В.О.РЕЙХСФЕЛЬД
Л.Н.ЕРКОВА

ОБОРУДОВАНИЕ ПРОИЗВОДСТВ ОСНОВНОГО ОРГАНИЧЕСКОГО СИНТЕЗА И СИНТЕТИЧЕСКИХ КАУЧУКОВ

Изд. 2-е, переработанное

Допущено Министерством высшего и среднего специального образования СССР в качестве учебного пособия для студентов химико-технологических специальностей вузов

993052
75 ФБ ТашПИ

ИЗДАТЕЛЬСТВО «ХИМИЯ»
Ленинградское отделение. 1974

УДК 661.71/73.01+678.6/7.05
Р 35

Рейхсфельд В. О., Еркова Л. Н.

Р35 Оборудование производств основного органического синтеза и синтетических каучуков. Л., «Химия», 1974.

440 стр., 236 рис., 55 табл., список литературы 99 ссылок.

В книге описываются конструкции, принцип действия и расчет оборудования, применяемого в производствах основного органического синтеза (получение мономеров, спиртов, кислот и др.), синтетических каучуков и латексов. Приводятся основные сведения о конструкционных материалах, составлении материальных и тепловых балансов.

Во втором издании существенно переработаны главы, посвященные реакционной аппаратуре, оборудованию процессов полимеризации и выделения каучуков из полимеризатов, массообменным процессам.

Книга предназначена в качестве учебного пособия для студентов химико-технологических вузов. Она может служить также практическим руководством для инженерно-технических работников и проектировщиков промышленности основного органического синтеза и синтетических каучуков, нефтехимической, пищевой, фармацевтической. Первое издание вышло в 1965 г.

Р $\frac{31402-041}{050(01)-74}$ 41—74

Рецензенты:

кафедра технологии синтетического каучука Казанского химико технологического института имени С. М. Кирова,
докт. хим. наук, профессор *В. А. Кроль*

Научный редактор:
канд. техн. наук *Н. В. Озерова*

© Издательство «Химия», 1974

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие 6
Введение 7

Глава I. Материалы для изготовления аппаратуры 10

Металлы и сплавы 11
Неметаллические материалы 18
Защитные покрытия 24
Выбор материалов для оборудования производств ООС и СК 32
Тепловая изоляция оборудования 34
Теплоизоляционные материалы 35
Расчет тепловой изоляции 38
Окраска оборудования 43
Литература 44

Глава II. Материальные и тепловые балансы в производствах ООС и СК . 45

Литература 67

Глава III. Реакторы производств ООС и СК 68

Классификация реакторов производств ООС и СК 69
Факторы, влияющие на течение реакций 70
Реакторы для проведения реакций в газовой фазе над твердыми катализаторами 77
Реакторы с неподвижным слоем катализатора 78
Реакторы с движущимся слоем катализатора 94
Реакторы для проведения реакций в газовой фазе над жидкими катализаторами 106
Реакторы с мешалками 108
Реакторы с механическим распылением жидкости 109
Реакционные аппараты колонного типа с насадкой или тарелками 109
Реакторы барботажного типа 112
Реакторы пленочного типа 114
Реакторы пенного типа 114
Реакторы типа эрлифта 116
Реакторы для проведения реакций в жидкой фазе и в эмульсиях . . . 119
Реакторы с мешалками 120
Реакторы проточного типа 122
Реакторы для проведения прочих реакций 124
Расчет реакторов 126
Реакторы периодического действия полного смешения 126
Реактор непрерывного действия полного смешения 127
Реактор непрерывного действия полного вытеснения 128
Время пребывания частиц реагирующих веществ в реакторе 128
Каскад непрерывно действующих реакторов полного смешения . . 129

Выбор идеального реактора . . . 131
Неизотермические режимы идеальных реакторов . . . 133
Реальные реакторы . . . 133
Статистические модели . . . 140
Расчет реакторов для систем газ — твердый катализатор . . . 147
Расчет реакторов с движущимся катализатором . . . 167
Расчет реакторов для систем газ — жидкость . . . 176
Расчет реакторов для процессов в жидкой фазе . . . 184
Оптимальный расчет реакторов . . . 190
Литература . . . 193

Глава IV. Специальная аппаратура производств синтетических каучуков . 195

Аппаратура полимеризационных процессов . . . 195
Эмульсионная полимеризация . . . 196
Полимеризация в растворе . . . 201
Полимеризация в массе . . . 216
Аппаратура для выделения легколетучих веществ из латексов и полимеров . . . 217
Отгонка мономеров при эмульсионной полимеризации . . . 218
Отгонка мономера и растворителя в производстве каучуков, получаемых полимеризацией в растворе . . . 224
Аппаратура для введения в каучуки масла, сажи и других наполнителей 236
Аппаратура для выделения каучука . . . 240
Выделение каучука из латекса . . . 240
Обезвоживание каучуков, получаемых полимеризацией в растворе . 263
Аппаратура для обработки каучука . . . 265
Аппаратура для агломерации и концентрирования латексов . . . 268
Агломерация . . . 268
Концентрирование . . . 272
Литература . . . 276

Глава V. Оборудование процессов теплообмена . . . 277

Теплоносители и хладоагенты . . . 277
Конструкции теплообменных аппаратов . . . 282
Поверхностные теплообменники . . . 282
Теплообменники смешения . . . 284
Трубчатые печи . . . 285
Расчет теплообменной аппаратуры . . . 295
Расчет трубчатых печей . . . 295
Литература . . . 332

Глава VI. Оборудование массообменных процессов . . . 333

Конденсационно-отпарные колонны . . . 333
Материальные балансы процессов конденсации . . . 335
Прямоточная и противоточная конденсация . . . 338
Конденсация в конденсационно-отпарных колоннах . . . 343
Абсорбционно-отпарные колонны . . . 351
Массообменные процессы с химической реакцией . . . 353
Реакционно-абсорбционные процессы (хемосорбция) . . . 354
Реакционно-экстракционные процессы . . . 356
Реакционно-ректификационные процессы . . . 356
Ректификация . . . 356
Типы и конструкции ректификационных аппаратов . . . 357
Схемы ректификационных установок . . . 361
Установки для ректификации многокомпонентных смесей . . . 364
Усовершенствованные установки для ректификации . . . 366
Установки для азеотропной и экстрактивной ректификации . . . 370

Солевая ректификация 373
Расчет ректификационных установок 374
Расчет колонн для ректификации многокомпонентных смесей . . . 374
Расчет колонн для экстрактивной ректификации 398
Описание и расчет ректификационных процессов с помощью диаграмм число теоретических тарелок — концентрация 411
Литература 417

Приложение 1. Коррозионная стойкость некоторых металлов и сплавов в агрессивных средах 418
Приложение 2. Материалы, применяемые в производствах ООС и СК 420
Приложение 3. Физические свойства важнейших продуктов ООС . . . 426

Указатель 432

ПРЕДИСЛОВИЕ

Промышленность основного органического синтеза (ООС) и тесно связанная с ней промышленность синтетических каучуков (СК) занимают важное место в народном хозяйстве. Эти отрасли развиваются быстрыми темпами, причем крупные масштабы производств и большая сложность процессов обусловили их развитие на основе последних достижений химической науки и техники с применением разнообразного и непрерывно совершенствующегося оборудования.

Первое издание настоящей книги было задумано как практическое руководство для инженерно-технических работников промышленности ООС и СК и проектных организаций и получило хорошую оценку. Хотя книга и не являлась учебником, она была принята рядом кафедр технологии ООС и технологии СК в качестве основного учебного пособия по курсу «Оборудование производств».

Второе издание специально подготовлено как учебное пособие, в связи с чем сокращен объем и исключены разделы, дублирующие в известной мере содержание других курсов, читаемых в химико-технологических вузах («Процессы и аппараты химической технологии», «Автоматизация химических производств»). Книга весьма существенно переработана и ее содержание приведено в соответствие с современным уровнем науки и техники.

При подготовке второго издания оказали большую помощь ценные советы и рекомендации профессора, доктора химических наук П. А. Кирпичникова; лауреата Ленинской премии профессора, доктора химических наук В. А. Кроля; доцентов, кандидатов технических наук Н. В. Озеровой, В. Л. Рубана, а также сотрудников кафедры технологии синтетического каучука Казанского химико-технологического института имени С. М. Кирова, которым авторы искренне признательны.

