической

$$A = e^{\frac{41800}{8,3 \cdot 600}} = 4 \cdot 10^3 \text{ раз.}$$

Таким образом, при открытии нового реакционного пути катализатор является активным участником процесса, причем это участие выражается в образовании с реагирующими веществами неустойчивых промежуточных соединений — активных комплексов, после распада которых катализатор регенерируется. Практическое поведение промышленных катализаторов связано с основными их технологическими характеристиками: активностью, температурой зажигания, избирательным действием (селективностью), износоустойчивостью, отравляемостью и т. п. Основной характеристикой катализаторов служит их активность A , т. е. мера ускоряющего действия катализатора по отношению к данной реакции.

При постоянстве движущей силы химической реакции активность катализатора определяется по уравнению (VII.3) или по формуле

$$A = u_{\text{кат}} - u (1 - \varphi_{\text{кат}}), \quad (\text{VII.4})$$

где $u_{\text{кат}}$ и u — скорость химической реакции при участии катализатора и без него; $\varphi_{\text{кат}}$ — доля объема реакционного пространства, занимаемая катализатором.

Для сравнения активности катализатора какой-либо химической реакции в разных условиях активность можно выразить через интенсивность каталитического процесса, т. е.

$$A = G_{\text{пр}} / \nu \tau, \quad (\text{VII.5})$$

где $G_{\text{пр}}$ — количество продукта, полученное за время τ .

Катализаторы не ускоряют диффузию, поэтому для каталитических процессов, в которых скорость химических и диффузионных стадий сопоставима, активность катализатора определяется не только скоростью химических реакций, но и коэффициентами диффузии из ядра потока к поверхности катализатора и внутри пор катализатора. В общем случае активность катализатора может быть функцией многих параметров технологического режима и физических свойств катализатора:

$$A = f(C_{\text{кат}}, C_{\text{а}}, C_{\text{исх}}, C_{\text{пр}}, C_{\text{прим}}, T, P, S_{\text{уд}}, d_{\text{э.ср}}, r_{\text{э}}, \omega, M_{\text{исх}}, M_{\text{пр}}, \dots), \quad (\text{VII.6})$$

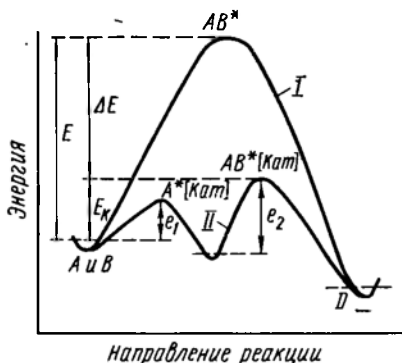


Рис. 95. Изменение энергии реагирующей системы при некаталитической (I) и каталитической (II) реакции

где $C_{\text{кат}}$, C_a , $C_{\text{исх}}$, $C_{\text{пр}}$, $C_{\text{прим}}$ — концентрации катализатора, активатора, исходных реагентов, продукта, примесей соответственно; T — температура; P — давление; $S_{\text{уд}}$ — удельная поверхность катализатора; $d_{\text{з.ср}}$ — средний размер (диаметр) зерен катализатора; r_a — эквивалентный радиус пор катализатора; $M_{\text{исх}}$, $M_{\text{пр}}$ — молекулярные массы исходных реагентов и продуктов реакции; ω — линейная скорость потока реагентов, влияющая на скорость процесса, протекающего во внешне-диффузионной области.

Чем активнее катализатор, тем при относительно меньшей температуре можно вести процесс, что дает значительные экономические и технологические преимущества, например увеличение равновесного и фактического выхода обратимых экзотермических реакций, уменьшение количества побочных продуктов, снижение расходных коэффициентов по сырью, улучшение качества продукта.

Для газообразных реагентов температура зажигания, т. е. та минимальная температура реагирующих веществ, при которой катализатор в достаточной мере увеличивает скорость реакции, зависит от активности твердых катализаторов.

Все каталитические реакции, происходящие при гомогенном и гетерогенном катализе, делят по типу взаимодействия катализатора с реагирующими веществами на два основных класса: окислительно-восстановительное (гомолитическое) взаимодействие и кислотно-основное (гетеролитическое) взаимодействие (см. табл. 8).

Общий механизм электронного окислительно-восстановительного катализа заключается в обмене электронами между катализатором и реагентами, который облегчает электронные переходы в реагирующих молекулах. Механизм обычного ионного, кислотно-основного катализа заключается в обмене протонами или ионами (катионами и анионами) между катализатором и реагирующими молекулами. Образующиеся промежуточные заряженные комплексы неустойчивы и распадаются или реагируют с другой молекулой. В обоих случаях катализатор регенерируется.

Катализаторы могут ускорять только одну реакцию или группу реакций, а также реакции различных типов, т. е. катализаторы обладают или индивидуальной специфичностью, или групповой специфичностью, а некоторые пригодны для многих реакций (см. табл. 8). Типичными катализаторами для окислительно-восстановительных реакций являются переходные металлы, или оксиды, и сульфиды металлов (полупроводники). Для кислотно-основных каталитических реакций типичными катализаторами являются растворенные кислоты и основания, твердые инертные вещества, пропитанные кислотами или основаниями, или твердые кислотные или основные катализаторы — ионные кристаллы, или ионные аморфные гели. Все твердые катализаторы кислотно-основных реакций являются изоляторами.

Одни и те же катализаторы могут ускорять многие реакции. Так, для реакций первого класса универсальными катализаторами

будут платина и железо, ускоряющие как окисление, так и гидрирование, а для второго класса — ионы водорода, ускоряющие реакции гидролиза, гидратации, изомеризации, поликонденсации. Сложные многокомпонентные катализаторы могут одновременно ускорять как окислительно-восстановительные, так и кислотно-основные реакции.

Избирательный (селективный) катализ — это катализ, при котором катализатор из нескольких возможных реакций ускоряет только одну целевую. Он важен для промышленности, особенно в производстве органических продуктов, когда селективность некоторых катализаторов позволяет сильно ускорять одну полезную реакцию, проводить процесс при пониженной температуре, подавляя другие реакции. Избирательность (селективность) действия катализатора $I_{\text{кат}}$ можно выразить отношением скорости образования целевого продукта к суммарной скорости превращения основного исходного вещества по всем направлениям:

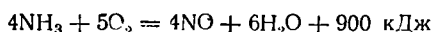
$$I_{\text{кат}} = \frac{dG_{\text{ц}}}{\frac{v_{\text{ц}}}{v_{\text{исх}}} [-dG_{\text{исх}}]}, \quad \text{(VII.7)}$$

где $G_{\text{ц}}$ — количество продукта; $v_{\text{ц}}/v_{\text{исх}}$ — соотношение стехиометрических коэффициентов при образовании продукта из основного исходного вещества; $G_{\text{исх}}$ — количество исходного вещества.

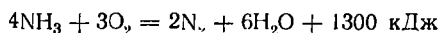
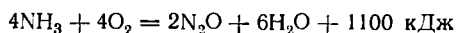
Общую (интегральную) селективность действия катализатора можно выразить соотношением

$$I_{\text{кат}} = \frac{G_{\text{ц}}}{G} = \frac{G_{\text{ц}}}{G_{\text{ц}} + G_{\text{поб}}}, \quad \text{(VII.8)}$$

где $G_{\text{ц}}$ — количество основного исходного вещества, превратившееся в целевой продукт, моль; $G_{\text{поб}}$ — количество исходного вещества, вступившего в побочные реакции, моль; G — общее количество основного исходного вещества, моль. Применяя различные избирательные катализаторы, можно из одних и тех же исходных веществ получить различные заданные продукты. Примером тонкой избирательности катализатора при возможности нескольких параллельных реакций одного и того же типа может служить окисление аммиака до оксида азота на платиновом катализаторе. В присутствии платины реакция



протекает практически полностью (при условии оптимального режима) за десятитысячные доли секунды, в то время как параллельные направления, более выгодные термодинамически,



не ускоряются платиновым катализатором и поэтому подавляются.

Дегидрирование этилового спирта при помощи оксида цинка или меди приводит к образованию ацетальдегида $C_2H_5OH = CH_3CHO + H_2$. В присутствии же алюмосиликата или Al_2O_3 происходит дегидратация спирта с образованием этилена: $C_2H_5OH = C_2H_4 + H_2O$.

Совмещенное дегидрирование и дегидратация этилового спирта в парах дает исходный мономер для синтеза каучука — дивинил (см. табл. 8). Применение избирательного катализа позволяет

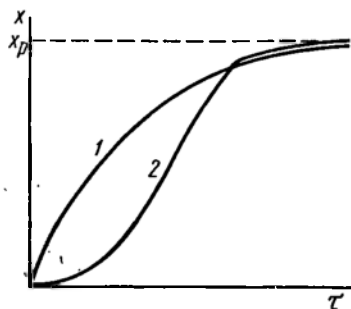


Рис. 96. Зависимость выхода продукта от времени:

1 — для обычной каталитической реакции; 2 — для автокаталитической реакции

осуществить целевой процесс с получением промежуточного продукта, который при некаталитической реакции превращается в последующие неценные вещества. Например, окисление метана имеет цепной характер и может проходить через последовательные стадии образования CH_3OH , CH_2O , $HCOOH$, CO и, наконец, продуктов полного окисления CO_2 и H_2O . Этот процесс можно задержать на заданной стадии применением тонко избирательных катализаторов в комплексе с другими оптимальными условиями технологического режима. Особо высокой индивидуальной специфичностью, а также и чрезвычайно вы-

сокой активностью обладают природные высокомолекулярные катализаторы-ферменты, ускоряющие строго определенные превращения только одного из веществ.

Автокаталитическими называются реакции, в которых катализатором является один из промежуточных или конечных продуктов реакции. Так, в цепных реакциях автокатализаторами служат свободные радикалы. К числу автокаталитических относятся некоторые реакции разложения взрывчатых веществ, горения, полимеризации и др. Восстановление никеля и меди из их оксидов водородом катализируется образующимися металлами. Для автокатализа характерна малая скорость реакций в начальный период, называемый периодом индукции, и быстрое нарастание выхода продукта в последующий период в результате возрастания количества катализатора (рис. 96). В дальнейшем выход продукта увеличивается согласно закону действующих масс, так же как и для обычных реакций.

Для возбуждения цепных реакций в исходную смесь обычно вносится вещество — инициатор, которое, реагируя с исходным веществом, вызывает зарождение цепи, т. е. образование первых свободных радикалов, и таким образом ускоряет реакцию подобно катализатору. Однако инициаторы в отличие от типичных катализаторов расходуются в процессе реакции.

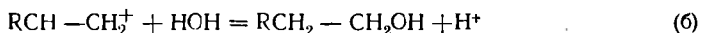
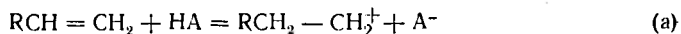
ГОМОГЕННЫЙ И ГЕТЕРОГЕННЫЙ КАТАЛИЗ

Гомогенный катализ может протекать в газовой или жидкой фазе. Механизм гомогенного катализа состоит в образовании между реагентами и катализаторами нестойких промежуточных соединений, существующих в той же фазе (газ или раствор), после распада которых катализатор регенерируется. В отличие от гетерогеннокаталитических реакций при гомогенных состав промежуточных соединений в ряде случаев можно выявить анализом. Процессы гомогенного катализа классифицируются по типу взаимодействия между реагирующими веществами и катализатором на окислительно-восстановительное и кислотно-основное взаимодействия. По фазовому состоянию гомогенные каталитические процессы делят на жидкофазные (в растворах) и газофазные.

Катализаторами в растворах служат кислоты (катион H^+), основания (анион OH^-), ионы металлов (Me^+ , Me^{2+}), а также вещества, способствующие образованию свободных радикалов.

Механизм кислотного-основного (ионного) катализа в растворах заключается в том, что идет обмен протонами между катализатором и реагирующими веществами, сопровождающийся внутримолекулярными превращениями. При кислотном катализе протон (или положительный ион) переходит сначала от катализатора к реагирующей молекуле, а при основном катализе катализатор служит вначале акцептором протона или донором аниона по отношению к молекуле реагента. В последующей стадии каталитической реакции протон перемещается в обратном направлении и катализатор восстанавливает свой состав. Активность катализаторов в кислотном-основном взаимодействии зависит от легкости передачи протона реагенту (кислотный катализ) или отрыва протона от реагента (основной катализ). Активность катализаторов — кислот оснований возрастает с ростом константы их диссоциации.

По такому типу протекают реакции гидратации, дегидратации, гидролиза, этерификации, поликонденсации в растворах. Примером кислотного-основного катализа в растворе может служить гидратация олефинов в спирты, катализируемая кислотами (НА). В общем виде



на стадии (а) катализатор служит донором протона; на стадии (в) катализатор регенерируется.

К ионным относятся и окислительно-восстановительные каталитические реакции в растворах, ускоряемые ионами металлов с переменной степенью окисления Cu^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{3+} . Примером может служить ускоряющее действие ионов Fe^{3+} при гомогенном окислении SO_2 в SO_3 в растворе сульфата железа, при пропускании че-

рез раствор смеси SO_2 с воздухом, в результате чего образуется серная кислота.

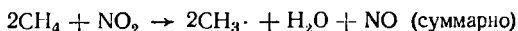
Газофазный гомогенный катализ, когда и реагенты и катализатор — газы, применяются сравнительно редко. Примером его могут служить дегидратация уксусной кислоты в парах при участии катализатора — парообразного триэтилфосфата, окисление метана в формальдегид воздухом, ускоряемое оксидами азота, окисление оксида углерода в диоксид в присутствии водяных паров и т. п. Газофазный катализ может осуществляться по молекулярному и радикальному цепному механизму.