Все замечания и пожелания читателей будут приняты с благодарностью.

ВВЕДЕНИЕ

Производства основного органического синтеза (ООС) и синтетических каучуков (СК) имеют много общего, так как последнее традиционно включает в себя получение мономеров — типичных продуктов ООС. Эти производства отличаются многообразием химических и технологических процессов, что полностью относится и к оборудованию, применяемому для их оформления. Для народного хозяйства производства ООС и СК имеют огромное значение. XXIV съезд КПСС поставил задачу увеличить выпуск синтетических каучуков и продуктов нефтехимической переработки к 1975 г. в 1,7 раза по сравнению с 1970 г. Решение этой задачи должно быть достигнуто в основном в результате повышения интенсивности производства, а также его эффективности на основе ускорения научно-технического прогресса. В частности, достижение цели возможно путем увеличения производительности труда, применения агрегатов большой мощности, автоматизации контроля и управления, рационального и комплексного использования сырья.

Разумеется, что в связи с этим особое значение приобретает проектирование (в том числе выбор и расчет) и организация эксплуатации оборудования производств ООС и СК на строго научной современной основе. Это залог наилучших технологических и экономических показателей производства.

Оборудование производств ООС и СК весьма разнообразно. Широко применяются типовые аппараты: теплообменники различного назначения, абсорберы, адсорберы, экстракторы, ректификационные колонны и т. п. Иногда это оборудование имеет некоторые особенности, но в целом сведений, сообщаемых о нем в общем курсе процессов и аппаратов химической технологии, достаточно для выбора, расчетов и анализа работы.

Специфически важно для промышленности ООС и СК оборудование, в котором осуществляются химические процессы — реакторы различных типов. К ним относятся аппараты для процессов, протекающих в различных фазах, специальные реакторы и вспомогательное оборудование для получения полимеров — синтетических каучуков, наконец, аппараты, совмещающие функции реакторов и оборудования для разделения смесей методами абсорбции, экстракции, ректификации.

Даже самые совершенные реакционные процессы не протекают со стопроцентной селективностью — они всегда сопровождаются образованием побочных продуктов. В результате получаются смеси различной сложности, нередко содержащие вещества с близкими физико-химическими свойствами, образующие азеотропы и ассоциаты и т. п. Разделение таких смесей, выбор и расчет соответствующего оборудования определяют успех производства, поскольку к чистоте товарных (или промежуточных) продуктов, как правило, предъявляются высокие требования.

В соответствии с изложенным в книге рассматривается общее, специальное и вспомогательное оборудование реакционных процессов — синтеза каучуков, и оборудование специальных массообменных процессов — разделения многокомпонентных смесей, экстрактивной и азеотропной ректификации, а также основные приемы расчета этого оборудования. Производства ООС и СК имеют ряд особенностей, обусловленных свойствами перерабатываемых веществ и требующих особого внимания при проектировании оборудования к вопросам техники безопасности и охраны окружающей среды.

Некоторые вопросы техники безопасности. Подавляющее большинство обрабатываемых жидкостей и газов — горючие и легко воспламеняющиеся вещества. Некоторые из них (например, сероуглерод) способны воспламеняться даже от соприкосновения с паропроводами среднего и низкого давления. Многие вещества, особенно элементорганические соединения, способны самовоспламеняться на воздухе.

Газообразные вещества и пары жидкостей могут образовывать с кислородом (воздухом) взрывоопасные смеси. Во многих случаях пределы взрывоопасных концентраций очень широки. Взрывоопасны термодинамически неустойчивые соединения, такие, как ацетилен (особенно при повышенных температурах и давлении); перекиси и гидроперекиси, являющиеся промежуточными и конечными продуктами производства; ацетилениды меди и серебра. Особую опасность представляют взрывоопасные соединения, которые могут образоваться вследствие неправильного или небрежного ведения процесса. Так, непредельные углеводороды, спирты, простые эфиры способны под влиянием кислорода воздуха давать перекиси, взрывающиеся с большой силой.

В производствах ООС и СК часто приходится иметь дело с очень вредными и ядовитыми соединениями, такими, как синильная кислота, карбонилы металлов, сероуглерод и т. п. Вредным же физиологическим действием обладают почти все перерабатываемые вещества — углеводороды, особенно ароматические, галогенпроизводные, элементорганические соединения, сложные эфиры, альдегиды и т. д.

Пожаро- и взрывоопасность процессов, вредность и ядовитость обрабатываемых материалов требуют создания такой аппаратуры и таких режимов, при которых исключалась бы всякая возможность попадания опасных и вредных веществ в воздух промышлен-

ных помещений. Для этого прежде всего необходимо, чтобы аппаратура была надежно изготовлена из правильно выбранного материала, соединения тщательно уплотнены и испытаны на герметичность.

Наряду с этим должны быть предприняты меры, исключающие возможность несчастных случаев и аварий. К основным мерам относятся:

1) обеспечение эффективной вентиляции при кратности обмена воздуха не менее 1 : 8;

2) систематический контроль состава воздуха в производственных помещениях;

3) оборудование аппаратов защитными устройствами, препятствующими распространению пламени (огнепреградители, водяные затворы) и превышению давления (обратные клапаны, разрывные мембраны);

4) применение в производственных помещениях и на установках взрывобезопасных двигателей, электрооборудования и освещения;

5) принятие мер против образования и разрядов статического электричества путем заземления оборудования и снятия зарядов с потоков материалов;

6) максимальная автоматизация производственных процессов, что препятствует нарушениям технологических режимов, являющихся основными источниками аварий;

7) оборудование цехов и установок средствами пожаротушения: пожарными водопроводами, огнетушителями различных типов (густопенные, углекислотные), системами паротушения и т. д.;

8) обеспечение персонала средствами личной защиты.

Все перечисленные и другие меры техники безопасности, предусмотренные инструкциями, обязательно нужно иметь в виду при проектировании и сооружении производств ООС и СК. Однако надо помнить, что одним из важнейших факторов всегда остается создание аппаратов, узлов, установок, обеспечивающих безопасность работы, благодаря правильным технологическим и конструктивным решениям.

Вопросы охраны труда и окружающей среды в основном решаются при разработке технологических схем. Однако конструкция аппарата, предусматривающая высокую эффективность и селективность процесса, невозможность выбросов вредных веществ в атмосферу и водоемы, безаварийность и безопасность работы, является важным экологическим фактором.

Глава I

МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ АППАРАТУРЫ

Общие требования к материалам, применяемым для изготовления аппаратуры в химических производствах, определяются свойствами перерабатываемых веществ, температурными условиями процесса и давлением, при котором работает аппарат.

В производствах основного органического синтеза (ООС) и синтетических каучуков (СК) приходится иметь дело с разнообразными органическими и неорганическими веществами, относящимися к различным классам. Поэтому первостепенное значение имеет выбор материала, стойкого к воздействию рабочей среды. Следует также иметь в виду, что не только перерабатываемые вещества могут влиять на материал аппаратов, но и сам материал аппарата может воздействовать на перерабатываемые вещества и влиять на технологический процесс. Например, обычные сорта стали при высоких температурах способствуют разложению паров спирта с образованием углерода, отщеплению боковой цепи при дегидрировании алкилбензолов; железо оказывает каталитическое действие в процессах хлорирования углеводородов.

Температуры, при которых работают аппараты в промышленности ООС и СК, колеблются в широких пределах. Наиболее высокие температуры встречаются в процессах пиролиза, в частности при пиролизе метана, который осуществляется при 1500—1600 °С. Очень распространены различные каталитические процессы, проводимые при температурах от 300 до 600 °С. Работа многих реакторов и разделительной аппаратуры протекает в зоне температур, немного отличающихся от нормальной. Наконец, имеются такие процессы, которые требуют весьма низких температур. Например, полимеризация изобутилена, разделение углеводородных газов ректификационным методом проводятся при —100 °С. Совершенно ясно, что в одних случаях необходимо применять для изготовления аппаратуры материалы, обладающие жаростойкостью, в других — морозостойкостью, которая характеризуется сохранением пластических свойств этих материалов (в том числе и металлов) при низких температурах.

Давление, применяемое в технологических процессах ООС и СК, также колеблется в широких пределах: от 0,005—0,01 кгс/см^2 при перегонке гидроперекиси изопропилбензола до 700—1000 кгс/см^2 в процессах гидрирования (например, бутиндиола или

альдоля), синтезов из окиси углерода и водорода (например, гликолевой кислоты) и т. д.

Металлы, применяемые для изготовления аппаратуры высокого давления, должны обладать высокими механическими показателями. Кроме того, необходимо учитывать, что в условиях высоких давлений очень усиливается газовая коррозия, причем коррозионные свойства приобретают даже те вещества, которые обычно не агрессивны, в частности водород. Ниже приведены данные о зависимости температуры начала водородной коррозии $T_{нач}$ углеродистой стали от давления P:

P, кгс/см²	30—100	100—200	200—300	300—400	400—600	600—800
$T_{нач}$, °С	280—300	240—270	220—230	210—220	200—210	190—200

Аппараты высокого давления, как правило, применяются для реакций с участием водорода, поэтому их необходимо изготовлять из материалов, стойких к водородной коррозии, или покрывать защитным слоем.

Из сказанного следует, что условия работы аппаратуры в производствах ООС и СК чрезвычайно разнообразны как по природе перерабатываемых веществ, так и по температуре и давлению. Вследствие этого для изготовления аппаратов приходится применять различные металлы и сплавы, не защищенные и защищенные с поверхности покрытиями (металлическими и неметаллическими). Кроме металлов и сплавов получили распространение и неметаллические материалы, которые особенно пригодны для изготовления трубопроводов и арматуры.

Помимо рассмотренных основных показателей при выборе материала необходимо учитывать его механические свойства, легкость обработки, теплопроводность, дешевизну и доступность, а также климатические и температурные условия, в которых будут работать монтируемые на открытом воздухе аппараты и коммуникации.

МЕТАЛЛЫ И СПЛАВЫ

Из всех металлов и сплавов для изготовления аппаратуры в производствах ООС и СК, как и в других химических производствах, чаще всего применяются железоуглеродистые сплавы, т. е. стали и чугуны различного качества.

Стали и чугуны. Сталь является сплавом железа и небольшого количества углерода (до 2%) с примесями серы, кремния, фосфора, марганца.

Содержание углерода оказывает большое влияние на качество стали: с его увеличением повышается предел прочности и предел текучести, снижается пластичность, уменьшается склонность стали к старению, повышается хрупкость и ухудшается свариваемость. Сталь, содержащая углерода меньше 0,25%, называется низкоуглеродистой, от 0,25 до 0,6% — среднеуглеродистой и от 0,6 до 2% (предельное содержание) — высокоуглеродистой.

Различают сталь обыкновенного и повышенного качества, качественную и высококачественную. Большую часть химических аппаратов изготовляют из углеродистой стали обыкновенного и повышенного качества (ГОСТ 380—71).

Сталь обыкновенного качества используется для изготовления деталей и аппаратов, к которым не предъявляется особых требований в отношении прочности и коррозии (с антикоррозионными покрытиями она пригодна и для изготовления аппаратов, работающих в агрессивных средах). В химическом аппаратостроении наиболее часто применяются следующие марки сталей: Ст. 3, Ст. 4 и Ст. 5. Цифра за буквами Ст. (сталь) означает условный порядковый номер марки в зависимости от химического состава и механических свойств.

Для изготовления ответственных деталей аппаратов, работающих в неагрессивных средах, применяется углеродистая качественная сталь (ГОСТ 1050—60). В зависимости от содержания углерода эта сталь условно маркируется цифрами: 08, 10, 15, 25, 30 и т. д. Двухзначные цифры указывают на среднее содержание углерода в сотых долях процента (например, сталь марки 10 содержит в среднем 0,10% углерода).

Другим видом железоуглеродистых сплавов являются чугуны. Они отличаются повышенным содержанием углерода (более 2%). Для изготовления химической аппаратуры в промышленности ООС и СК чугуны применяются в значительно меньшей степени, чем стали. Вследствие хрупкости и меньшей прочности чугуны обычно используются в виде литья для аппаратуры, работающей под избыточным давлением не выше 6 кгс/см^2, а при диаметре аппарата более 2 м — не выше 3 кгс/см^2.

В основном применяется наиболее распространенный серый чугун (ГОСТ 1412—70) марок СЧ12-28, СЧ15-32, СЧ18-36 и др. (обозначения в марке: С — серый, Ч — чугун, первые две цифры — предел прочности при растяжении, цифры после дефиса — предел прочности при изгибе). При проектировании аппаратов и сосудов из серого чугуна необходимо считаться с ограничениями инспекции Госгортехнадзора, которая допускает применение этого чугуна для аппаратов с температурой стенок не выше 250 °С.

Большей прочностью и вязкостью обладает ковкий чугун (ГОСТ 1215—59) марок: КЧ30-6, КЧ33-8 и др. (первые две цифры означают предел прочности при растяжении, цифры после дефиса — относительное удлинение).

Стали и чугуны не обладают высокой коррозионной стойкостью. Они мало устойчивы даже к действию воды при доступе кислорода. В растворах таких солей, как $AlCl_3$, $NaCl$, K_2SO_4 и т. п., при взаимодействии которых с железом образуются растворимые соединения, коррозия протекает в еще большей степени. Однако соли, дающие нерастворимые соединения с железом (например, Na_2CO_3, Na_3PO_4 и т. п.) уменьшают коррозию, а соли с окислительными свойствами (например, K_2CrO_4) даже при незначительном содержании в растворах пассивируют железо. В растворах со-

лей, катионы которых более электроположительны, чем железо ($CuSO_4$, $NiSO_4$ и т. п.), коррозия происходит вследствие вытеснения железом металла из солей.

В растворах щелочей на поверхности железоуглеродистых сплавов образуются нерастворимые продукты, защищающие их от коррозии. Образование защитных пленок начинается уже при $pH > 9{,}5$; но при концентрациях щелочей более 30%, особенно при повышенных температурах, защитное действие этих пленок резко снижается.

В кислотах, не обладающих окислительными свойствами (например, в HCl), сталь, а тем более чугун, очень сильно разрушаются. В кислотах с окислительными свойствами (H_2SO_4, HNO_3) на поверхности железа образуются защитные пленки, препятствующие дальнейшей коррозии. Это относится к сравнительно концентрированным кислотам. Так, HNO_3 при концентрации более 30% пассивирует железо, а при концентрации выше 50% практически не действует на него. H_2SO_4 пассивирует железо при концентрации более 75%.

В органических кислотах, не являющихся окислителями, железоуглеродистые сплавы быстро разрушаются. В других органических средах (спирты, углеводороды, хлорпроизводные и т. п.) в отсутствие воды они практически не корродируют.

Разрушение железоуглеродистых сплавов наблюдается и в сухих газовых средах, особенно при повышенных температурах (выше 300 °С). Газовой коррозии способствует наличие окислителей, которыми чаще всего являются кислород воздуха, а также перегретый водяной пар при температурах выше 500 °С.

При 200—300 °С и давлении 300 кгс/см^2 водород вызывает водородную коррозию, в результате которой резко ухудшаются механические свойства металла. Причиной разрушения является диффузия водорода в металл, вызывающая в нем глубокие изменения, обусловленные образованием гидридов и их разложением. Кроме того, водород реагирует с карбидом железа по реакции

$$Fe_3C + 2H_2 = 3Fe + CH_4$$

в результате чего происходит разрыхление структуры и постепенное обезуглероживание стали.

При высоких температурах и давлениях окись углерода, а также другие газообразные агенты вызывают коррозию.

Легированные стали. Для улучшения механических показателей и химической стойкости сталей в их состав могут вводиться специальные добавки, к которым относятся такие металлы, как никель, хром, титан, вольфрам, ванадий, марганец и др. Стали с такими добавками называются легированными. В зависимости от количества добавок они делятся на низколегированные (до 5% легирующих добавок), среднелегированные (5—10%) и высоколегированные (выше 10%).