При молекулярном механизме каталитической реакции происходит обмен атомами между катализатором и реагирующими веществами. Примером молекулярного механизма газовых каталитических реакций может служить перенос атома кислорода или хлора; так протекает окисление диоксида серы оксидами азота:

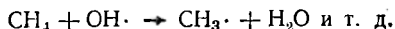
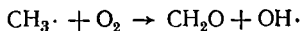


Радикальный механизм гомогенного катализа возможен как в газовой, так и в жидкой фазе. Катализатор служит инициатором, направляющим реакцию по цепному механизму. Ускорение достигается в результате появления богатых энергией частиц — свободных радикалов в процессе самой реакции. По такому механизму протекают некоторые окислительные реакции в газах, полимеризация в жидкой фазе и т. п. Типичным примером газофазной каталитической реакции радикального типа может служить действие оксидов азота на окисление алканов, в частности метана в формальдегид. Взаимодействие метана с оксидами азота вызывает цепную реакцию с относительно легким зарождением цепей и высокой скоростью их обрыва. Механизм этого процесса можно представить упрощенно следующей цепью реакций:

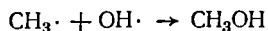
I. Зарождение цепи



II. Продолжение цепи



III. Обрыв цепи



Это прямое, целевое направление с образованием формальдегида ускоряется оксидами азота. Помимо того, протекают и другие реакции, ведущие к непосредственному образованию CH_3OH и к его окислению до CH_2O , а также к более глубокому окислению до HCOOH , CO и CO_2 и т. п.

Скорость гомогенного каталитического процесса зависит от ряда факторов: концентрации реагирующих веществ, концентрации катализатора, температуры, давления, интенсивности перемешивания. Зависимость скорости процесса от концентрации реагентов и катализатора определяется прежде всего соотношением скоростей элементарных стадий каталитического акта и условиями их равновесия.

В простейшем случае мономолекулярной реакции $A \rightarrow B + \dots$ каталитический процесс протекает в две стадии:



Если общая скорость катализа лимитируется стадией (а), то кинетическое уравнение имеет вид

$$u = dC_B / d\tau = k_1 C_A C_{\text{кат}}, \quad (\text{VII.9})$$

где k_1 — константа скорости стадии (а); $C_{\text{кат}}$ — концентрация катализатора.

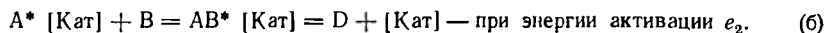
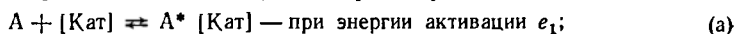
Если лимитирующей является стадия (б), то

$$u = dC_B / d\tau = k_2 K C_A C_{\text{кат}}, \quad (\text{VII.10})$$

где k_2 — константа скорости второй стадии (б); K — константа равновесия обратимой стадии (а). Это справедливо, если концентрация катализатора меньше стехиометрической по уравнению (а), т. е. если нет избытка катализатора. Рассмотрим бинарную реакцию



например, гидратация этилена), которая протекает по схеме



Если лимитирующей является первая стадия, т. е. $e_1 \gg e_2$, то общая скорость пропорциональна концентрации реагента А и катализатора (иона H^+ при гидратации этилена) до тех пор, пока концентрация катализатора меньше стехиометрической по стадии (а):

$$u = dC_D / d\tau = k_1 C_A C_{\text{кат}}. \quad (\text{VII.11})$$

Если лимитирует стадия (б), т. е. $e_1 \ll e_2$, то общая скорость процесса пропорциональна концентрации активного комплекса $A^* [\text{Кат}]$ и реагента В, т. е.

$$u = dC_D / d\tau = k_2 C_{A^* [\text{Кат}]} C_B, \quad (\text{VII.12})$$

где k_2 — константа скорости стадии (б). Величина $C_{A^* [\text{Кат}]}$ определяется константой равновесия обратимой стадии (а), т. е.

$$K = C_{A^* [\text{Кат}]} / C_A C_{\text{кат}}, \quad (\text{VII.13})$$

следовательно,

$$u = dC_D / d\tau = k_3 K C_A C_B C_{\text{кат}}. \quad (\text{VII.14})$$

Однако первый порядок по концентрации катализатора $C_{\text{кат}}$ сохраняется лишь до стехиометрии по стадии (а). При увеличении избытка катализатора показатель степени при $C_{\text{кат}}$ стремится к нулю.

Влияние температуры, давления и перемешивания на скорость гомогенно-каталитических реакций аналогично общим кинетическим закономерностям гомогенных процессов. Основным недостатком гомогенного катализа является трудность выделения катализатора из конечной продукционной смеси (жидкости или газа), в результате чего часть катализатора теряется безвозвратно, а продукт загрязняется им. При гетерогенном катализе газовая или жидкая реакционная смесь легко отделяется от твердого катализатора.

Гетерогенный катализ поэтому применяется в промышленности в значительно больших масштабах, чем гомогенный. По фазовому признаку известны различные виды гетерогенного катализа; используются жидкие катализаторы, ускоряющие реакции между несмешивающимися жидкостями или жидкостями и газами, и твердые катализаторы, ускоряющие реакции между жидкостями или газообразными реагентами. Большинство каталитических реакций — это реакции между газообразными реагентами с участием твердых катализаторов.

При гетерогенном катализе, так же как и при гомогенном, реакция ускоряется в результате открытия нового реакционного пути, требующего меньшей энергии активации. Изменение реакционного пути происходит благодаря промежуточному химическому взаимодействию реагирующих веществ с катализатором. При гетерогенном катализе промежуточные соединения возникают на поверхности катализатора, не образуют отдельных фаз и не обнаруживаются химическим анализом. Свойства этих поверхностных соединений отличаются от аналогичных объемных. Так, энергия связи в каталитических поверхностных соединениях меньше, чем в объемных молекулах, что обуславливает непрочность этих соединений. Возможны молекулярные, атомные и ионные поверхностные соединения с различными типами связи. Для цепных реакций катализ имеет гетерогенно-гомогенный характер, т. е. на поверхности катализатора возникает радикал (гетерогенный акт), который и возбуждает цепную реакцию в объеме газа или жидкости (гомогенный акт).

При окислительно-восстановительном (электронном) катализе катализаторами служат проводники электрического тока — металлы и полупроводники (главным образом оксиды металлов). Опытные данные показывают, что наибольшей каталитической активностью и разнообразием каталитического действия обладают металлы больших периодов системы элементов Д. И. Менделеева. Это в основном металлы I, VI, VII и VIII групп: медь, серебро, хром, молибден, вольфрам, уран, железо, кобальт, никель, платина, палладий и др. Все эти металлы являются переходными элементами с незавершенной *d*-оболочкой и обладают рядом свойств,

способствующих каталитической активности: переменной степени окисления, склонностью к комплексообразованию, сравнительно высокой работой выхода электрона и т. п. Особенно велика каталитическая активность металлов, у которых сумма d - и s -электронов выше, чем число электронов, участвующих в металлической связи, так как наличие неспаренных электронов на внешних d - и орбиталях особо выгодно для поверхностных взаимодействий.

в приближенном рассмотрении катализ на металлах основан на активированной адсорбции (хемосорбции) реагентов поверхностью катализатора, которая сопровождается акцепторно-донорными переходами электронов в d -оболочку металла и в обратном направлении в зависимости от типа реакций. Однако этими переходами не исчерпывается вся сущность каталитического акта.

Электронная структура оксидных катализаторов — полупроводников отличается от структуры металлов наличием энергетического разрыва (запрещенной зоны), отделяющего нижнюю валентную зону, полностью заполненную электронами, от верхней незаполненной зоны проводимости. Энергетический разрыв невелик, и в полупроводниках при какой-либо активации (повышение температуры, излучения) происходит переход электронов из валентной зоны в зону проводимости. Освободившиеся при этом переходы энергетические уровни в валентной зоне рассматриваются как дырки в энергетическом спектре кристалла. Свободные электроны и дырки с точки зрения электронной теории катализа рассматриваются как свободные валентности твердого катализатора, участвующие в поверхностном химическом взаимодействии с реагирующими веществами. Молекулы, адсорбированные на поверхности полупроводника, рассматриваются как примеси, нарушающие строение периодического строения кристаллической решетки, но составляющие с ней единую систему, так как волновые функции решетки молекул, сидящих на ее поверхности, перекрываются.

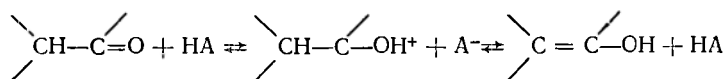
При адсорбции молекул возможна: а) слабая связь, осуществляемая без участия электронов и дырок, при которой адсорбированная молекула остается нейтральной, но только деформируется ее электронная оболочка и б) прочная связь с участием электронов или дырок катализатора. (Энергия прочной связи достигает эВ, тогда как при слабой физической адсорбции она составляет 0,1—0,1 эВ.) При захвате свободного электрона решетки сорбированной частицей возникает акцепторная связь, при которой эта частица заряжается отрицательно, а при захвате дырки и отдаче электрона — донорная связь, при которой адсорбированная частица приобретает положительный заряд. Сорбированные частицы при различных формах сорбции обладают различной реакционной способностью. Количество молекул, участвующих в соответствующей форме сорбции, определяется положением уровня Ферми уровня химического потенциала электрона на поверхности, от которого зависит работа выхода электрона.

Согласно радикальному механизму образующаяся при хемосорбции прочная связь молекула — решетка способствует диссо-

циации реагирующих молекул на радикалы. Свободные радикалы, мигрируя по поверхности катализатора, образуют нейтральные молекулы продукта, которые десорбируются. Активность полупроводникового катализатора тем выше, чем больше активных центров хемосорбции — свободных электронов и дырок — блуждают по его поверхности.

К кислотно-основному (ионному) катализу относятся реакции гидратации, дегидратации, аминирования, изомеризации, алкилирования и т. п. (см. табл. 8). Катализаторами для этих реакций служат твердые кислоты или основания, обладающие лишь ионной проводимостью. К кислотным катализаторам относятся малолетучие кислоты (H_3PO_4 , H_2SO_4), нанесенные на пористые носители, кислые соли (фосфаты, сульфаты), а также твердые неорганические вещества, способные передавать анионы (алюмосиликаты, частично гидратированные оксиды Al, Si, W, галогениды металлов). К основным катализаторам относятся гидроксиды и оксиды щелочных и щелочноземельных металлов на носителях и без них, щелочные или щелочноземельные соли слабых кислот (карбонаты и т. п.).

Механизм ионного гетерогенного катализа аналогичен гомогенному кислотно-основному, т. е. сводится к обмену протонами или ионами (катионами и анионами) между катализатором и реагирующими молекулами. Ионный гетерогенный катализ характерен для реакций органической химии, например для обратимых процессов перемещения водорода в карбонильных соединениях с образованием гидроксила

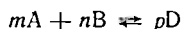


где HA — кислота.

Важную роль для катализа играют активные центры, т. е. участки поверхности, обладающие повышенной активностью. Это геометрические неоднородности поверхности: пики, углы, ребра кристаллов, или микроструктурные дефекты поверхности. Активные центры можно рассматривать как группы атомов, наименее связанных с поверхностью и находящихся в наиболее благоприятных условиях для электронного или протонного обмена ввиду наличия ненасыщенных валентных связей у этих атомов.

Адсорбция реагентов происходит, в первую очередь, на активных центрах. Скорость гетерогенно-каталитической реакции зависит не только от концентрации компонентов в газовой фазе, но и от их адсорбционного равновесия на поверхности катализатора. Поскольку продукты реакции занимают часть активных центров, то они тормозят реакцию.

Для модельной реакции



скорость выражается формулой

$$u = \vec{u}_1 - \overleftarrow{u}_2 = \frac{dC_D}{d\tau} = k_1 \frac{C_A^a C_B^b}{C_D^{d_1}} - k_2 \frac{C_D^d}{C_A^{a_1} C_B^{b_1}}, \quad (\text{VII.15})$$

де, как правило, $a < m$, $b < n$, $d < p$, $d_1 < d$, $a_1 < a$, $b_1 < b$.

Твердые катализаторы готовят и применяют, как правило, в виде небольших пористых зерен, таблеток, гранул. При этом внутренняя поверхность стенок пор может в сотни и тысячи раз превосходить внешнюю поверхность зерна.

Каталитическая активность твердых пористых катализаторов определяется как их химическим составом, так и пористой структурой, при которой подразумевают совокупность формы зерен, объема и размера пор и внутренней поверхности зерна. Активность катализатора пропорциональна поверхности, доступной для реагентов, но в тонкопористых катализаторах внутренняя поверхность может быть использована далеко не полностью из-за диффузионных торможений.

Процесс катализа на твердых пористых катализаторах складывается из следующих элементарных стадий: 1) диффузии реагирующих веществ из ядра потока к поверхности зерен катализатора; 2) диффузии реагентов в порах зерна катализатора; 3) активированной адсорбции (хемосорбция) на поверхности катализатора с образованием поверхностных химических соединений — активированных комплексов: реагенты — катализатор; 4) перегруппировки томов с образованием поверхностных комплексов: продукт — катализатор; 5) десорбции продукта с поверхности; 6) диффузии продукта в порах зерна катализатора; 7) диффузии продукта от поверхности зерна катализатора в ядро потока.

Общая скорость гетерогенного каталитического процесса определяется относительными скоростями отдельных стадий и может имитироваться наиболее медленной из них. Иногда наиболее медленной стадией оказывается одно из химических взаимодействий на поверхности катализатора, а иногда диффузионные процессы.

В зависимости от определяющей стадии различают каталитические процессы, происходящие в кинетической, внешней диффузионной и внутريدиффузионной областях.

В кинетической области константа скорости процесса не зависит от коэффициентов диффузии. Кинетическое уравнение должно учитывать влияние основных технологических параметров на скорость каталитического процесса. Для газообразных реагентов

$$u = k_0 e^{-E/RT} \Delta p P^n \beta_0. \quad (\text{VII.16})$$

в уравнении (VII.16) Δp — движущая сила процесса, выраженная парциальными давлениями реагентов при $P \approx 0,1$ МПа (1 ат); P — безразмерное давление, т.е. отношение рабочего давления к нормальному атмосферному; n — общий порядок реакции; β_0 — коэффициент пересчета к нормальному давлению и температуре. В кинетической области протекают, как правило, процессы на малоактивных катализаторах с малыми размерами зерен и крупными порами при турбулентном режиме потока реагентов и при сравни-

тельно низких температурах. Увеличение скорости каталитических процессов в кинетической области достигается прежде всего повышением температуры. Общая скорость процесса в кинетической области определяется соотношением скоростей 3—5-й стадий катализа — адсорбции исходных веществ, перегруппировки атомов и десорбции продукта; при этом порядок реакции почти всегда меньше ее молекулярности, соответствующей химическому уравнению.