При маркировке стали легирующие элементы условно обозначаются соответствующими буквами: Х — хром, Н — никель,

М — молибден, Т — титан, Д — медь, С — кремний, Б — ниобий, Г — марганец, Ю — алюминий, В — вольфрам, Ф — ванадий, Р — бор и т. д. Цифра, стоящая после буквенного обозначения легирующего элемента, указывает примерное содержание (в %) данного элемента в сплаве; при содержании элемента до 1% цифра 1 опускается. В марках низколегированной стали цифры, стоящие слева от букв, указывают на среднее содержание углерода в сотых долях процента. Так, сталь марки 14Г2 содержит углерода около 0,14% (и марганца ~2%).

Из низколегированных сталей большое применение в аппарато- и котлостроении получила хромомолибденовая сталь марки 12МХ с содержанием молибдена около 0,5% и хрома около 0,5%. Из этой стали изготавливаются теплообменники, работающие при высоких температурах, горячие коллекторы и паропроводы высокого давления.

Высоколегированные стали (ГОСТ 5632—61) в зависимости от основных свойств подразделяются на три группы: к I группе относятся коррозионностойкие (нержавеющие) стали, обладающие стойкостью против электрохимической коррозии (атмосферной, почвенной, щелочной, кислотной, солевой и др.); ко II группе — жаростойкие (окалиностойкие) стали, работающие в ненагруженном или слабонагруженном состоянии и обладающие при этом стойкостью против химического разрушения поверхности в газовых средах при температуре выше 550 °С; к III группе — жаропрочные стали, выдерживающие высокие температуры в нагруженном состоянии и обладающие при этом достаточной окалиностойкостью.

Основным легирующим элементом всех типов нержавеющей стали является хром, влияние которого на коррозионную стойкость связано с образованием на поверхности стали устойчивой защитной пленки окислов. Минимальное содержание хрома в нержавеющей стали должно составлять примерно 12%.

Дальнейшее повышение коррозионной стойкости стали достигается введением в нее никеля, титана, молибдена и других присадок. Широко применяются стали марок 0Х18Н10 (содержание хрома 18%, никеля 10% и содержание углерода не более 0,08%), Х18Н10Т (содержание хрома 18%, 10% никеля, титана до 0,8% и углерода не более 0,12%).

Повышение жаростойкости стали достигается в основном введением в сталь хрома, алюминия и кремния.

Данные о стойкости некоторых марок сталей (а также чугунов и других металлов) в различных средах, характерных для промышленности ООС и СК, представлены в Приложении 1.

Легированные чугуны получаются подобно легированным сталям. Особый интерес представляют сплавы, известные под названием ферросилидов, или кремнистых чугунов, с содержанием кремния до 15—17% (марки С15, С17, ГОСТ 2233—70). Они стойки к HNO_3 всех концентраций, даже при температуре кипения, к серной кислоте (до 98%), нагретой до 100 °С. Однако

стойкость их к HCl, растворам едких щелочей и восстановительным средам недостаточна. Если ввести в состав ферросилида С15 3,5—4% молибдена, получается кремнемолибденовый чугун марки С15М4, известный под названием антихлор. Этот материал пригоден для изготовления деталей, работающих в среде горячей HCl. Изделия из ферросилидов (отливки) обладают высокой твердостью, хрупкостью и плохо переносят местный или быстрый нагрев.

Для изготовления аппаратуры, эксплуатируемой в условиях воздействия горячих водных растворов или расплавов NaOH и KOH, используются щелочестойкие чугуны (СЧЩ-1, СЧЩ-2).

Металлургической промышленностью выпускаются высокопрочные чугуны (ВЧ 45-5, ВЧ 50-2 и др., ГОСТ 7293—70), представляющие большой интерес как конструкционные материалы для химического аппаратостроения.

Медь и ее сплавы. Вследствие дефицитности, высокой стоимости и недостаточной химической стойкости во многих средах (минеральные кислоты, аммиак, хлориды и т. д.) медь находит ограниченное применение в качестве материала для химической аппаратуры. Однако она имеет очень ценное свойство — сохраняет пластичность при весьма низких температурах. Поэтому для аппаратуры, работающей в таких условиях, медь — очень удобный материал. Верхняя предельная температура применения меди 400 °С.

Следует отметить высокую теплопроводность меди (в 6—7 раз выше, чем у железа) и легкость ее обработки как в холодном, так и в горячем состояниях.

В зависимости от количества примесей медь подразделяется на ряд марок: М0, М1, М2, М3, М4 и др. (ГОСТ 859—66). Наименьшее количество примесей содержится в марке М0. Для изготовления аппаратуры применяют медь М1, М2 и М3.

Для изготовления отдельных деталей аппаратов, насосов, кранов широко используются различные медные сплавы — латуни и бронзы.

Латунями называют сплавы меди с цинком. Широко применяются латуни с содержанием цинка до 50%. Они обладают хорошими механическими и технологическими свойствами. Марки простых латуней: Л96, Л90, Л80, Л70, Л68, Л62 (ГОСТ 15527—70); двухзначные цифры в марке означают среднее содержание меди. Латуни с большим содержанием меди (90—96%) называются томпаками.

Введение в латунь небольших количеств олова, никеля, алюминия, марганца, железа и других добавок во многих случаях улучшает механические свойства сплава и его коррозионную стойкость — специальные латуни (например, алюминиевая — ЛА77-2, оловянистая — ЛО70-1, ЛО90-1, свинцовая — ЛС74-3, ЛС64-2 и др.).

Из бронз следует особо отметить алюминиевые (Бр. АЖН 10-4-4, Бр. АЖМц 10-3-1,5 и др.; ГОСТ 493—54), значительно превосходящие по коррозионной стойкости оловянистые бронзы

и латуни. Они стойки в фосфористой, уксусной, лимонной и других органических кислотах, в условиях атмосферной коррозии, в морской воде и т. д.

Кремнемарганцовистая бронза марки Бр. КМц3-1 применяется для изготовления аппаратуры, работающей под давлением, а также для взрывоопасной аппаратуры, так как эта бронза не дает искр при ударах.

Никель и его сплавы. Никель и сплавы на его основе благодаря высокой механической прочности и значительной химической стойкости во многих агрессивных средах, пластичности и способности к обработке различными способами представляют большой интерес для химического аппаратостроения.

Никель выпускается пяти марок: Н-0, Н-1, Н-2, Н-3 и Н-4 (ГОСТ 849—70). Для изготовления химической аппаратуры применяют две марки НП2 и НП3 (в виде проката).

Никель отличается высокой стойкостью к воздействию горячих растворов и расплавов щелочей, высокой коррозионной стойкостью при повышенных температурах во многих органических средах, в том числе в жирных кислотах, феноле, спиртах и т. д., выдерживает действие слабых холодных растворов соляной кислоты и ее солей.

Вследствие дефицитности и высокой стоимости никель применяется для изготовления аппаратуры сравнительно редко. Значительно чаще используются сплавы никеля с медью, молибденом и другими металлами, обладающими более высокой коррозионной стойкостью, чем никель.

Сплавы никеля с медью известны под названием монель-металл, они обладают высокой стойкостью в окислительных средах при температурах до 750 °С и сохраняют механическую прочность до 500 °С. Монель-металл стоек в чистой H_3PO_4 высокой концентрации при нагревании и в растворах HF всех концентраций (включая и безводный HF) при всех температурах вплоть до кипения при ограниченном доступе воздуха.

К другим высокостойким в агрессивных средах сплавам никеля относятся никельмолибденовые (Н70М26Л, Н65М30Л, Н60М35Л)*, пригодные для отливки арматуры и отличающиеся высокой коррозионной стойкостью в слабых (до 5%) растворах соляной кислоты и 65—78%-ных растворах серной кислоты.

Алюминий. Высокой степени чистоты (не ниже 99,6%) алюминий стоек к действию кислот — азотной, ортофосфорной, уксусной — и очень многих органических сред. Сернистые соединения и газы, содержащие сероводород, сернистый ангидрид, пары серы, сухой хлористый водород, также не действуют на алюминий. Поэтому он находит применение в химическом аппаратостроении. Из алюминия изготовляют сборники, баки и цистерны для хранения и перевозки азотной кислоты, трубы, реакторы, теплообмен-

---

* В зарубежной технике никельмолибденовые сплавы известны под названием хастеллой.