Во внешнEDIффузионной области (лимитирует 1-я или 7-я стадия катализа) скорость процесса определяется коэффициентами диффузии реагентов и продуктов реакции. По закону Фика при постоянстве условий диффузии

$$u = \frac{dG}{d\tau} = -D_3 S \frac{dC}{dz}, \quad (\text{VII.17})$$

где G — количество вещества, перенесенное за время τ в направлении z , перпендикулярном к поверхности зерна катализатора при концентрации C диффундирующего компонента в ядре потока реагентов; S — свободная поверхность зерен (гранул, проволок) катализатора; D_3 — эффективный коэффициент диффузии, который является результатом молекулярной и турбулентной диффузии и определяется обычно опытным путем. Во внешнEDIффузионной области происходят процессы на высокоактивных катализаторах, обеспечивающих большую скорость химических реакций (см., например, ч. II, раздел «Окисление аммиака»). Для ускорения процессов во внешнEDIффузионной области применяют высокие линейные скорости потока реагентов, т.е. создают турбулизацию потока.

Во внутрEDIффузионной области общая скорость каталитического процесса лимитируется скоростью диффузии реагентов (продуктов реакции) в порах зерен катализатора. Время, необходимое для диффузии газообразного компонента в поры катализатора на глубину l , можно определить по формуле Эйнштейна:

$$\tau = l^2 / 2D_3. \quad (\text{VII.18})$$

Величину D_3 определяют в зависимости от соотношения размеров пор и длины свободного пробега молекул λ . При $\lambda < 2r_3$ определяют D_3 , как коэффициент молекулярной диффузии $D_3 = D$, а при $\lambda > 2r_3$ определяют $D_3 = D_K$ по формуле Кнудсена:

$$D_K = \frac{2}{3} r_3 \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}, \quad (\text{VII.19})$$

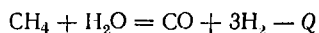
где r — эквивалентный радиус пор; M — молярная масса компонента.

ВнутрEDIффузионная область характерна для проведения катализа в фильтрующем (стационарном) слое катализатора. Каталитические процессы во внутрEDIффузионной области можно ускорить прежде всего уменьшением размера зерен катализатора и увеличением радиуса пор. Однако при увеличении размеров пор

уменьшается их количество и, соответственно, внутренняя поверхность. Следовательно, надо находить оптимальную структуру, при которой поры достаточно широки для полного использования внутренней поверхности при выбранном размере зерен. Повышение концентраций реагирующих веществ C_1 , C_2 или давления P ускоряет как диффузионные, так и кинетические стадии катализа. С изменением состава реакционной смеси могут изменяться также состав и интенсивность работы катализатора.

При наличии катализатора определенного состава и структуры наибольшее практическое значение имеет температурный режим каталитических процессов. Для процессов, идущих в кинетической области, повышение температуры всегда увеличивает скорость приближения процесса к состоянию равновесия. В результате этого закономерности изменения суммарной скорости реакции (действительного выхода продукта $x_{\text{ф}}$) для экзотермических и эндотермических реакций совершенно различны.

Выход продукта эндотермической реакции непрерывно увеличивается с повышением температуры. Типичным примером эндотермической реакции может служить взаимодействие метана с водяным паром на никелевом катализаторе:



Зависимость степени превращения метана x от температуры и концентрации реагентов приведена на рис. 97. Степень превращения, т. е. выход водорода и CO, растет с повышением температуры. При стехиометрическом расходе водяного пара (кривая 1) практически полное превращение метана может быть достигнуто в состоянии равновесия лишь при температурах выше 900°C. Увеличение концентрации водяного пара позволяет сдвинуть равновесие реакции вправо при более низких температурах (кривые 2 и 3). Аналогично увеличению концентрации действует и повышение давления. Действительный выход продукта x в эндотермических процессах изменяется подобно равновесному. При прочих равных условиях он значительно ниже равновесного при низких температурах и сближается с равновесным при высоких температурах (кривая 1').

Для достижения наибольших скорости процесса и степени превращения в эндотермическом процессе следует максимально повышать температуру. Эти закономерности характерны для конверсии углеводородов с водяным паром, дегидрирования углеводородов, дегидратации и др.

Для обратимых экзотермических реакций с повышением температуры равновесный выход продукта непрерывно уменьшается, а действительный выход увеличивается при низких температурах и уменьшается при высоких, проходя через максимум при оптимальной температуре (рис. 98). Абсолютное значение максимального выхода и соответствующее ему значение оптимальной температуры изменяются в зависимости от активности катализатора, концентрации реагирующих веществ и других условий про-

цесса, но оптимальная температура всегда понижается с увеличением степени превращения. На рис. 98 показана зависимость выхода продукта от температуры при разном времени соприкосновения реагирующих веществ с катализатором τ для катализатора, обладающего определенной температурой зажигания T_3 , при прочих постоянных условиях технологического режима. Равновесный

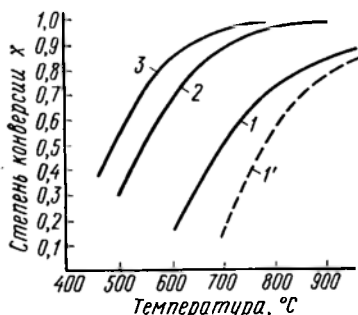


Рис. 97. Зависимость степени конверсии метана от температуры при различном составе исходного газа (эндотермический процесс):

1 — $\text{CH}_4 : \text{H}_2\text{O} = 1 : 1$; 2 — $\text{CH}_4 : \text{H}_2\text{O} = 1 : 2$; 3 — $\text{CH}_4 : \text{H}_2\text{O} = 1 : 3$; 1' — $\text{CH}_4 : \text{H}_2\text{O} = 1 : 1$; 1, 2, 3 — равновесный выход; 1' — действительный выход

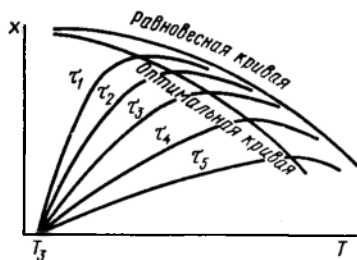


Рис. 98. Зависимость выхода продукта x экзотермической реакции от температуры при различном времени контактирования на данном катализаторе: $\tau_1 > \tau_2 > \tau_3 > \tau_4 > \tau_5$; ($P, C_1, C_2 = \text{const}$)

выход x_p изменяется по равновесной кривой. Действительные выходы x изменяются для каждого времени контакта: $\tau_1 > \tau_2 > \tau_3 > \tau_4 > \tau_5$ по соответствующим кривым. Соединив максимальные выходы, можно получить оптимальную кривую, показывающую, что с увеличением τ и x следует понижать температуру для достижения максимальной скорости процесса и степени превращения.

На рис. 99 показана зависимость x от T при постоянном τ для катализаторов разной активности: $A_1 > A_2 > A_3 > A_4$, обладающих соответственно разной температурой зажигания. Повышение концентрации реагентов и давления изменяют не только действительный, но и равновесный выход, а также температуру зажигания.

Эти закономерности справедливы для всех простых обратимых экзотермических газовых реакций, в частности для промышленных каталитических процессов: гидрирования, окисления, гидратации и др. Кривые рис. 98 и 99 типичны для реакций синтеза аммиака, каталитического окисления SO_2 , конверсии оксида углерода, окисления этилена в оксид этилена, синтеза углеводородов гидрированием CO и многих других процессов.

Сложным может быть влияние температуры на каталитические процессы, в которых повышение температуры до некоторого предела вызывает протекание вредных побочных реакций, например

для синтеза метанола и этанола, окисления аммиака и т.п. При этом необходимо анализировать влияние температуры на каждую реакцию в отдельности.

Время контактирования (соприкосновения) реагирующих веществ с катализатором— важная технологическая характеристика каталитического процесса, которая позволяет производить

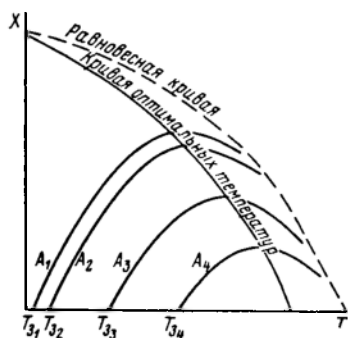


Рис. 99. Зависимость выхода продукта x экзотермической реакции от температуры для катализаторов различной активности: $A_1 > A_2 > A_3 > A_4$ ($t, P, C_1, C_2 = \text{const}$)

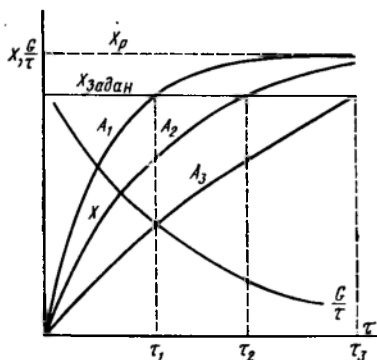


Рис. 100. Влияние времени контакта τ на производительность аппарата G/τ (при $A = \text{const}$) и на выход продукта x при различной активности катализатора: $A_1 > A_2 > A_3$ ($t, P, C_1, C_2 = \text{const}$)

расчет реакционных аппаратов. Время контактирования определяется

$$\tau = v_{\text{св}}/V_{\text{см}}, \quad (\text{VII.20})$$

где $v_{\text{св}}$ — свободный объем катализатора, м^3 ; $V_{\text{см}}$ — объем реагирующей смеси, проходящей через катализатор, $\text{м}^3/\text{с}$. На практике чаще всего пользуются фиктивным временем контактирования:

$$\tau = v_{\text{кат}}/V_{\text{см}}, \quad (\text{VII.21})$$

где $v_{\text{кат}}$ — объем катализатора, м^3 . Влияние времени контактирования τ (или объемной скорости газа обратной τ) односторонне для многих каталитических реакций. С увеличением времени контактирования выход продукта простой обратимой каталитической реакции растет (см. рис. 98), интенсивность же работы контактного аппарата G/τ падает. Характер возрастания выхода продукта x и снижения производительности катализатора (скорости процесса) G/τ с увеличением времени контакта τ выражается кривыми, приведенными на рис. 100. Чем активнее катализатор ($A_1 > A_2 > A_3$), тем меньше время контакта ($\tau_1 < \tau_2 < \tau_3$), необходимое для достижения заданного выхода продукта $x_{\text{задан}}$. Для последовательных реакций, в частности при избирательном катализе, выход промежуточного продукта с течением времени проходит через максимум (см. рис. 5).

Важнейшим параметром технологического режима, специфичным для гетерогенных каталитических процессов, является чистота поступающей в контактные аппараты реакционной смеси, отсутствие в ней примесей веществ, отравляющих катализатор.

Отравление катализатора — это частичная или полная потеря активности в результате действия небольшого количества веществ, называемых контактными ядами. Контактные яды обычно поступают в виде примесей к исходным реагентам (газам, жидкостям). Потеря активности происходит вследствие частичного или полного выключения активной поверхности катализатора. Механизм отравления специфичен для данного яда и катализатора и многообразен. Оно наступает в результате химического взаимодействия яда с катализатором с образованием каталитически неактивного соединения, активированной адсорбции яда на активных центрах катализатора, кристаллизации яда или его производного на поверхности катализатора.

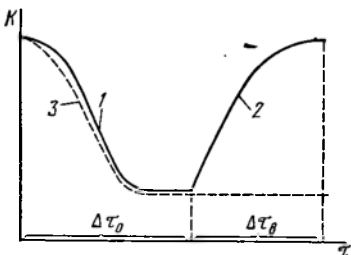


Рис. 101. Изменение константы скорости реакции во времени: 1 — при обратимом отравлении; 2 — при восстановлении активности; 3 — при необратимом отравлении; $\Delta\tau_o$ — период отравления; $\Delta\tau_v$ — период восстановления активности (яд в реакционной смеси отсутствует)

Отравление может быть обратимым и необратимым. При обратимом отравлении активность катализатора снижается лишь во время присутствия ядов

в поступающей смеси. При поступлении чистой смеси соединения яда с катализатором разлагаются, адсорбированный яд улетучивается и отгоняется вместе с продуктами реакции. Необратимое отравление является постоянным; отравленный катализатор выгружают из аппарата и заменяют новыми или же регенерируют экстракцией яда или катализатора из контактной массы. Характерные кривые обратимого 1 и необратимого 3 отравления при постоянной концентрации яда в поступающей смеси представлены на рис. 101. При поступлении чистой смеси активность обратимо отравленного катализатора восстанавливается по кривой 2. Отравляемость катализаторов можно определить по отношению констант скорости реакции на отравленном $k_{отр}$ и неизменном катализаторе k :

$$\alpha = k_{отр}/k. \quad (VII.22)$$

Действие ядов специфично для данного катализатора и соответствующей каталитической реакции. Наиболее чувствительны к ядам металлические катализаторы, особенно благородные металлы. Ядами для платинового катализатора, широко применяемого в процессах окисления, являются сероводород и другие сернистые соединения, соединения мышьяка, фосфористый водород, ионы металлов Pb^{2+} , Cu^{2+} , Sn^{2+} , Fe^{2+} и др. К ядам для металлических катализаторов гидрирования (железо, кобальт, никель, палладий,

платина) относятся соединения: H_2S , PH_3 , NH_3 , кислород и пары металлов. Оксидные полупроводниковые катализаторы менее чувствительны к ядам. Для ванадиевого катализатора на основе V_2O_5 ядами будут соединения мышьяка и селена. Для предохранения катализаторов от отравления реакционная смесь предварительно очищается от контактных ядов. При этом применяются методы абсорбции ядов из газовых смесей избирательными растворителями, сорбции их твердыми поглотителями, конденсации и улавливания капель в электрофильтрах, механической фильтрации и т. п. Очистная аппаратура обычно более громоздка, чем контактные аппараты, и сложнее в эксплуатации. Изыскание катализаторов с меньшей отравляемостью — это одна из крупнейших задач технического прогресса.

Помимо отравления, активность катализатора может падать, во-первых, вследствие уменьшения активной поверхности при повышенных температурах, из-за рекристаллизации, спекания, оплавления кристаллов; во-вторых, при механическом экранировании поверхности катализатора примесями, например пылью (в газе) или твердыми веществами, образующимися при катализе. Характерным примером может служить отложение на поверхности алюмосиликатных и других катализаторов углеродистых соединений при проведении ванадия сложных органических реакций, в частности каталитического крекинга. Восстановление активности катализатора (регенерация) достигается простым выжиганием углеродистых веществ.

4. СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ И ИХ ИЗГОТОВЛЕНИЕ

Промышленные твердые катализаторы обычно не являются индивидуальными веществами. Они представляют собой, как правило, сложную смесь, которая называется контактной массой. В контактной массе одни вещества являются собственно катализаторами, а другие служат активаторами (модификаторами) и носителями.

Активаторами, или промоторами, называют вещества, повышающие активность основного катализатора. Например, в ванадиевой контактной массе для производства серной кислоты необходимыми активирующими добавками к основному компоненту — пятиоксиду ванадия служат оксиды щелочных металлов. Активация может происходить вследствие химического взаимодействия добавок с каталитическим веществом с образованием продуктов, обладающих повышенной каталитической активностью. Добавки могут образовывать с катализатором твердые растворы с электронной структурой, соответствующей большей каталитической активности. Иногда активатор увеличивает поверхность каталитически активного вещества или повышает термостойкость катализатора, а иногда служит защитой основного катализатора от действия контактных ядов.

Носителями, или трегерами, называют термостойкие, прочные, пористые вещества, на которые осаждением из раствора или другим способом наносят катализатор. Нанесение каталитических веществ на пористый носитель обеспечивает их тонкое диспергирование, создает большую удельную поверхность при оптимальных размерах пор и повышает термостойкость катализатора, так как затруднено спекание его кристаллов, разобщенных на поверхности носителя. Кроме того, достигается экономия дорогих каталитических веществ, таких, как платина, палладий, серебро и др. Носитель обычно влияет и на активность катализатора, действуя как активатор. В качестве носителя чаще всего применяют оксид алюминия, силикагель, синтетические алюмосиликаты, каолин, асбест, различные соли, активный уголь.

К промышленным катализаторам предъявляются следующие основные требования: достаточно высокая активность, стойкость к действию контактных ядов, избирательность, стабильность в работе, достаточная теплопроводность, термостойкость, механическая прочность, малая стоимость. К катализаторам реакторов кипящего слоя (с. 245) предъявляется дополнительное требование — высокая износостойчивость зерен при ударах и трении друг о друга, о стенки реактора и теплообменных устройств. Интенсивность работы (активность) промышленного катализатора можно определить по формулам

$$I = V_k C_{\text{пр}} \rho_{\text{пр}} \quad (\text{VII.23})$$

или

$$I = V_n C_{\text{исх}} x \rho_{\text{пр}} \beta, \quad (\text{VII.24})$$

где V_k , V_n — конечная и начальная объемная скорость газа, м³/ч на 1 м³ катализатора; $C_{\text{пр}}$ и $C_{\text{исх}}$ — концентрация продукта и основного исходного реагента соответственно, объемные доли; x — степень превращения исходного реагента, доли единицы; $\rho_{\text{пр}}$ — плотность чистого продукта, кг/м³; β — коэффициент пересчета начальной объемной скорости в конечную с учетом изменения объема реакционной смеси.

Основные методы изготовления катализаторов:

1. Осаждение гидроксидов или карбонатов из растворов их солей совместно с носителем или без носителя с последующим формованием и прокаливанием контактной массы (осажденные катализаторы). Так, катализаторы кислотнo-основных реакций готовят соосаждением компонентов, например совместной коагуляцией гелей (алюмосиликаты, силикагель). Контактную массу формируют в виде таблеток, зерен или гранул.

2. Смешение и совместное прессование порошков с получением смешанных катализаторов или катализаторов с активаторами и носителями, а также с вяжущими веществами.

3. Сплавление нескольких веществ (металлов или оксидов) с последующим восстановлением металлов из оксидов водородом (например, железный катализатор синтеза аммиака) или други-

ми газами, иногда с последующим выщелачиванием одного из металлов. Так, скелетный никелевый катализатор гидрирования изготавливают сплавлением никеля с алюминием с последующим выщелачиванием последнего. Иногда катализатор готовят в виде тончайших сеток, изготовленных из сплавов различных металлов (платино-палладиево-родиевые сетки для окисления аммиака).

4. Пропитка пористого носителя раствором, содержащим катализатор и активатор, с последующей сушкой и прокалкой. К катализаторам данного вида относятся металлические, оксидные, солевые, кислотные и основные.

В качестве катализаторов применяют также некоторые минералы и смеси их, например алюмосиликаты, оксиды железа, бокситы и т. п.

Для проведения процессов во взвешенном слое катализатора контактную массу изготавливают методами осаждения и пропитки в виде мелких зерен или шариков диаметром от 0,1 до 3 мм.

5. АППАРАТУРНОЕ ОФОРМЛЕНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Проведение каталитических реакций в однородной среде технически легко осуществимо. Аппараты, в которых проводят гомогенные каталитические процессы в газовой фазе, могут быть камерами, колоннами, трубчатыми теплообменниками и т. п. Гомогенное окисление SO_2 оксидами азота осуществляется при нитрозном способе производства серной кислоты как в жидкой, так частично и в газовой фазе в свободном объеме насадки башен. Эндотермический процесс дегидратации уксусной кислоты в парах в присутствии катализатора пареообразного триэтилфосфата ведут в трубчатых реакторах, обогреваемых топочными газами, циркулирующими в межтрубном пространстве. Жидкофазный катализ производят обычно в реакторах с различного рода перемешивающими устройствами. Например, поликонденсацию фенола и альдегида в водном растворе с катализатором соляной кислотой ведут в реакторах с механическими мешалками.

Реакторы гетерогенного катализа, особенно контактные аппараты, в которых реагируют газы на твердых катализаторах, весьма разнообразны. Контактные аппараты должны работать непрерывно, обладать высокой интенсивностью, обеспечивать режим процесса, близкий к оптимальному, в особенности оптимальный температурный режим, должны иметь минимальное гидравлическое сопротивление, простую конструкцию и легко обслуживаться.

Классификация каталитических реакторов по фазовому признаку определяет конструкцию реактора. Гетерогенно-каталитические процессы могут происходить в газовой и жидкой фазах с твердым или жидким катализатором. Подавляющее большинство промышленных каталитических процессов осуществляется в газовой фазе на твердых катализаторах.

По температурному режиму гетерогенно-каталитические реакторы подразделяют на адиабатические, изотермические и политермические. По степени перемешивания исходных веществ с продуктами реакции различают предельные режимы идеального вытеснения и полного смешения (см. гл. II, с. 50), а также режимы неполного перемешивания, фактически существующие в промышленных каталитических реакторах и характеризующиеся диффузионной моделью (см. гл. III, с. 117).

По гидродинамическому режиму взаимодействия зернистого твердого катализатора с потоком газа каталитические реакторы делят на следующие группы: 1) с неподвижным (фильтрующим) слоем катализатора; 2) со взвешенным (кипящим) слоем катализатора; 3) с непрерывно движущимся катализатором по всей высоте реакционного объема. Этой классификацией не охвачены реакторы поверхностного контакта с размещением катализатора в виде труб или сеток, через которые пропускается газ.

Контактные аппараты поверхностного контакта применяются реже, чем аппараты с фильтрующим или взвешенным слоем катализатора. При поверхностном контакте активная поверхность катализатора невелика. Поэтому аппараты такого типа целесообразно применять лишь для быстрых экзотермических реакций на высокоактивном катализаторе, обеспечивающем выход, близкий к теоретическому. При этих условиях в контактном аппарате не требуется размещать большие количества катализатора. Принципиальная схема контактного аппарата с катализатором в виде сеток показана на рис. 102. В корпусе аппарата горизонтально укреплены одна над другой несколько сеток (пакет сеток), изготовленных из активного для данной реакции металла или сплава. Подогрев газа до температуры зажигания производится главным образом в самом аппарате за счет теплоты излучения раскаленных сеток. Время соприкосновения газа с поверхностью сеток составляет тысячные — десятитысячные доли секунды. Такие аппараты просты по устройству и высокопроизводительны. Они применяются для окисления аммиака на платинопалладиево-родиевых сетках, для синтеза ацетона из изопропилового спирта на серебряных сетках, для конверсии метанола на медных или серебряных сетках и т. п. Эти же процессы с применением других менее активных, но более дешевых катализаторов проводят в аппаратах с фильтрующим или взвешенным слоем катализатора. В некоторых случаях, чтобы совместить катализ и нагрев газовой смеси, катализатор наносят на стенки теплообменных труб.

Аппараты с фильтрующим слоем катализатора в настоящее время наиболее распространены. Они применимы для любого типа каталитических реакций. В этих аппаратах слой или несколько слоев катализатора неподвижно лежат на решетчатой опоре (полке) или загружены в трубы и через неподвижный катализатор пропускается смесь реагирующих газов при режиме, близком к идеальному вытеснению. Чем выше слой катализатора, тем

менее сказывается осевое (обратное) перемешивание газа и тем более применима к расчету реактора модель идеального вытеснения.

Катализатор имеет форму зерен, таблеток или гранул различных размеров, но, как правило, не менее 4—5 мм в поперечнике, так как при более мелких частицах резко возрастает гидравлическое сопротивление слоя катализатора и легче происходит его спекание. Количество загруженного катализатора, высота, число слоев и расположение их в аппарате зависят от активности катализатора, характера каталитической реакции, условий теплообмена. Чем активнее катализатор и больше равновесный выход и скорость реакции, тем меньше контактной массы нужно загружать в аппарат и тем меньше высота слоя катализатора.

Особенности конструкции контактных аппаратов зависят в основном от конструктивного оформления теплообменных устройств. Поддержание оптимального температурного режима — наиболее сложная задача при конструировании контактных аппаратов. Для эндотермических реакций требуется подвод теплоты в зону катализа; для многих каталитических процессов требуется тонкая регулировка температурного режима, чтобы избежать побочных реакций. Наиболее трудно проводятся обратимые экзотермические реакции, при которых требуется неравномерный по высоте аппарата интенсивный отвод теплоты из зоны катализа и полезное использование этой теплоты.

Аппараты с фильтрующим слоем без теплообменных устройств наиболее просты по конструкции. Они работают на адиабатическом тепловом режиме, причем температурный режим регулируется только изменением состава и температуры исходного газа. Такие аппараты можно применять: а) для практически необратимых экзотермических реакций, проводимых в тонком слое весьма активного катализатора (рис. 103), например для окисления метанола в формальдегид; б) для реакций с низкой концентрацией реагентов, например при каталитической очистке газов окислением или гидрированием примесей; в) для экзотермических реакций с небольшим тепловым эффектом (рис. 104). Количество загруженного катализатора при малой его активности может быть весьма велико, и высота слоя составляет иногда несколько метров. В такого рода аппаратах осуществляется адиабатический режим; следовательно, при экзотермических

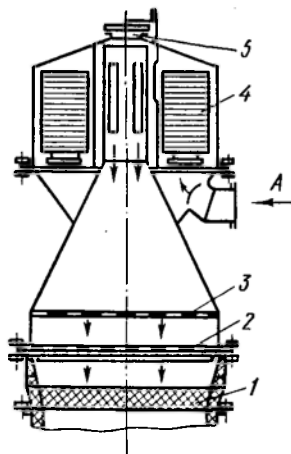


Рис. 102. Контактный аппарат поверхностного контакта с катализатором в виде сеток:

1 — кольца Рашига; 2 — сетка из катализатора; 3 — распределительная решетка; 4 — картонный фильтр; 5 — предохранительный клапан; А — вход газа в аппарат

процессах температура реагирующих газов в слое катализатора возрастает пропорционально степени превращения x (для данной реакции). Возрастание температуры в результате адиабатического процесса можно вычислить по формуле

$$t_k = t_n \pm \frac{Q_p' x}{Gc} = t_n \pm \frac{q_p C_{исх} x}{c} \beta = t_n \pm \lambda x, \quad (\text{VII. 25})$$

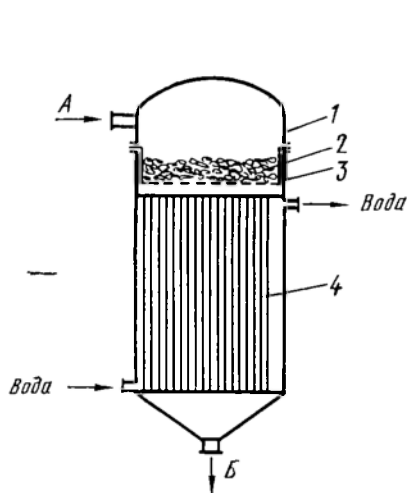


Рис. 103. Контактный аппарат с высокоактивным катализатором без теплообменных устройств, но с закалкой продуктов реакции:

1 — корпус; 2 — катализатор; 3 — решетка; 4 — холодильник; А — исходная газовая смесь; Б — продукты реакции

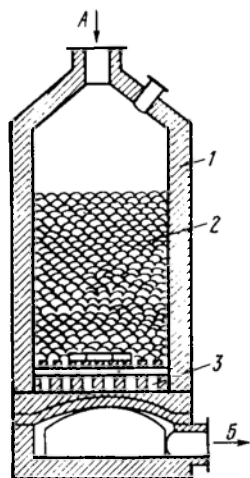
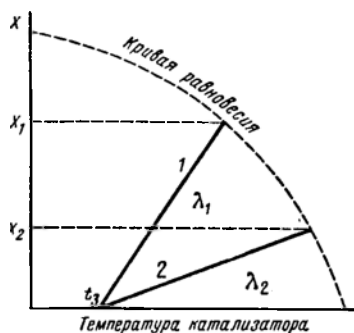


Рис. 104. Контактный аппарат без теплообмена для эндотермических и экзотермических процессов с небольшим эффектом:

1 — корпус (футерованный); 2 — катализатор; 3 — колосниковая решетка; А — исходная газовая смесь; Б — продукты реакции

где t_k — конечная температура газа после прохождения слоя катализатора; t_n — начальная температура газа; $Q_p' = q_p G_{пр}$ — тепловой эффект реакции при полном превращении ($x=1$); q_p — тепловой эффект реакции на 1 моль продукта; G — количество реакционной смеси; c — теплоемкость реакционной смеси; x — степень превращения; $C_{исх}$ — концентрация основного исходного вещества в поступающей смеси; β — коэффициент, равный числу молей продукта, полученного из одного моля исходного вещества. На рис. 105 показано, что выход продукта x обратимой экзотермической реакции в фильтрующем слое катализатора без теплообмена понижается с ростом адиабатического коэффициента реакции λ и соответственно температуры в слое, т. е. если $\lambda_2 > \lambda_1$, то $x_2 \ll x_1$. При эндотермических процессах ($-\lambda$) температура в слое катализато-

а понижается пропорционально тепловому эффекту q_p , концентрации исходного вещества $C_{исх}$ и степени превращения x согласно формуле (VII.25). Основным достоинством аппаратов без теплообменных устройств является простота конструкции. Однако они совершенно не обеспечивают оптимальный температурный режим, поэтому их заменяют более эффективным — с теплообменом.