ники и другие аппараты, работающие без давления и при температуре стенок не выше 150 °С.

Марки алюминия А995, А99, А0 и др. (ГОСТ 11069—64).

Находят применение сплавы алюминия с кремнием (силумины СИЛ-1 и СИЛ-2 — сплавы алюминия с 10—13% кремния, отличающиеся высокой стойкостью к азотной кислоте), марганцем (АМц), магнием (АМг1, АМг2 и др.), медью и магнием (Д1, Д16 и др.), бериллием.

Свинец. Обладает высокой химической стойкостью, особенно как в чистой H_2SO_4, так и в ее растворах. Однако свинец весьма мало прочен. Поэтому его чаще всего применяют не непосредственно, а в качестве защитного покрытия стальных и чугунных аппаратов и деталей. Как самостоятельный материал он употребляется для изготовления труб.

Верхний температурный предел применения свинца 150—200 °С, при более высоких температурах он постепенно теряет прочность и коррозионную стойкость, что затрудняет его применение.

Для защиты от коррозии используют свинец марки С2 (ГОСТ 3778—65).

Серебро. Этот металл очень редко применяется для изготовления химической аппаратуры из-за высокой стоимости. Однако в отдельных производствах, где перерабатываются особенно сложные агрессивные смеси (например, производство хлоруксусной кислоты), он является единственным подходящим материалом.

Титан. Это самый перспективный материал для изготовления химического оборудования. Отличается исключительно высокой прочностью, жаростойкостью и жаропрочностью, малой плотностью, высокой сопротивляемостью эрозии и усталостным напряжениям, хорошими технологическими свойствами и высокой коррозионной стойкостью, превосходящей в ряде случаев стойкость высоколегированных кислотостойких сталей.

Исключительные антикоррозионные свойства титана обусловлены образованием на его поверхности защитной окисной пленки. Поэтому титан стоек в тех средах, которые способствуют созданию такой пленки или, по крайней мере, не разрушают ее. Он стоек в разбавленной H_2SO_4, разбавленной и концентрированной HNO_3 (за исключением дымящей), H_2O_2, H_2S, сухом и влажном хлоре, царской водке, уксусной и молочной кислотах, а также во многих других средах, агрессивных для большинства металлов. Для титана характерна исключительно высокая стойкость в морской воде; в HCl и H_3PO_4 она зависит от концентрации кислот и их температуры. Титан стоек в очень разбавленных растворах этих кислот при относительно невысоких температурах, но с повышением концентрации кислот и их температуры скорость коррозии увеличивается.

Большим преимуществом титана перед другими коррозионностойкими металлами и сплавами является то, что его коррозионное разрушение протекает равномерно — межкристаллитная и точечная виды коррозии наблюдаются в очень редких случаях.

Однако титан взаимодействует при повышенных температурах с кислородом, азотом и водородом, а также с CO, CO_2, NH_3, водяным паром и многими летучими органическими соединениями. Марки технического титана: ВТ-1, ВТ1-2.

Представляют большой интерес также сплавы титана с различными металлами: алюминием, молибденом, хромом, ванадием и др. (например, марки ВТ4, ВТ5, ВТ14, ВТ15, ОТ4 и др.). Добавки этих металлов приводят к улучшению механических свойств и повышению коррозионной стойкости титана. Предельная температура эксплуатации титановых сплавов 350—500 °С.

Несмотря на сравнительно высокую стоимость, титан и его сплавы быстро внедряются в химическую промышленность, главным образом для изготовления ответственных деталей химической аппаратуры. В качестве примера применения титана в промышленности ООС и СК можно привести ректификационную колонну для разгонки бис(β-хлорэтил)формаля.

Другие металлы. Помимо титана важное значение в химическом машиностроении приобретают цирконий, тантал, молибден, ниобий (и сплавы на их основе).

Отличительной характеристикой циркония является его стойкость в HCl, HNO_3 и H_2SO_4 (до концентрации кислоты 80%).

По стойкости в щелочах цирконий превосходит титан и тантал; он стоек в горячих концентрированных растворах NaOH и обладает исключительно высокой коррозионной стойкостью в морской воде при комнатной температуре.

Тантал стоек в горячей HCl и в царской водке. Однако он нестоек к действию олеума, горячей H_3PO_4, соединений фтора и концентрированных растворов щелочей. Следует также отметить склонность этого металла к водородной коррозии.

НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ

Древесина. Наиболее старым неметаллическим материалом, применяемым для изготовления химической аппаратуры, является древесина. Она устойчива к действию ряда агрессивных веществ, в том числе органических кислот, разбавленных H_2SO_4, HCl, HF, концентрированной H_3PO_4, к спиртам, хлорированным углеводородам и т. д. Поэтому из древесины изготовляют хранилища, баки, мерники, трубопроводы (из фанеры), рамы для фильтр-прессов и т. д. Однако в связи с огне- и взрывоопасностью производств ООС и СК применение древесины в этих производствах крайне ограничено.

Огне- и коррозионная стойкость древесины могут быть повышены пропиткой ее соответствующими веществами.

Уголь и графит. Все возрастающее применение для изготовления химической аппаратуры получают уголь и графит, что объясняется прежде всего высокой инертностью этих материалов к большинству агрессивных сред. Уголь и графит стойки к неорганическим и органическим кислотам (кроме окисляющих), в том

числе к HCl, HF, H_3PO_4, CH_3COOH, к щелочам, органическим растворителям и растворам солей. Особенно высока химическая стойкость угля, который разрушается только сильными окислителями. Угольные и графитовые изделия обладают высокой тепло- и электропроводностью и, вследствие малого коэффициента расширения, стойки к резким многократным перепадам температур.

Графит отличается от угля более высокими физико-механическими свойствами. Так, электропроводность графита в 4 раза, а теплопроводность в 13—15 раз выше, чем у угля, и в 5—6 раз выше, чем у стали (марки Х18Н9). Поэтому графит незаменим, например, для изготовления теплообменной аппаратуры, когда по характеру агрессивной среды металлы и сплавы непригодны.

Основным недостатком графитовых материалов (как и угольных, но в несколько меньшей степени) является их пористость и вследствие этого проницаемость для жидкостей и газов. Для устранения пористости графит пропитывают различными химически стойкими органическими смолами, чаще всего фенолоформальдегидной.

Представляют большой интерес материалы на основе графитовых порошков и связующих — графитопласты и графитолиты.

Графитопласты (антегмиты) — коррозионно-стойкие теплопроводные материалы, получаемые прессованием композиций из графита и фенолоформальдегидной смолы с последующей термообработкой. Выпускаются три марки: АТМ-1, АТМ-10 и АТМ-1Г.

Графитолиты, или литьевые графиты, представляют собой материалы, полученные методом литья при холодном отверждении композиций на основе графитового порошка, синтетических смол и отвердителей. Выпускаются три марки графитолитов: НЛ, ГФНЛ и ЭФНЛ соответственно на основе фенолоформальдегидной, фуриловой и эпоксидной смол. Достоинством этих материалов является способность при литье хорошо заполнять форму и прочно соединяться с металлическими деталями (болты, гайки и др.), помещаемыми в форму.

Из пропитанного графита, графитопластов и графитолитов изготовляют самую разнообразную аппаратуру: теплообменники, испарители, абсорберы, центробежные насосы, футеровочные плитки и т. д. Существенный недостаток таких материалов — низкая по сравнению с металлами механическая (особенно ударная) прочность, что ограничивает их применение.

Керамика. Большое значение имеют керамические кислото- и огнеупорные материалы, благодаря особой стойкости к действию высоких температур и агрессивных сред.

Каменно-керамические и фарфоровые изделия широко применяются в виде футеровочных плиток, кирпичей и т. п. для футеровки стальной аппаратуры, а также в качестве самостоятельных конструкций для работы с рядом агрессивных жидкостей и газов (реакционная аппаратура, насосы, трубопроводы, арматура и др.).

Огнеупорные материалы широко используются для футеровки аппаратов, работающих под воздействием агрессивных сред при высоких температурах.