ис. 105. Влияние адиабатического коэффициента λ на выход продукта для однослойного контактного аппарата без теплообмена при одинаковой температуре зажигания t_3 .

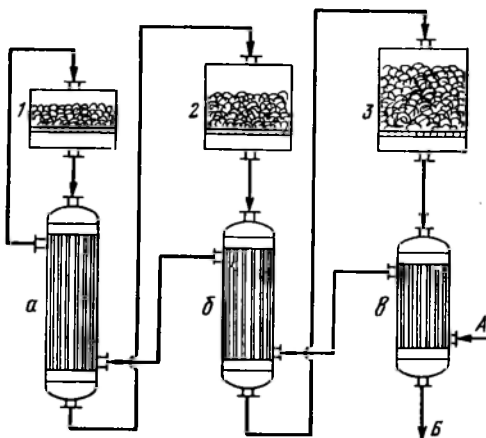


Рис. 106. Схема многоступенчатого контактирования с внешними теплообменниками: 1, 2, 3 — контактные аппараты; а, б, в — теплообменники; А — исходный газ; Б — продукты реакции

Существует несколько способов теплообмена в контактных аппаратах, причем конструктивные приемы отвода теплоты из реакционного объема и подведения теплоты однотипны для проведения изотермических и эндотермических реакций. Примерная классификация контактных аппаратов с фильтрующим слоем катализатора по способам отвода (или подвода) теплоты:

I. Контактные аппараты с периодическим подводом и отводом теплоты.

II. Контактные аппараты с внешними теплообменниками.

III. Контактные аппараты с внутренними теплообменниками.

1. Полочные (ступенчатого теплообмена):

а) с теплообменниками между полками;

б) с охлаждением между полками дополнительным введением холодных реагентов.

2. Трубчатые (непрерывного отвода или подвода теплоты):

а) с размещением катализатора в трубках;

б) с размещением катализатора в межтрубном пространстве.

IV. Контактные аппараты с комбинированием нескольких приемов теплообмена.

Аппараты с периодическим подводом и отводом теплоты применяются главным образом для эндотермических каталитических реакций. Они, как правило, однослойны (см. рис. 104). Снаружи они покрыты слоем изоляции. Принцип их работы состоит в том, что аппарат, в котором на решетке расположен слой катализатора, попеременно подают на реагирующие вещества, то теплоноситель (топочные газы, перегретый пар, воздух). Теплоноситель разогревает слой катализатора, решетку и футеровку до температуры реакции, после чего вновь пропускается реагирующая газовая смесь. Катализатор, решетка и футеровка являются аккумуляторами теплоты. Иногда на решетку под катализатор насыпают слой инертного материала — теплоносителя, увеличивая общую теплоемкость аппарата и период его работы. Такие аппараты применялись для дегидрирования углеводородов, каталитического крекинга и других эндотермических процессов, в которых необходима регенерация катализатора вследствие блокировки его поверхности продуктами побочных реакций. Аппараты этого типа малопроизводительны и вытесняются более совершенными и эффективными контактными аппаратами со взвешенным слоем катализатора.

В контактных аппаратах с внешними теплообменниками теплообмен производится между стадиями контактирования для поддержания температурного режима, близкого к оптимальному. На рис. 106 приведена принципиальная схема контактирования с промежуточным теплообменом во внешних теплообменниках; такая схема характерна для обратимых экзотермических реакций. Свежий газ нагревается в теплообменнике *в* за счет теплоты продуктов реакции, прошедших контактирование, и затем последовательно проходит межтрубное пространство теплообменников *б* и *а*, подогреваясь до температуры начала каталитической реакции (температуры зажигания t_z). Затем газ последовательно проходит через слои катализатора в контактных аппаратах и внутри труб соответствующих теплообменников.

В соответствии с общими кинетическими закономерностями (см. рис. 8) выход продукта при катализе возрастает со временем по логарифмической кривой. Поэтому, как показано на рис. 107, доля от общего выхода Δx в каждом из контактных аппаратов 1, 2 и 3 (рис. 106) понижается по мере контактирования, т. е. $\Delta x_1 > \Delta x_2 > \Delta x_3$. Соответственно постепенно уменьшаются тепловой эффект процесса и количество теплоты, которое требуется отвести из каждого слоя. Происходящие при многоступенчатом контактировании изменения температуры и степени превращения показаны на рис. 107. При хорошей тепловой изоляции аппаратов в каждом слое катализатора происходит адиабатический процесс возрастания температуры пропорционально повышению степени превращения, что на рис. 107, *А* показано прямыми 1, 2, 3. Количество катализатора в аппаратах 1, 2, 3, как правило, последовательно увеличивается. Однако степень превращения в каждом отдельном аппарате 1, 2, 3 (рис. 106) последовательно снижается, что соответ-

ствует закону действующих масс и выражающим его кривым (рис. 107, *Б*). Охлаждение газа в теплообменниках *а, б, в* (см. рис. 106) изображается горизонталями *в, б, а* (рис. 107, *А*). Степень превращения в каждом слое катализатора ограничена пересечением адиабаты с кривой равновесия, и в первом слое максимально достижимый выход продукта составляет лишь $x_1 = x_p$. Следовательно, чем больше ступеней контактирования и промежуточного охлаждения, тем выше выход продукта и режим ближе к оптимальному. В современных контактных аппаратах промежуточный теплообмен чаще всего производят в теплообменниках, расположенных в полочном аппарате между слоями катализатора.

Полочные контактные аппараты — один из наиболее распространенных типов контактных аппаратов. Принцип их устройства состоит в том, что подогрев или охлаждение газа между слоями катализатора, лежащими на полках, производится в самом контактном аппарате с использованием различных теплоносителей или способов охлаждения. Принципиальная схема полочного контактного аппарата для проведения экзотермических реакций представлена на рис. 108. Между дырчатыми полками, на которых расположены слои катализатора, размещены теплообменники. В аппаратах такого типа высота каждого нижележащего слоя катализатора больше, чем расположенного над ним, т. е. увеличивается по ходу газа, а высота теплообменников уменьшается, так как по мере возрастания общей степени превращения скорость реакции снижается (см. рис. 107) и соответственно уменьшается количество выделившейся теплоты. В межтрубном про-

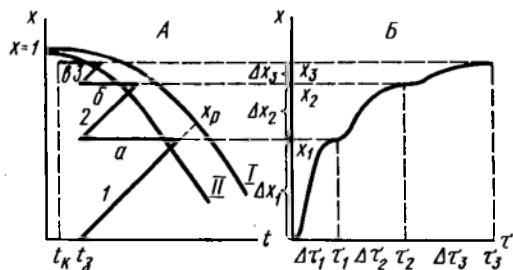


Рис. 107. Зависимость степени превращения от температуры (*А*) и от времени (*Б*) для трехступенчатого контактирования (по рис. 106):

I — равновесная кривая; *II* — оптимальная кривая; *1, 2, 3* — адиабаты вытеснения; *а, б, в* — линии охлаждения газа в теплообменниках; $\Delta x_1 > \Delta x_2 > \Delta x_3$ — степень превращения в аппаратах *1, 2, 3* за время $\Delta \tau_1, \Delta \tau_2, \Delta \tau_3$ соответственно; $\Delta \tau_3 = 2\Delta \tau_1$; $\Delta \tau_2 = 1.5\Delta \tau_1$; x_1, x_2, x_3 — общий выход за время τ_1, τ_2, τ_3

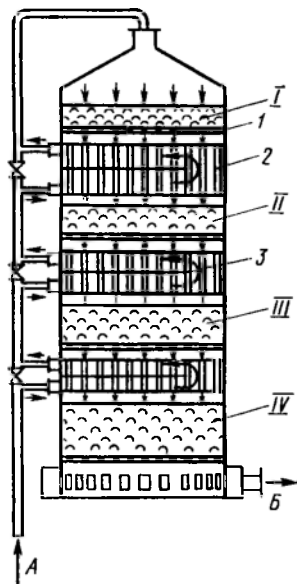


Рис. 108. Полочный контактный аппарат с теплообменниками между слоями катализатора:

1 — решетка; *2* — теплообменные трубки; *3* — перегородки; *I, II, III, IV* — первый, второй, третий, четвертый слои катализатора (по ходу газа); *А* — газ из теплообменника; *Б* — газ в теплообменник

странстве теплообменников последовательно снизу вверх проходит свежий газ, охлаждаая продукты реакции и нагреваясь до температуры начала реакции.

Процесс в контактном аппарате можно представить графически подобно рис. 107. В слоях катализатора происходит реакция и адиабатический разогрев газа за счет теплоты реакции, а в трубах теплообменников — охлаждение газа. Теплообмен происходит по принципу противотока, т. е. самый холодный газ охлаждает продукты реакции перед последней ступенью контактирования. Более полное использование теплоты реакции с понижением температуры до конечной температуры $t_k < t_z$ (температура зажигания) производится во внешнем теплообменнике (на рис. 108 он не показан). В крупномасштабных производствах, включающих контактные аппараты диаметром до 18 м, установка внутренних теплообменников, состоящих из тысяч труб, значительно усложняет конструкцию и затрудняет обслуживание, в частности смену прогоревших труб. Поэтому применяют контактные аппараты, включающие 4—6 слоев катализатора и выносные теплообменники после каждого слоя (см. ч. II, гл. IV).

В некоторых каталитических процессах промежуточное охлаждение можно производить дополнительным введением одного из реагентов между стадиями контактирования. Таким реагентом может быть холодный газ, например азото-водородная смесь в синтезе аммиака, воздух — в реакциях окисления, водяной пар — в реакциях гидратации и конверсии углеводородов с водяным паром.

В полочных контактных аппаратах происходит ступенчатый скачкообразный отвод теплоты, каталитическая реакция и теплообмен ведутся раздельно последовательными этапами.

В трубчатых контактных аппаратах теплообмен происходит непрерывно и одновременно с каталитической реакцией. Катализ происходит при политермическом режиме; тепловой эффект реакции частично компенсируется подводом или отводом теплоты. Аппараты с катализатором в трубах используются для эндотермических и экзотермических реакций. При проведении эндотермических реакций в межтрубное пространство аппарата подаются горячие топочные газы, омывающие трубы с катализатором. Иногда такие аппараты устроены по типу трубчатого теплообменника, заключенного в обмуровку, в трубах которого находится катализатор (рис. 109), а иногда, как печь, по окружности которой расположены трубки с катализатором, а в центре циркулируют топочные газы. Реагирующая газовая смесь проходит катализаторные трубки противотоком теплоносителю, непрерывно нагреваясь до температуры реакции; теплота отходящих топочных газов используется для подогрева реагентов и в котлах-утилизаторах. По такому принципу устроены контактные аппараты для дегидрирования бутана, каталитической конверсии метана (1-я стадия) и других процессов. При проведении экзотермических реакций в трубчатых аппаратах теплообмен производится между

катализатором и холодным, еще не прореагировавшим газом. Катализатор находится в трубах, омываемых холодным газом, или в межтрубном пространстве. Так, например, двойные теплообменные трубки (рис. 110) пронизывают слой катализатора, лежащий на решетке. Газ, поступающий в контактный аппарат, проходит по внутренним трубам и затем по кольцевому пространству между

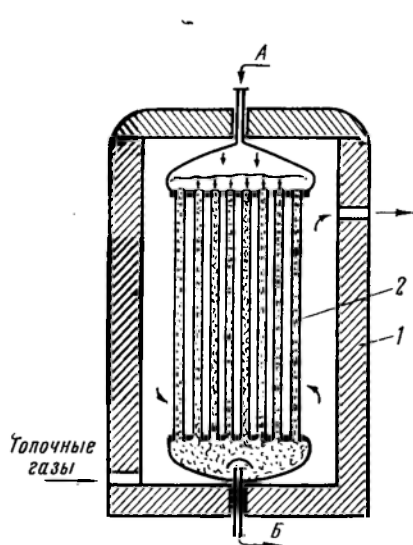


Рис. 109. Трубчатый контактный аппарат с катализатором в трубах и обогревом топочными газами:

1 — огнеупорная кладка; 2 — трубы с катализатором; А — исходная газовая смесь; Б — продукты реакции

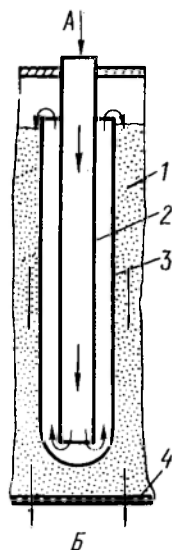


Рис. 110. Двойная теплообменная трубка:

1 — катализатор; 2 — внутренняя теплообменная трубка; 3 — внешняя теплообменная трубка; 4 — дырчатая полка (решетка); А — исходная газовая смесь; Б — продукты реакции

внутренними и внешними теплообменными трубками. При этом газ подогревается до температуры реакции, охлаждая контактную массу, и затем входит в слой катализатора. Примером контактного аппарата с двойными теплообменными трубками может служить один из типов колонны синтеза аммиака при среднем давлении. В аппаратах с двойными теплообменными трубками распределение интенсивности отвода теплоты и распределение температур по высоте слоя катализатора ближе к оптимальным условиям, чем в простых трубчатых (рис. 111). Но эти аппараты также имеют ряд недостатков: неравномерное распределение температур по сечению аппарата, недостаточную интенсивность отвода теплоты от катализатора в начале слоя контактной массы, громоздкость теплообменных элементов и уменьшение вследствие этого полезного объема, занятого катализатором.

При конструировании контактных аппаратов часто применяют комбинацию нескольких приемов теплообмена. Встречаются, например, трубчато-полочные аппараты с загрузкой катализатора на полках и в трубках, расположенных между полками, полочные с совмещением в одном аппарате разных приемов охлаждения между стадиями контактирования, например установка теплообменных труб и ввод холодного газа в колонне синтеза аммиака

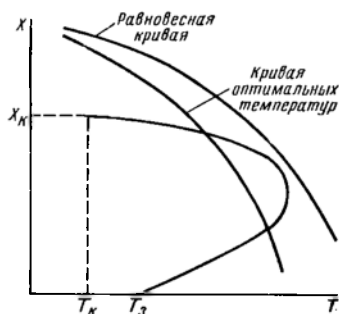


Рис. III. Кривые изменения выхода продукта экзотермической реакции и температуры для трубчатого контактного аппарата:

T_z — температура загорания газа;
 T_k — конечная температура газа;
 X_k — общий выход продукта

и т. п. В комбинированных многоступенчатых аппаратах достигается наибольшее приближение к оптимальному температурному режиму по сравнению с другими типами аппаратов фильтрующего слоя. Однако все контактные аппараты с фильтрующим слоем катализатора обладают следующими недостатками, присущими неподвижному катализатору и затрудняющими дальнейшую интенсификацию каталитических процессов:

1. В фильтрующем слое можно использовать лишь сравнительно крупные зерна или гранулы катализатора не менее 4—6 мм в поперечнике, так как при более мелких частицах резко возрастает гидравлическое сопротивление слоя. Внутренняя поверхность крупных частиц катализатора мало используется для катализа, и это сни-

ИЛЬТ

жает общую степень использования (производительность) катализатора.