Стекло. Обладает высокой химической стойкостью к кислотам (кроме HF, H_3PO_4, горячей H_2SiF_6), холодным щелочам, органическим растворителям и другим агрессивным средам, имеет малый коэффициент линейного расширения, сохраняет свои свойства в значительном интервале температур, обладает высокими электроизоляционными свойствами. Стекло непористо, негорюче, прозрачно, гигиенично, легко очищается. Особенно целесообразно его применение для производства труб, причем употребляется нетермостойкое стекло (обычное оконное марки ВВС) и термостойкое (боросиликатное и безборное слабощелочное). Стоимость стеклянных труб значительно ниже стоимости труб из многих коррозионностойких материалов.

Ниже приводятся данные о стоимости труб (относительная стоимость 1 пог. м) диаметром 50 мм из разных материалов:

Сталь обыкновенного качества	1,0	Свинец	7,5
Стекло	3,0	Фаолит	8,5
Винипласт	3,5	Текстолит	13,0
Медь	6,0	Сталь хромоникелевая	20,0

Существенным недостатком стеклянных трубопроводов является их хрупкость, невысокое сопротивление растяжению и изгибу. Это требует соблюдения специальных правил монтажа стеклянных трубопроводов и высокой культуры эксплуатации.

Недостатком стеклянных трубопроводов из обычного оконного стекла является также небольшой допустимый перепад температур между перекачиваемой по трубопроводу жидкостью и окружающей средой.

Широкую известность приобрели новые своеобразные стеклокристаллические материалы, получаемые из твердого стекла путем полной или частичной его кристаллизации и отличающиеся высокой прочностью и стойкостью к термическим воздействиям, а также хорошими диэлектрическими и химическими свойствами. Они известны под названием ситаллов.

Изделия из ситаллов могут работать в агрессивных средах при температуре до 1000 °С и выдерживать резкие перепады температур. Они отличаются высокой стойкостью во всех минеральных кислотах до 300 °С, в том числе в смеси азотной и серной. Относительный температурный коэффициент линейного расширения ситаллов близок к нулю.

Пластмассы. В практику химического аппаратостроения во все возрастающей степени внедряются также пластические массы.

Большое значение приобрел винипласт, представляющий собой поливинилхлорид, стабилизованный добавками соответствующих веществ.

Винипласт обладает высокой механической прочностью при обычных температурах, повышенной огнестойкостью и высокой химической стойкостью. Он отлично сопротивляется действию почти

всех кислот, щелочей и растворов солей любых концентраций. Исключение составляют сильные окислители (концентрированная HNO_3, олеум и т. п.). Винипласт нерастворим и во многих органических соединениях, за исключением ароматических и хлорированных углеводородов. Однако необходимо иметь в виду, что он имеет довольно узкие пределы рабочих температур: от —15 до +60 °С. Выше 60 °С он заметно размягчается. Несмотря на это, винипласт получил очень большое распространение благодаря своим исключительным технологическим свойствам:

1) он термопластичен, и при повышенной температуре из него можно формовать различные изделия, без труда изменять их форму при нагревании (например, гнуть трубы);

2) легко поддается механической обработке, его можно сверлить, строгать, резать и т. д.;

3) листы и изделия из винипласта можно сваривать с помощью сварочного прутка, изготовленного из пластифицированного поливинилхлорида, струей горячего воздуха (200—220 °С), что представляет огромные удобства при изготовлении, монтаже и ремонте оборудования.

Винипласт широко применяется для изготовления труб, арматуры, различных деталей, сосудов и реакторов, заменяя с успехом в ряде случаев цветные металлы и высоколегированные стали. Из винипласта ВН, ВП, ВНТ выпускаются листы, трубы, стержни, сварочные прутки.

Для химического аппаратостроения применяется полиэтилен, сочетающий высокую химическую стойкость с морозостойкостью, небольшой плотностью, легкой перерабатываемостью, механической прочностью и хорошими диэлектрическими показателями. Полиэтилен выдерживает действие растворов щелочей, солей и кислот, в том числе и HF, но разрушается в присутствии окислителей (растворов HNO_3, перекисей). При повышенных температурах он набухает, даже растворяется в бензоле, толуоле; т. пл. от 110 до 135 °С. Промышленностью выпускаются полиэтилены высокого, низкого и среднего давления, различающиеся по свойствам.

Еще больший интерес представляет полипропилен, обладающий многими положительными качествами, присущими полиэтилену. Это объясняется значительно бо́льшим средним молекулярным весом полипропилена и большей степенью его кристалличности по сравнению с полиэтиленом. В отличие от полиэтилена, полипропилен меньше подвержен окислительной деструкции; при обычной температуре он обладает незначительной хладотекучестью и может, сохраняя форму, длительное время находиться под нагрузкой при 100 °С. Полиэтилен и полипропилен исключительно легко поддаются литью, хорошо свариваются методом контактной сварки (без применения присадочного материала) и сварки с присадочным прутком, изготовленным из того же материала. Их можно подвергать всем видам механической обработки.

Все большее значение эти полимеры приобретают в производстве труб благодаря их механической прочности, легкости

и простоте изготовления и сборки. Особенно высокое качество труб достигается при их ориентации (вытяжке) непосредственно после формования.

Из полиэтилена и полипропилена изготавливают листы различной толщины, которые можно использовать для корпусов приборов и аппаратов. Очень широкое применение эти пластики находят при изготовлении тары для агрессивных сред и пленочного упаковочного материала. Пленки из полипропилена по сравнению с пленками из полиэтилена имеют более высокую газо- и паронепроницаемость, они более эластичны, но морозостойкость их ниже (—35 вместо —60 °С).

Исключительно ценными качествами обладают фторопласты: фторопласт-4, фторопласт-4Д, фторопласт-40 и др., представляющие собой политетрафторэтилены, и политрифторхлорэтилены, выпускаемые под названием фторопласт-3, фторопласт-3М и др.

Фторопласт-4 практически стоек к действию любых органических и неорганических сред (в том числе концентрированной HNO_3 и перекисей при повышенной температуре, паров ртути, озона), разрушается лишь под влиянием расплавленных щелочных металлов или их растворов в жидком аммиаке, а также под действием фтора при высоких температурах. Фторопласт-4 исключительно стоек к атмосферным воздействиям. Температурный интервал его применения находится в пределах от —269 до +260 °С, т. е. гораздо шире, чем у других термопластов и очень многих отвержденных материалов. Его недостатки — повышенная хладотекучесть под нагрузкой, сравнительно невысокая прочность при статических нагрузках и большая трудность изготовления из него деталей, а также сборки последних.

Фторопласт-4Д является модифицированным политетрафторэтиленом и представляет собой водные суспензии или пасты тонкодисперсного порошка фторопласта-4. Из паст методом экструзии с последующим спеканием получают трубы, стержни и другие изделия с более сложным профилем.

Фторопласт-40 и фторопласт-42 также представляют собой модифицированные фторопласты, которые можно обрабатывать прессованием, экструзией, литьем под давлением и сваривать горячим способом.

Несмотря на сравнительно высокую стоимость, фторопласты во все возрастающих размерах используются в химической промышленности для изготовления ответственных деталей химических аппаратов и арматуры: уплотнительных прокладок, сальниковых набивок, мембран и клапанов, фонарей, смотровых и мерных стекол (из прозрачных фторопластов), а также более сложных деталей.

Помимо перечисленных пластических масс, относящихся к термопластам, большой интерес для химического аппаратостроения представляют отверждающиеся пластические массы (термореактивные полимеры).

Пресс-изделия из термореактивных полимеров имеют ряд преимуществ по сравнению с изделиями из термопластов:

практически полное отсутствие хладотекучести под нагрузкой (ниже температуры теплостойкости) и, как правило, более высокая теплостойкость, нерастворимость и незначительная набухаемость, а также малые изменения объема и физико-механических свойств.

Большое применение в промышленности находят **волокниты**, представляющие собой сочетание отверждающей смолы (фенолоформальдегидной и др.) с волокнистым наполнителем (хлопчатобумажными очесами, асбестовым волокном, стекловолокном).

Фенолоформальдегидные асбоволокниты, вальцованные в виде листов, известны под названием **фаолитов**.