2. В процессе работы частицы неподвижного катализатора спекаются и слеживаются, вследствие чего повышается гидравлическое сопротивление аппарата, нарушается равномерность распределения газа и снижается каталитическая активность катализатора.

3. Пористые зерна катализаторов имеют низкую теплопроводность, и скорость теплоотдачи от слоя к поверхности теплообмена очень мала. Поэтому невозможны интенсивный отвод теплоты из неподвижного катализатора и равномерное распределение температур по сечению неподвижного слоя. Наиболее интенсивный отвод теплоты мог бы быть достигнут при расположении водяных или воздушных холодильников в самом слое катализатора; однако из-за малой теплопроводности неподвижного слоя этот прием недопустим, так как катализатор «затухает» вблизи холодильников, т. е. температура его резко снижается и реакция прекращается.

4. Плохие условия теплообмена в фильтрующем слое катализатора не позволяют четко регулировать температуру и поддерживать оптимальный температурный режим. Поэтому, например,

ия экзотермических реакций наблюдается повышение температуры по мере достижения более высоких степеней контактирования место постепенного снижения температуры согласно кривой оптимальных температур (см. рис. 98 и 99). Отклонения от оптимального температурного режима снижают производительность катализатора.

5. В аппаратах с неподвижным катализатором невозможна его непрерывная регенерация, необходимая для многих процессов технологии органических веществ.

Аппараты со взвешенным (кипящим, псевдооживленным) слоем катализатора применяют взамен аппаратов с фильтрующим слоем. Принцип взвешенного слоя устраняет перечисленные недостатки и позволяет значительно упростить конструкцию контактных аппаратов. В аппаратах со взвешенным слоем применяется обычно мелкозернистый катализатор с диаметром частиц 0,1—2 мм. Взвешенный слой мелких частиц катализатора образуется в газовом (или жидком) потоке реагирующих веществ. Для этого газ пропускают снизу вверх через решетку, на которой находится катализатор, с такой скоростью, чтобы частицы катализатора пришли в движение и весь слой перешел из неподвижного во взвешенное состояние. Во взвешенном слое зерна катализатора передвигаются во всех направлениях, совершая линейные и вихревые движения, в результате ускоряется диффузия реагентов из ядра потока к частицам катализатора. Внешний вид слоя напоминает кипящую жидкость. Он также пронизан пузырями газа, откуда и произошло название «кипящий» слой. Взвешенный слой обладает свойствами текучести подобно жидкости. По степени перемешивания твердой фазы взвешенный слой в аппаратах малых размеров может приближаться к модели полного перемешивания. Температурный режим каталитических реакторов с кипящим слоем катализатора — изотермический.

Принципиальная схема контактного аппарата со взвешенным слоем катализатора для экзотермических реакций приведена на рис. 112. В контактном аппарате имеется одна или несколько газораспределительных решеток. Реагирующая газовая смесь проходит снизу вверх, образуя над каждой полкой взвешенный слой катализатора. Продукты реакции удаляются из верхней расширенной части аппарата. Расширение предназначено для выделения газа унесенных частиц катализатора.

Отвод теплоты из катализатора производится при помощи водяных холодильников или труб парового котла, размещенных внутри слоев. Такой прием теплообмена позволяет отводить теплоту интенсивно и регулировать интенсивность теплоотвода по токам. Каталитический реактор одновременно выполняет функции теплоутилизатора, т. е. производит водяной пар.

Подбирая требуемую поверхность теплообмена в каждом слое, можно добиться максимального приближения к кривой оптимальных температур. Конструкция теплообменных устройств и всего

контактного аппарата со взвешенным слоем проста; не требуется сложных и громоздких промежуточных внутренних и внешних теплообменников и, кроме того, общая поверхность теплообмена меньше, чем в аппаратах с фильтрующим слоем. Такое упрощение и сокращение теплообменных устройств возможно благодаря особым свойствам взвешенного слоя. Вследствие непрерывного движения твердых частиц теплота переносится конвекцией и температура внутри слоя выравнивается. Коэффициент теплоотдачи от взвешенного слоя к поверхности теплообмена в десятки раз выше, чем для фильтрующего слоя. Поэтому возможен интенсивный отвод теплоты из слоя без опасности затухания контактной массы, а также переработка газа с высокой концентрацией реагентов без опасности перегрева катализатора. Поэтому также отпадает необходимость предварительного подогрева поступающей газовой смеси до температуры зажигания катализатора, так как подогрев легко осуществляется при поступлении в слой за счет его высокой теплопроводности. В первом слое катализатора можно не устанавливать теплообменники, регулируя температуру слоя теплотой поступающего газа. Благодаря изотермическим условиям в каждом слое в аппаратах взвешенного слоя легко осуществляется автоматическое регулирование температурного режима.

Важнейшее преимущество взвешенного слоя — это повышение производительности катализатора в результате уменьшения размеров частиц и, следовательно, полного использования внутренней поверхности катализатора, а также вследствие большого приближения к оптимальной температуре. На рис. 113 ломаная линия 1, 2, 3, 4 показывает изменение

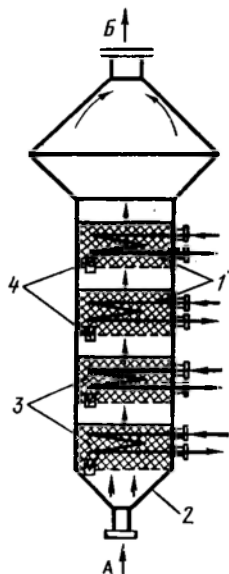


Рис. 112. Многослойный контактный аппарат с кипящими слоями катализатора:

1 — водяной холодильник; 2 — газораспределительный конус; 3 — взвешенный слой катализатора; 4 — газораспределительная колпачковая решетка

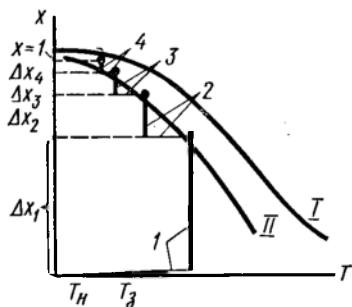


Рис. 113. Изменение степени превращения и температуры в контактном аппарате с четырьмя кипящими слоями катализатора (по рис. 112):

I — равновесная кривая; II — оптимальная кривая; 1, 2, 3, 4 — изотермы в слоях катализатора

температуры и степени превращения в четырехполочном аппарате взвешенным катализатором при сильно экзотермической реакции или при переработке высококонцентрированного газа, т. е. и большом адиабатическом коэффициенте λ (см. рис. 105); в их условиях в реакторе с неподвижным катализатором для приближения к заданной степени превращения ($x \rightarrow 1$) потребовалось много (10—15) слоев. На входе в первый (нижний) кипящий слой температура повышается до конечной и остается постоянной; последующих слоев, снабженных холодильниками, температура снижается до заданной (проектной) изотермы. Если перемешивание в слое близко к полному, то все превращение происходит при постоянных значениях x , т. е. в верхних точках изотерм, близких к оптимальной кривой, соответствующей максимальной скорости процесса (см. рис. 113).

Главным недостатком взвешенного слоя по сравнению с неподвижным является снижение движущей силы процесса вследствие более полного перемешивания газа, а также из-за прохождения части газа через слой в виде крупных пузырей. Как было показано, снижение движущей силы пропорционально степени превращения в данном слое; она сильно снижается при высокой степени превращения в одном слое (см. гл. II). Применение многослойных аппаратов позволяет сблизить движущую силу процесса в аппаратах со взвешенным и неподвижным катализатором и одновременно приблизить температурный режим к оптимальному. Для некоторого снижения степени перемешивания и разбивания крупных пузырей помещают во взвешенном слое насадки различных видов. Однако это усложняет конструкцию реактора. Другой недостаток — истирание зерен катализатора, особенно острых углов и ребер. Для взвешенного слоя необходимы высокопрочные, носустойчивые, мелкозернистые контактные массы, те же контактные массы, которые используются в неподвижном слое, как правило, не применимы.

В зависимости от условий технологического процесса применяются контактные аппараты кипящего слоя без регенерации катализатора и с непрерывной регенерацией последнего (рис. 114). Аппараты кипящего слоя с успехом применяются при проведении каталитических процессов, в которых необходима непрерывная смена катализатора для регенерации: дегидрирование углеводородов, гидроформинг (дегидрогенизация и дегидроциклизация парафинов), каталитический крекинг и др. При проведении эндотермических процессов в аппаратах со взвешенным слоем катализатора, теплоносителем служит предварительно нагретая реа-

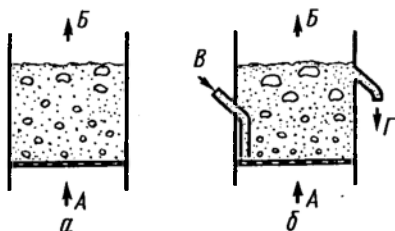


Рис. 114. Схемы взвешенного слоя: а — без регенерации катализатора; б — с регенерацией катализатора; А — исходная газовая смесь; В — продукты реакции; Г — регенерированный катализатор; Г — катализатор на регенерацию

гирующая газовая смесь, а иногда также сам катализатор.

Реакторы взвешенного слоя начали применять для процессов, не требующих регенерации катализатора, получения фталевого ангидрида из нафталина или ксилола, окисления этилена до оксида его, в производстве акрилонитрила, для окисления диоксида серы.

Весьма перспективно применение реакторов с кипящим слоем катализатора для каталитической очистки отходящих запыленных

газов от вредных примесей, в том числе для окисления диоксида серы в дымовых газах с последующей сорбцией триоксида серы, для разложения оксидов азота с помощью восстановителей до элементарного азота, для дожигания органических примесей и т. п.

Реакторы с движущимся катализатором широко применяются для парофазного крекинга нефтепродуктов, но могут использоваться и в других процессах катализа, где требуется непрерывная циркуляция катализатора между реактором и регенератором. Здесь они успешно конкурируют с реакторами взвешенного слоя. Применяются контактные аппараты с движущимся катализатором двух типов: а) со взвесью мелкозернистого катализатора в потоке газа; б) с плотным слоем крупнозернистого катализатора, опускающегося в шахтном аппарате сверху вниз в прямотоке или противотоке с реагирующими газами (парами).

Схема установки с потоком взвеси катализатора представлена на рис. 115. Скорость парогазовой смеси столь велика, что силы трения газа о зерна катализатора превышают массу зерен. В результате этого измельченный или пылевидный катализатор движется вместе с газовым потоком и вы-

носится вместе с ним из верхней части контактного аппарата (рис. 115). Основная масса катализатора отделяется от продуктов реакции в циклонных сепараторах и эжекторе передается в регенератор, где во взвешенном слое происходит выжигание углеродных веществ с поверхности катализатора воздухом. Регенерированный раскаленный катализатор через колодец и стояк отводится на смешение с парами сырья и при помощи эжектора вновь подается в реактор.

Недостатком установок с движущимся катализатором является трудность полного отделения пылевидного катализатора от газового потока. В этих установках много места занимают уловители катализаторной пыли: циклоны, электрофилтры.

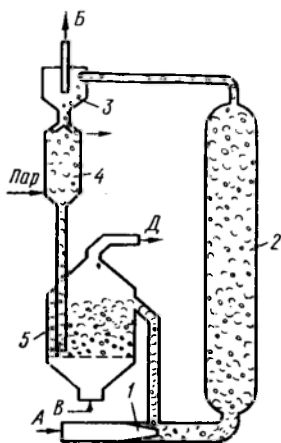


Рис. 115. Схема установки каталитического крекинга с потоком взвеси пылевидного катализатора:

1 — эжектор; 2 — контактный аппарат с движущимся катализатором; 3 — сепаратор; 4 — отпарная емкость; 5 — регенератор (реактор с кипящим слоем); А — пары сырья из трубчатой печи; Б — парогазовая смесь на ректификацию; В — воздух; Д — топочные газы в котел-утилизатор

ОСНОВНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ РАСЧЕТОВ КОНТАКТНЫХ АППАРАТОВ ДЛЯ ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ

Технологические расчеты контактных аппаратов производятся в период завершающей стадии научного исследования или проектировании цехов и заводов, при технологическом обследовании работающих цехов и аппаратов. Порядок расчета и применение формул меняется в зависимости от известных сведений и поставленной задачи. Ниже приводятся основные элементы технологического расчета, конечной целью которого служит определение объема катализатора и поверхности теплообмена, обеспечивающих достижение необходимой скорости процесса и заданной степени превращения.

Тип аппарата, его ориентировочная производительность и степень превращения основного исходного компонента в целевой продукт определяется заранее при составлении технологической схемы или же задаются (при обследовании они известны).

Для выбора оптимального варианта сравнивают различные типы аппаратов по основным техникоэкономическим показателям и прежде всего: 1) по массе металла на единицу продукции; 2) по интенсивности работы катализатора, которая для газовых реакций определяется по формуле (VII.23):

$$I = VC\beta\rho,$$

где I — количество продукта, получаемое с 1 м³ катализатора, кг/(ч·м³); V — объемная скорость, выраженная отношением объема газовой смеси (приведенной к нормальным температуре и давлению), выходящей из аппарата в течение часа, к объему загруженной в аппарат контактной массы, м³/(ч·м³) (ч⁻¹); C — концентрация продукта в выходящей газовой смеси, м³/м³ (доли единицы); ρ — плотность жидкого продукта, кг/м³.