Наибольшее применение нашел фаолит А (наполнитель — кислотостойкий асбест), химически стойкий ко всем кислотам (за исключением окисляющих и концентрированной H_2SO_4), растворам различных солей, некоторым органическим соединениям (бензол, формалин, дихлорэтан) и некоторым газам (хлор, сернистый газ при 90—100 °С). Однако фаолит А нестоек в щелочах.

Фаолит Т (наполнитель — смесь молотого графита и хризотилового асбеста) по сравнению с фаолитом А обладает повышенной теплопроводностью, но труднее поддается механической обработке.

Химическая стойкость фаолитов во многих агрессивных средах, низкая плотность (1500—1670 кг/м^3) и способность к формованию позволяют изготовлять из них самую разнообразную химическую аппаратуру (трубы, насосы, абсорбционные и ректификационные колонны и др.).

Среди асбоволокнитов чрезвычайно стойким материалом является **асбовинил**, в качестве связующего применяется лак этиноль (продукт полимеризации дивинилацетилена). Асбовинил по свойствам близок к фаолиту, но имеет по сравнению с ним, а также с винипластом некоторые преимущества: хорошую адгезию к металлу, бетону, дереву, керамике; способность отверждаться и переходить в необратимую форму не только при повышенных, но и при обычных температурах; защитные свойства, сохраняющиеся в пределах от —50 до +110 °С.

Асбовинил можно использовать не только как футеровочный, но и как самостоятельный конструкционный материал для изготовления труб, арматуры, а также отдельных деталей аппаратов.

Все большее применение находят **стекловолокниты**, получаемые на основе стекловолокон и различных смол — полиэфирных, фенолоформальдегидных, эпоксидных, кремнийорганических и т. д., — обладающие высокой механической прочностью и негорючестью. Стекловолокниты на основе эпоксидных и фенолоформальдегидных смол отличаются высокой химической стойкостью к агрессивным средам.

Широко применяются **текстолиты**, выпускаемые в виде листов, плит и труб. Они выгодно сочетают достаточно высокую механическую прочность с низкой плотностью, износостойкостью и высокой химической стойкостью к различным средам, а также хорошо обрабатываются на механическом оборудовании.

Использование цветных металлов и легированных сталей для изготовления аппаратуры сопряжено с большими затруднениями вследствие высокой стоимости и дефицитности этих материалов; поэтому широкое распространение получили способы, заключающиеся в покрытии обычных сталей защитными слоями, предохраняющими металл от разрушающего действия перерабатываемых в аппаратах веществ и исключающими контакт железа с реакционной средой. Такие защитные покрытия могут быть металлическими и неметаллическими.

Металлические покрытия. Могут наноситься на поверхность защищаемого металла различными способами.

Наиболее старым способом является о б к л а д к а — наложение на стенки аппарата листов свинца, меди, легированной стали и т. п. Существенным недостатком метода обкладки является то, что между стенкой аппарата и обкладкой остается воздух. При нагревании аппарата или создании в нем вакуума может произойти деформация и даже разрушение обкладки. Особенно важно учитывать это при обкладке свинцом, механические показатели которого весьма низки. Для покрытия свинцом лучше всего подходит второй способ — г о м о г е н н о е п о к р ы т и е, которое осуществляется наплавлением свинца на предварительно луженую поверхность аппарата.

Т е р м о д и ф ф у з и о н н ы й с п о с о б нанесения металлических покрытий заключается в обработке защищаемой поверхности жидким, твердым (в виде порошка) или газообразным металлом при высокой температуре. Чаще в качестве наносимых металлов применяют алюминий, хром и кремний. Эти операции соответственно называют: алитирование, термохромирование (в отличие от электролитического хромирования) и силицирование.

Алитированное железо прекрасно сопротивляется газовой коррозии до 900 — 1000 °С. Оно стойко к парам серы, сернистому газу и другим сернистым соединениям и не оказывает какого-либо действия на спирты и углеводороды при высоких температурах. Однако вследствие хрупкости алитированного слоя последующая механическая обработка и сварка алитированных деталей недопустимы, поэтому необходимо алитировать уже готовые аппараты.

Термохромированное железо по химической стойкости подобно хромистым сталям, а силицированное — кремнистым.

Надежным способом защиты является п л а к и р о в а н и е, осуществляемое совместной прокаткой или горячим прессованием защищаемого металла с металлическим защитным покрытием. Защитные свойства покрытия практически не отличаются от свойств металла, применяемого для плакирования. Толщина защитного слоя обычно составляет 10—20% от толщины основного металла. Плакированную сталь (биметалл) можно подвергать всем видам механической обработки, в том числе штамповке и сварке. Аппа-

ратура из плакированной стали находит широкое применение в химической промышленности. В настоящее время появилась возможность плакирования тонкими листами титана и тантала.

Неметаллические покрытия. Различаются как по характеру используемого защитного материала, так и по способам их нанесения. Для предохранения поверхностей металлов от коррозионного действия они могут быть подвергнуты эмалированию, футеровке силикатными и другими материалами, защищены резинами (гуммирование), а также пластическими массами.

Эмалирование заключается в покрытии поверхности металла стеклообразной массой — эмалью, получаемой сплавлением кварцевого песка и других материалов с плавнями (бура, поташ, селитра).

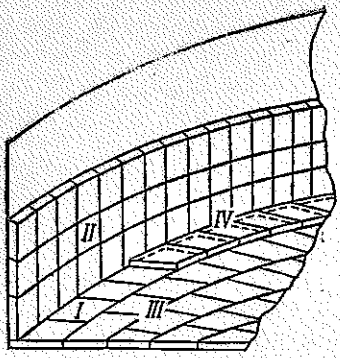
Эмаль устойчива в большинстве органических и минеральных кислот, за исключением HF, H_2SiF_6 и H_3PO_4, в слабых растворах щелочей, а также практически во всех органических средах. Одновременно она превосходно защищает среды от вредного действия материала аппаратов. Применение эмали возможно до 300—400 °С, но при этом эмалируемый металл должен иметь определенный состав и обладать определенным коэффициентом расширения, в противном случае возможно растрескивание эмали.

Главный недостаток эмалевых покрытий — легкость растрескивания эмали при резких колебаниях температуры и механических воздействиях. При этом следует иметь в виду, что даже незначительные повреждения слоя эмали быстро прогрессируют: она растрескивается и выкрашивается. Эмалевые покрытия имеют и другие недостатки, в частности относительно высокую стоимость; кроме того, изготовление из них крупных и сложной конфигурации аппаратов и деталей представляет известные трудности, так как сварка эмалированных деталей недопустима.

Несмотря на эти недостатки, эмалированные аппараты и трубопроводы находят применение в ряде производств ООС и СК, например при получении галогенводородных кислот, в процессах полимеризации и т. п.

Для футеровки аппаратуры силикатными материалами используют различной формы плитки из фарфора, керамики, диабаза. Чаще всего такая футеровка применяется для защиты стальной аппаратуры, предназначенной для работы с растворами, содержащими HCl, а также газообразными агрессивными средами. Футеровка заключается в покрытии рабочей поверхности аппарата двумя (реже одним или тремя) слоями кислотоупорных керамических или диабазовых плиток, сцементированных кислотоупорными замазками. Последние приготовляют из растворимого стекла, наполнителя — диабазового или базальтового порошка — и ускорителя процесса схватывания — кремнефтористого натрия.

Для футеровки подготовленную металлическую поверхность промазывают в несколько слоев замазкой и затем укладывают плитки в два-три слоя таким образом, чтобы швы нижнего слоя были перекрыты плитками верхнего слоя (рис. I.1). Затем снова



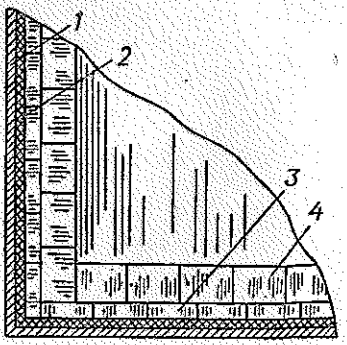


Рис. I. 1. Последовательность укладки плиток при футеровке.