Контактные аппараты для обратимых экзотермических реакций в фильтрующем слое катализатора

1. В начале расчета рекомендуется построить ориентировочную диаграмму x_p - t (см. рис. 107). Особенно важно это построение для многополочных аппаратов. Равновесную кривую x_p - t проводят по справочным данным. Однако в справочниках чаще всего приведены значения констант равновесия, тогда по ним вычисляют значения x_p , используя формулы типа (II.14) и (II.15). При этом получают уравнения различной сложности. Наиболее просто решается относительно уравнение (II.15) для модельной реакции $A+B \rightarrow 2D$, протекающей без изменения объема:

$$x_p = \frac{1 + \sqrt{K_p}}{\sqrt{K_p} + 2}. \quad (\text{VII.26})$$

Однако для других типов реакций в уравнение, подобное (VII.26), включаются члены, учитывающие изменение объема реакционной смеси, и формулы для расчета x_p сильно усложняются. При отсутствии таблиц со значениями констант равновесия при различных температурах их вычисляют по формулам типа (II.24) — (II.30). Кривую оптимальных температур строят по опытным данным или оптимальные температуры $T_{оп}$ вычисляют по уравнению

$$T_{оп} = \frac{T_p}{1 + \frac{2,3 RT_p}{mq_p} \lg \frac{E + mq_p}{E}}, \quad (\text{VII.27})$$

где T — температура, К; R — молярная газовая постоянная, кДж/(моль·К); m — коэффициент в уравнении реакции при веществе, находящемся в недостаточном количестве против стехиометрии; q_p — теплота реакции, кДж/моль; E — энергия активации, кДж/моль.

В частных случаях применяются формулы для вычисления по степени превращения x .

2. Материальный баланс для всего аппарата и по стадиям превращения (полам многослойного аппарата) составляют по известному методу (см. гл. I) с использованием диаграмм $x-T$ (см. гл. II). Из материального баланса определяют количество газовой смеси, поступающей в аппарат V_r (м³/с), и по стадиям превращения.

3. Время соприкосновения газа с катализатором по стадиям контактирования определяют, используя основные формулы скорости процесса (II.70) — (II.83) и кинетической модели (характеристические уравнения) идеального вытеснения типа (III.17) — (III.28), например уравнения первого порядка

$$u = \frac{dx}{d\tau} = k(1-x) \quad \text{или} \quad \tau = \frac{1}{k} \ln \frac{1}{1-x}. \quad (\text{VII.28})$$

В уравнении (III.28) x задается или определяется из диаграммы $x-t$, k определяется из опытных данных или методами моделирования; влияние температуры на скорость реакции определяют по уравнению Аррениуса. Определяемой величиной в (VII.28) при проектировании служит время контакта газа с катализатором (τ). Уравнения скорости реакции во многих случаях аналитически не интегрируются. Поэтому для приближенных расчетов используют метод графического интегрирования. Предпочтительнее использование ЭВМ, на которых при разработанной программе можно варьировать параметры процесса и быстро находить оптимальное сочетание температуры, концентрации исходных компонентов и количества ступеней превращения, соответствующих максимальному значению скорости процесса.

4. Зная расход газа V_r и время контакта τ , вычисляют объем контактной массы v_k (м³):

$$v_k = \xi V_r \tau \quad (\text{VII.29})$$

и объемную скорость газовой смеси, ч⁻¹(с⁻¹):

$$V = V_r / v_k,$$

которая является мерой интенсивности работы катализатора в ряде каталитических процессов. Коэффициент запаса ξ чаще всего принимается по опытным данным в пределах 1,3—2,5. Пределы запаса меняются для различных реакций и катализаторов и по стадиям превращения на данном катализаторе. По существу, ξ включает влияние на процесс внешне- и внутридиффузионного торможения, снижение движущей силы вследствие перемешивания газа в слое, а также запас на падение активности катализатора во время заданного срока его эксплуатации.

Для ряда хорошо исследованных каталитических процессов коэффициент запаса можно приближенно определить по известным значениям параметров, определяющих скорость диффузионных процессов. Для этого нужно знать коэффициенты диффузии газов в потоке D_1 и в порах контактной массы D_2 при известных размерах зерен и их пористости, определяемой соотношением кажущейся ρ_k и истинной ρ_i плотности. Также должны быть известны радиусы основных пор r_p , скорость обтекания зерен газом w_k , отравляемость катализатора α .

5. Тепловой баланс аппарата (см. гл. I) обычно приходится составлять несколько раз, варьируя при этом величины теплообменных поверхностей и температуры по стадиям контактирования так, чтобы получить желаемый технологический режим, ориентировочно заданный диаграммой $x-t$. После определения оптимальных условий теплоотвода нередко приходится изменять диаграмму и уточнять (пересчитывать) выполненные ранее расчеты.

6. Площадь сечения аппарата F определяют по формуле

$$F = V_r / w_{\phi}, \quad (\text{VII.30})$$

где w_{ϕ} — фиктивная скорость газа в слое, рассчитанная на полное сечение аппарата. При этом истинная скорость газа в свободном пространстве между зернами

подбирается в таких пределах, чтобы, с одной стороны, поток газа был достаточно турбулизован (критическое число Re) для улучшения тепло- и массопереноса между газом и зёрнами, а с другой стороны, гидравлическое сопротивление было не слишком велико:

$$\omega_{\Phi} = \omega_{H\epsilon}, \quad (VII.31)$$

ϵ — порозность зернистого слоя, равная отношению свободного объема между зёрнами к общему объему слоя.

7. Высоту слоя катализатора H вычисляют по выражению

$$H = \omega_K / F = 4v_K / (\pi D_a^2) = \omega_{\Phi} \tau. \quad (VII.32)$$

8. Гидравлическое сопротивление аппарата

$$\Delta P = \Delta P_c + \Delta P_p + \Delta P_m, \quad (VII.33)$$

наибольшим является гидравлическое сопротивление слоев катализатора, но приходится учитывать также сопротивление распределительных решеток и сеток, несущих катализатор ΔP_p , а также местные сопротивления ΔP_m теплообменников на входе в аппарат и на выходе из него. Сопротивление каждого слоя ΔP_c можно рассчитывать по формуле Н. М. Жаворонкова:

$$\Delta P_c = \varphi \frac{S}{\epsilon^3} \frac{\rho_g \omega_{\Phi}^2}{2g} H, \quad (VII.34)$$

φ — коэффициент трения газа о зёрна, который для гранулированных контактных масс можно рассчитывать по формуле

$$\varphi = 3,7 Re^{-0,35}, \quad (VII.35)$$

$$Re = 4\omega_{\Phi} / \nu; \quad (VII.36)$$

— внешняя поверхность зёрен на 1 м^3 катализатора, $\text{м}^2/\text{м}^3$ (м^{-1}); ϵ — порозность слоя; ρ — плотность газа; ν — кинематический коэффициент вязкости газа.

Как видно из (VII.34), особенно сильно влияет на ΔP_c порозность слоя, которую и стремятся повысить путем придания частицам катализатора фасонной или кольцеобразной формы. Сопротивление каждой решетки выражается уравнением

$$\Delta P_p = \varphi_p (\rho_g \omega_0^2 / 2), \quad (VII.37)$$

φ_p — коэффициент сопротивления решетки, зависящей от ее толщины и имеющей минимальное значение $\varphi_p = 1,45$ при $\delta = 5 \text{ мм}$; ω_0 — скорость газа в отверстиях решетки.

Последующие конструктивные и особенно экономические расчеты нередко требуют изменять некоторые параметры работы аппарата и, следовательно, изводить пересчеты.

Контактные аппараты для обратимых экзотермических газовых реакций во вращающемся слое катализатора (см. рис. 112).

1. В диаграмме $x-T$, которая вычерчивается для ориентировки последующего расчета, равновесная и оптимальная кривые строятся по тем же правилам и формулам, что и для аппаратов с неподвижным катализатором (см. рис. 113). Изотермы в каждом кипящем слое рассчитывают на основе теплового баланса, выражаемого через уравнения адиабаты и теплоотвода. Для слоя катализатора тепловой баланс, отнесенный к единице массы газа, выражается адиабатой

$$t_{K1} = t_H + \frac{q_p C_{исх}}{c} \Delta x_1 \beta, \quad (VII.38)$$

t_{K1} — температура газа на выходе из первого слоя; t_H — начальная температура газа ($t_H < t_a$); $\Delta x_1 = x_1$ — степень превращения основного реагента в первом слое; q_p — теплота реакции; $C_{исх}$ — начальная концентрация реагентов; c — средняя массовая теплоемкость газа.

На второй и последующей полках, где имеются холодильники, расчет изотермы ведется по формуле (например, для второго слоя)

$$t_{n_2} = t_{n_1} + \frac{q_p C_{исх}}{c} \Delta x_2 \beta - \frac{k_T \Delta t F}{G c} \tau, \quad (\text{VII.39})$$

где $t_{n_2} = t_{n_1}$; Δx_2 — приращение степени превращения во втором слое катализатора; k_T — коэффициент теплопередачи через стенки холодильника; Δt — разность температур кипящего слоя и хладагента; F — поверхность холодильника, размещенного на второй полке реактора; τ — время пребывания газа в слое; G — количество газовой смеси, кг.

2. Оптимальный размер (диаметр) зерен катализатора d_3 определяют исходя из кинетических и гидродинамических соображений. По данным кинетических опытов или аналитическим расчетом находят максимальный размер зерна, при котором внутридиффузионное торможение существенно не влияет на скорость процесса. В зависимости от пористости зерна и от соотношения скоростей диффузии и реакции для данной реагирующей смеси допустимые размеры зерна катализатора колеблются от 0,1 до 3 мм. Однако по результатам последующих гидродинамических расчетов, прежде всего гидравлического сопротивления слоя, максимально допустимый размер зерна может оказаться неоптимальным. Линейная скорость газа в слое, а следовательно, и высота слоя (при заданной объемной скорости) повышаются с увеличением размера зерна. Поэтому для уменьшения гидравлического сопротивления слоя необходимо применять более мелкие зерна, чем максимально допустимые по кинетике процесса. Но для равномерного распределения газа необходима минимальная высота слоя зерен (50—100 мм), и если по расчетам (например, для активного катализатора) получается слой меньшей высоты, то следует увеличивать и высоту, и, соответственно, размеры зерна. Окончательно размеры зерна уточняются после определения гидравлического сопротивления, и линейной скорости газа в реакторе.

3. Рабочая скорость газа в слое должна быть выше критической скорости перехода зерна из неподвижного во взвешенное состояние w_b , но меньше скорости, при которой происходит унос зерен из аппарата w_y . Однако этот интервал очень велик и для сравнительно узких гранулометрических фракций катализаторов ($d_{3\max} = 2d_{3\min}$), $w_y \geq 10w_b$. Для определения w_b и w_y можно найти ряд формул в специальных руководствах. Эти формулы выведены на основе опытов различными исследованиями; все они дают результаты вычисления, близкие к опытным, и все приводятся к виду

$$\text{Re}_{b,y} = a \text{Ar}^m + b, \quad (\text{VII.40})$$

где $\text{Re}_{b,y}$ — критерий Рейнольдса, включающий соответственно поставленной задаче w_b или w_y ; Ar — критерий Архимеда; a и b — коэффициенты. В ламинарной области m близко к двум, в турбулентной — около 0,5, а в переходной изменяется от 2 до 0,5.

Конкретные расчетные формулы вида (VII.40) аналогичны (VI.66) и (VI.67). При определении рабочей скорости газа w следует учитывать, что с увеличением w возрастают коэффициенты скорости массо- и теплопередачи, но снижается движущая сила процесса катализа вследствие усиления перемешивания газовой фазы и увеличения размеров газовых пузырей. Кроме того, повышение скорости газа увеличивает гидравлическое сопротивление решетки, высоту взвешенного слоя и усиливает истираемость катализатора. Для катализа под атмосферным давлением применяют $w = 2w_b - 3w_b$; в колоннах высокого давления нерационально большое увеличение высоты взвешенного слоя и потому применяют $w = 1,3 - 2w_b$. Если наиболее важной задачей является теплоотдача от взвешенного слоя к теплообменникам, то $w = 4w_b - 6w_b$.

4. Материальный баланс составляют так же, как и для фильтрующего слоя (см. гл. I).

5. Количество контактной массы определяется по той же методике, что и для неподвижного слоя (см. с. 251). Однако при этом иногда принимают условия полного перемешивания и соответственно время пребывания газа в слое определяется из выражения

$$\tau = x/kAC, \quad (\text{VII.41})$$

ие x находят из уточненной диаграммы $x-T$ (см. рис. 113); k определяется так же, как и для неподвижного слоя; ΔC — по концентрациям на выходе из слоя. Объем контактной массы вычисляется по формуле (VII.29), но коэффициент зааса близок к единице, так как фактическая движущая сила процесса при оптимальных условиях значительно выше принятой в (VII.41), что уже создает запас катализатора; кроме того, ввиду малого размера зерен и турбулентности слоя диффузия не влияет на ход процесса. Для ряда процессов получены более точные уравнения, чем формулы типа (VII.41), в которых учитывается степень перешивания газа.

6. Внутренний диаметр аппарата D_a вычисляется на основе объема газа V_r , определенного при составлении материального баланса с учетом температуры степени превращения газа (изменения объема) по полкам:

$$D_a = \sqrt{\frac{4V_r}{\pi\omega}} = \sqrt{\frac{V_r}{0,785\omega}}, \quad (\text{VII.42})$$

где ω — скорость газа.

7. Исходная высота слоя катализатора H_0 (в неподвижном состоянии) вычисляется по формуле (VII.32).

8. Тепловой расчет выполняют по методике, описанной в расчете аппаратов неподвижными слоями катализатора. Коэффициент теплоотдачи от взвешенного слоя к теплообменной поверхности в среднем в 10 раз выше, чем от неподвижного слоя. Поскольку для условий кипящего слоя применимы водяные холодильники, величина теплообменной поверхности может быть снижена в 10 раз по сравнению с газовыми теплообменниками.

9. Гидравлическое сопротивление аппарата определяют по формуле (VII.33). Однако сопротивление слоя катализатора здесь не зависит от скорости газа и вычисляется из уравнения

$$\Delta P_c = \rho_z H_0 (1 - \epsilon_0) = \rho_n H_0, \quad (\text{VII.43})$$

где ρ_z — кажущаяся плотность зерен катализатора; ρ_n — насыпная плотность катализатора; ϵ_0 — порозность неподвижного слоя, которую для шариковых катализаторов принимают равной 0,4.

Гидравлическое сопротивление решетки ΔP_p в аппаратах с кипящим слоем имеет большое значение для равномерного распределения газа по слою. Минимально необходимое сопротивление определяется из формулы

$$\Delta P_{p \min} = \Delta P_c \frac{\omega^2}{\omega^2 - \omega_n^2} \left(\frac{\epsilon_n - \epsilon_0}{1 - \epsilon_n} \right), \quad (\text{VII.44})$$

где ϵ_n — порозность взвешенного слоя.

Исходя из заданного сопротивления $\Delta P_{p \min}$ рассчитывают свободное сечение решетки, а затем и другие конструктивные параметры решетки и всего аппарата. Значение ϵ_n рассчитывается по формуле

$$\epsilon_n = \left(\frac{18 \text{ Re} + 0,36 \text{ Re}^2}{\text{Ar}} \right)^{0,21}. \quad (\text{VII.45})$$

ПЕРСПЕКТИВНЫЕ МЕТОДЫ УСОВЕРШЕНСТВОВАНИЯ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Интенсификация и усовершенствование химико-технологических процессов возможны путем внедрения новых приемов, находящихся в стадии становления. К таким приемам относится использование фотохимических, радиационно-химических, биохимических, плазменно-химических процессов, а также ультразвука. Радиационно-химические и биохимические процессы сходны с

обычными каталитическими и по механизму возбуждения и ускорения химических реакций.

Радиационно-химические процессы происходят при действии ионизирующих излучений высокой энергии; возбудителями могут служить электромагнитные излучения (рентгеновское и γ -излучение) и заряженные частицы высокой энергии (ускоренные электроны, α - и β -частицы, протоны и др.). Механизм воздействия ионизирующих излучений на реагирующую систему состоит в передаче энергии реагирующим веществам; сперва происходит столкновение заряженных частиц с молекулами реагентов с образованием нестабильных активированных молекул, которые распадаются на атомы или взаимодействуют с невозбужденными молекулами, образуя ионы и свободные радикалы. При взаимодействии ионов и свободных радикалов друг с другом или с непревращенными молекулами возникают конечные продукты реакции.

Радиационно-химические процессы происходят с большими скоростями, так как энергия активации резко снижается по сравнению с реакциями неактивированных молекул. Энергетический барьер радиационно-химических реакций невелик (около 20—40 кДж/моль), благодаря чему многие радиационно-химические процессы могут проводиться при относительно низких температурах. Разработка и реализация радиационно-химических процессов в промышленности происходит с участием новой радиационно-химической технологии. К числу реализованных радиационно-химических процессов относятся прежде всего такие реакции органического синтеза, как галоидирование, сульфирование, окисление, присоединение по двойной связи и др. Радиационные методы применяются в технологии высокомолекулярных соединений в процессах полимеризации, а также для повышения термической стойкости и механической прочности полимеров путем «сшивания» макромолекул. Реализован процесс радиационной вулканизации каучука; разработаны радиационно-химические методы производства изделий из полимерных материалов — пленок, труб, кабельной изоляции и др.

Биохимические процессы наиболее перспективны для химической технологии. Они происходят в живой природе в атмосферных условиях (без повышения температуры, давления) под действием высокоактивных природных катализаторов — ферментов и гормонов, а также микроорганизмов, содержащих эти катализаторы. Возможности биохимических процессов в промышленности не ограничены, хотя природные биохимические процессы пока недостаточно изучены и еще мало воспроизведены в модельных условиях. Недавно возникла новая отрасль науки — техническая микробиология, которая изучает биохимические методы производства самых разнообразных химических продуктов. На практике реализован микробиологический синтез антибиотиков, витаминов, гормонов. В перспективе технической микробиологии находятся проблемы фиксации атмосферного азота, синтеза белков и жиров, окисления серы в диоксид и триоксид серы и, наоборот,

восстановления серы из сернистых соединений, микробиологического выщелачивания металлов из руд и т. д. Особо важное значение имеют микробиологические методы синтеза пищевых продуктов, в частности белков (см. гл. I, с. 11). Известно, что в мире ощущается недостаток белковых продуктов, и один из путей расширения пищевых ресурсов — это реализация производства белков микробиологическими методами.

Ряд биохимических процессов уже давно используется в промышленности; это биологический синтез белковых кормовых дрожжей, различные формы брожения с получением спиртов и кислот, биологическая очистка сточных вод и др.

Моделирование принципов катализа, осуществляемого в живой природе, может позволить по-новому перестроить ряд отраслей промышленности и расширить пищевые ресурсы.

ЛИТЕРАТУРА

- Материалы XXVI съезда КПСС. — М.: Политиздат, 1981.
- Авербух А. Я., Тумаркина Е. С., Мухленов И. П. и др. Практикум по общей химической технологии. 3-е изд. — М.: Высшая школа, 1979.
- Азров М. Э., Тодес О. М., Наринский Д. А. Аппараты со стационарным зернистым слоем. Гидравлические и тепловые основы работы. — Л.: Химия, 1979.
- Бахарко Б. А., Колосов А. Ф., Москвин В. Ф. Экономика химической промышленности. — М.: Высшая школа, 1975.
- Безденежных А. А. Математические модели химических реакторов. — Киев: Техника, 1970.
- Бретшнайдер С., Кавецкий В., Лейко Л. и др. Общие основы химической технологии. Л., 1977.
- Герасимов Я. И. Курс физической химии. — М.: Химия, 1973.
- Закгейм А. Ю. Введение в моделирование химико-технологических процессов. — М.: Химия, 1979.
- Касаткин А. Г. Основные процессы и аппараты химической технологии. 9-е изд. — М.—Л.: Химия, 1973.
- Кяфаров В. В. Основы массопередачи. 3-е изд. — М.: Высшая школа, 1978.
- Кафаров В. В. Методы кибернетики в химии и химической технологии. 3-е изд. — М.: Химия, 1976.
- Левеншпиль О. Инженерное оформление химических процессов — М.: Химия, 1969.
- Лукьянов П. М. Краткая история химической промышленности СССР. — М.: Изд-во АН СССР, 1959.
- Мухленов И. П., Добкина Е. И., Дерюжкина В. И. и др. Технология катализаторов. 2-е изд. — М.—Л.: Химия, 1979.
- Мухленов И. П., Анохин В. И., Проскуряков В. А. и др. Катализ в кипящем слое. 2-е изд. — М.—Л.: Химия, 1978.
- Туболкин А. Ф., Тумаркина Е. С., Румянцева Е. С. и др. Расчеты химико-технологических процессов. 2-е изд. — Л.: Химия, 1982.

В отличие от споровых растений, голосеменные характеризуются наличием семени, развивающегося из незащищенного семязачатка. Появление растений, размножающихся семенами, является важным этапом в эволюции наземных растений. Семя, покрытое защитной оболочкой, содержит значительное количество питательных веществ, которые обеспечивают пищей молодое растение на ранних стадиях развития. Это давало семенным растениям важное преимущество в борьбе за существование перед растениями, размножавшимися спорами. При неблагоприятных условиях семя долгое время может оставаться жизнеспособным.

Семязачаток представляет собой мегаспорангий, окруженный особым покровом (интегументом). Наверху семязачатка в покрове имеется пыльцевход — отверстие для прохождения пыльцы. Сам мегаспорангий называется ядром семязачатка, или нуцеллусом. В нуцеллусе из одной мегаспоры развивается мегагаметофит (эндосперм), на конце которого образуется архегонияльная камера. В ней возникают архегонии, содержащие по одной яйцеклетке. К яйцеклетке через пыльцевход попадает пыльца, переносимая ветром или насекомыми. Таким образом, все развитие женского гаметофита, процесс оплодотворения и начальные стадии развития спорофита происходят внутри семязачатка и семени.

Пыльца представляет собой микрогаметофит, состоящий из трех-четырех клеток, возникший в результате прорастания микроспоры в спорангии. Например, у современных цикадовых микроспора делится на три клетки: заростковую, генеративную и клетку трубки, превращаясь в микрогаметофит. Полученное в результате такого деления образование называется пыльцевым зерном, или просто пылью.

Дальнейшее развитие микрогаметофита происходит после попадания пыльцы на семязачаток. Попадая на семязачаток, пыльцевое зерно прорастает, причем клетка трубки, образуя длинную пыльцевую трубку, врастает в его ядро; генеративная клетка дает начало двум мужским половым клеткам, которые проникают к яйцеклетке и ее оплодотворяют, образуя многоклеточный зародыш. Таким путем возникает семя, которое состоит из зародыша и питательного вещества. Семя при благоприятных условиях прорастает. Молодое растение на первых стадиях своей жизни питается за счет эндосперма. При достижении зрелости на растениях развиваются микроспорангии и мегаспорангии, собранные, как правило, в однополые шишки. Иногда собрание спорангиев у голосеменных называют цветками, подчеркивая такие отличия от цветков покрытосеменных, как отсутствие околоцветника, пестика и открытое положение семязачатка и семени на плодолистиках (в отличие от споролистиков у споровых растений). Однако более распространен термин «шишка».

Голосеменные растения представлены деревьями, реже кустарниками или лианами, с четко дифференцированными на стебель и листья побегами; травянистые формы среди них неизвестны.

Все голосеменные имеют вторичную древесину, но лишены настоящих сосудов. Древесина состоит из различно устроенных трахейд. К голосеменным относятся хвойные, цикадовые, гинкговые и многие другие растения. В современной флоре насчитывается около 600 видов голосеменных.

В ископаемом состоянии голосеменные растения начиная с девона. В позднем палеозое голосеменные наряду с плауновидными, членисто-стебельными и папоротниками играли значительную роль в растительных сообществах древних континентов. В мезозое голосеменные становятся господствующим классом, распространенным почти повсеместно. Поэтому мезозойская эра является эрой господства голосеменных (мезофитная эра).

Голосеменные разделяются на 4 подкласса, из которых рассмотрим только три: птеридоспермиды, стахиоспермиды и филлоспермиды.

ПОДКЛАСС ПТЕРИДОСПЕРМИДЫ (PTERIDOSPERMIDAE)

Этот подкласс объединяет наиболее примитивных голосеменных папоротникообразного облика. Среди них имеются деревья, кустарники и лианы. Внешнее сходство их с настоящими папоротниками настолько велико, что при отсутствии семян листья птеридоспермид трудно отличить от листьев настоящих папоротников. Стебель птеридоспермид состоял из отдельных проводящих пучков, обладавших вторичным ростом в толщину. Каждый пучок ксилемы был окружен флоэмой и имел камбий. У некоторых представителей диаметр ствола достигал 0,6 м. Микроспорангии располагались на концах видоизмененных перистых листьев, семязачатки — на слабо видоизмененных листьях и были окружены листообразной оберткой, напоминающей плюску лесного ореха.

Строение семян птеридоспермид напоминает строение семян цикадовых (см. ниже), состоящих из толстого мясистого внешнего покрова, окружающего косточку. До сих пор неизвестны семена птеридоспермид с развитым зародышем. В пыльцевой камере находят пыльцу, но оплодотворение и развитие зародыша, по-видимому, происходило после отделения семязачатка от листообразной обертки, непосредственно перед прорастанием.

Таким образом, у птеридоспермид еще не была достигнута фаза настоящего семени, имеющаяся у других подклассов.

Птеридоспермиды появились в позднем девоне, были широко распространены в карбоне и в перми. Последние представители вымерли в меловом периоде. В настоящее время среди них выделяют три порядка (рис. 240): семенные папоротники, глоссоптеридовые и кейтониевые.

Семенные папоротники (порядок *Cycadofilicales*) имели крупные папоротниковидные листья с семязачатками. Они появились в девоне, были широко распространены в карбоне и перми и вымерли в мезозое.

Глоссоптеридовые (порядок *Glossopteridales*) обладали относительно крупными линейными или ланцетными листьями с сетчатым жилкованием и были распространены в позднем палеозое Индии и стран южного полушария.

Кейтониевые (порядок *Caytoniales*), по-видимому, были прибрежными травянистыми растениями, несущими листья, состоящие из 4—5 ланцетных листочков с сетчатым жилкованием. Кейтониевые встречены в мезозойских отложениях Европы.

Искусственные таксоны папоротниковидных листьев. В верхнепалеозойских и отчасти мезозойских отложениях часто встречаются остатки разрозненных папоротниковидных листьев, не имеющих органов размножения. Систематическое положение этих листьев в связи с этим остается неясным, и они не всегда поддаются естественной классификации. По таким признакам, как форма листьев (вайи), форма и ха-

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	5
Глава I. Введение. Общие понятия	7
1. Значение и развитие химической промышленности	8
2. Химизация народного хозяйства и проблемы жизнеобеспечения	11
3. Химическая технология и охрана природы	13
4. Основные направления в развитии химической техники	16
5. Качество и себестоимость химической продукции	22
6. Проектирование химических производств и моделирование химико-технологических процессов	24
Глава II. Основные закономерности химической технологии	33
1. Понятие о химико-технологическом процессе	33
2. Классификация химико-технологических процессов	35
3. Равновесие в технологических процессах	39
4. Скорость технологических процессов	47
5. Способы увеличения скорости процесса	64
Глава III. Химические реакторы	77
1. Модели идеальных реакторов	81
2. Сравнение реакторов	92
3. Выбор реактора и селективность	97
4. Температурный режим реакторов	102
5. Устойчивость работы реакторов	111
6. Отклонения реальных реакторов от идеализированных	116
Глава IV. Химико-технологические системы	119
1. Химическое производство как сложная система	119
2. Модели химико-технологических систем (ХТС)	123
3. Способы изображения схем ХТС	125
4. Технологические связи	127
5. Энерготехнологические схемы	131
Глава V. Гомогенные процессы и реакторы	133
1. Характеристика гомогенных химических процессов	133
2. Основные закономерности гомогенных процессов	139
3. Реакторы для гомогенных процессов	145
Глава VI. Гетерогенные некаталитические процессы и реакторы	150
1. Общие сведения	150
2. Система газ — жидкость (Г—Ж)	156
3. Система газ — твердое (Г—Т)	170
4. Система жидкость — твердое (Ж—Т)	196
5. Процессы в бинарных твердых, двухфазных жидких и многофазных системах	208
Глава VII. Каталитические процессы и реакторы	210
1. Значение и области применения катализа	210
2. Сущность и виды катализа	214
3. Гомогенный и гетерогенный катализ	221
4. Свойства твердых катализаторов и их изготовление	233
5. Аппаратурное оформление каталитических процессов	235
6. Основные элементы технологических расчетов контактных аппаратов для газовых смесей	249
7. Перспективные методы усовершенствования химико-технологических процессов	253
Литература	255