Рис. I. 2. Схема трехслойного покрытия:
1—металлический корпус аппарата; *2*—полиизобутиленовый слой; *3*—диабазовые плитки; *4*—кислотоупорный кирпич.

покрывают слоем замазки и производят «окисловку», которая заключается в обработке поверхности покрытия кислотой, например 40%-ной H_2SO_4, для полного превращения Na_2SiO_3 в SiO_2.

Большой интерес представляет футеровка аппарата графитовыми материалами, обладающими высокой теплопроводностью, близкой к теплопроводности углеродистой стали и чугуна. Для такой футеровки применяют замазку повышенной теплопроводности — арзамит (наполнитель — молотый графит). Так как в состав замазки вводят катализатор отверждения (*п*-толуолсульфохлорид), вызывающий коррозию стали, рекомендуется перед футеровкой стальную поверхность покрывать защитным слоем кислотостойкого лака, либо раствором жидкого стекла, замешанного с графитом, либо бакелитовым лаком в смеси с графитом.

Футеровка обеспечивает хорошую защиту от действия разнообразных агрессивных сред при высоких температурах. Недостатком этого метода является то, что при наличии даже незначительных трещин, возникающих чаще всего при температурных колебаниях из-за разницы в коэффициентах расширения металла и футеровки, агрессивное вещество легко проникает к поверхности металла, разрушает ее, вызывая тем самым разрушение и слоя покрытия. Для предотвращения этого рекомендовано проводить футеровку аппаратов, предварительно обложенных резиной или пластмассой. При этом слой футеровки защищает резину от действия органических веществ и повышенных температур. Резина же предохраняет футеровку от общего разрушения, компенсируя разницу в коэффициентах расширения металла и футеровки. Такие комбинированные покрытия могут быть не только двух-, но и трехслойными и более (рис. I. 2).

Весьма эффективным и часто применяемым способом является внутреннее и наружное гуммирование аппаратуры — покрытие слоем резины.

Достоинство резиновых покрытий заключается в том, что они не только хорошо выдерживают действие различных агрессивных агентов, но и хорошо противостоят абразивному износу, кавитационным воздействиям, знакопеременным деформациям, а также резким колебаниям температуры.

Наиболее распространенным в настоящее время приемом является обкладка поверхностей аппаратов сырой резиной с последующей вулканизацией. Для этого на тщательно подготовленную — обработанную гравеструйным аппаратом и промытую бензином — поверхность металла наносят несколько слоев клея, после чего накладывают промазанные клеем заготовки из листов сырой резины. После тщательной прикатки резины к поверхности металла для удаления воздуха и устранения неплотностей между металлом и резиной проводят вулканизацию (паром под давлением в автоклаве или кипящей водой при нормальном давлении — в зависимости от типа выбранной резины и характера гуммируемого объекта).

Большой интерес представляют обкладочные резины на основе бутадиен-стирольных каучуков, стойкие во многих агрессивных средах, а также резины на основе бутадиеновых и изопреновых каучуков регулярного строения — СКД и СКИ.

Ценными эксплуатационными свойствами обладают обкладочные резины на основе бутадиен-нитрильных каучуков — СКН-18, СКН-26, СКН-40, противостоящие действию бензина и других органических растворителей, а также характеризующиеся высоким сопротивлением истиранию.

Широко используются в качестве антикоррозионных обкладок резины на основе хлоропренового каучука (наирита). Наиритовые резины характеризуются повышенной стойкостью к действию минеральных и растительных масел, бензина и некоторых других неполярных растворителей (уступая, однако, в этом отношении бутадиен-нитрильным каучукам), повышенной износостойкостью, высокой клеящей способностью. Ценным свойством наирита является его способность вполне удовлетворительно вулканизоваться на воздухе при 90—100 °С с помощью окислов металлов. Защитные наиритовые обкладки отличаются хорошим сопротивлением старению и могут эксплуатироваться при контакте с кислотными, щелочными, солевыми и другими агрессивными водными растворами до 70 °С и выдерживать кратковременный перегрев до 90—95 °С.

Очень большое распространение имеют защитные обкладки из листовых материалов на основе полиизобутилена.

Полиизобутилен обладает высокой химической стойкостью к различным агрессивным средам, слабо подвержен тепловому и кислородному старению, отличается высокими водостойкостью и газонепроницаемостью, а также диэлектрическими свойствами, которые, однако, утрачиваются в саженаполненных композициях.

Большим удобством является возможность сварки отдельных листов полиизобутилена, что обеспечивает герметичность защитного слоя. Так как полиизобутилен и смеси на его основе не способны

вулканизоваться, полиизобутиленовые покрытия не обладают эластичностью, а также имеют невысокую прочность и небольшое сопротивление истиранию.

Для защитных покрытий применяется не собственно полиизобутилен, а смеси его с порошкообразными ингредиентами (сажа, тальк и др.) или термопластичными органическими веществами (полиэтилен, полистирол). Характеристика обкладочных материалов на основе полиизобутилена приведена в табл. I. 1.

Таблица I. 1

Состав обкладочных материалов на основе полиизобутилена и их применение

Марка листового полиизобутилена	Компоненты, вес. ч.							Применение
	полиизобутилен (П-200)	сажа газовая (канальная)	сажа ламповая	графит (аморфный)	тальк	парафин	вазелиновое масло	
ПСГ	100	100	—	100	—	—	—	Антикоррозионный обкладочный материал
ПС-2	100	150	50	—	—	5	—	То же
ГИ	100	100	—	100	—	20	—	Гидроизоляционный материал
ПТ	100	—	—	—	300	—	5	Гидроэлектроизоляционный материал

Недостатком обкладочного материала ПСГ является хладотекучесть, т. е. подверженность необратимым деформациям под действием небольших нагрузок ($\sim$3 кгс/см^2) и ползучесть при повышенных температурах ($\sim$100 °С).

В значительно меньшей степени эти недостатки проявляются у полиизобутилена ПС-2. Этот материал применяют в качестве антикоррозионных обкладок по металлу и бетону при температурах до 100 °С, не опасаясь самопроизвольного оползания. По химической стойкости он близок к полиизобутилену ПСГ, а в некоторых средах, например в нагретой до 100 °С 25%-ной HCl или 25%-ной CH_3COOH, значительно превосходит последний.

Отличительной особенностью полиизобутилена ПТ являются хорошие электроизоляционные свойства, благодаря которым он может применяться для защиты подземных трубопроводов и других сооружений, находящихся под катодной защитой или расположенных в зоне действия блуждающих токов. Полиизобутилен ГИ как гидроизоляционный материал предназначается для защиты металла и бетона от коррозионного действия грунтовых и промышленных вод с повышенной агрессивностью.

Техника оклейки листовым полиизобутиленом металлических аппаратов и другого оборудования в принципе не отличается от

гуммирования стандартными резинами, с той лишь разницей, что вулканизация не нужна.

Разнообразную химическую аппаратуру и трубопроводы при температурах до 80—85 °С защищают с помощью листового полиизобутилена от коррозионного действия кислот, щелочей и солей. При температурах более 85 °С полиизобутиленовые обкладки дополнительно покрывают кислотоупорной керамикой.

Полиизобутиленовые покрытия, в отличие от обычных резиновых, очень долговечны. Обкладки из полиизобутилена с учетом стоимости работ обходятся в 3 раза дешевле, чем обкладки из резины.

Защитные обкладки на основе бутилкаучука превосходят по свойствам таковые из полиизобутилена вследствие способности подвергаться вулканизации. Резины на основе бутилкаучука выдерживают действие некоторых органических растворителей, разрушающих полиизобутилен и даже бензомаслостойкие бутадиеннитрильные каучуки. К числу таких растворителей относятся ацетон, анилин, нитробензол и др.

Для защиты оборудования помимо мягких резин применяют твердые резины — эбониты, превосходящие соответствующие им мягкие резины по химической стойкости, теплостойкости и по прочности сцепления с металлом; последним свойством пользуются для крепления резин, применяя эбонит как промежуточный слой. Однако эбониты, по сравнению с мягкими резинами, имеют существенные недостатки. Являясь неэластичными материалами, они плохо противостоят абразивному износу, знакопеременным деформациям, ударам и резким температурным перепадам.

Новым простым и прогрессивным методом получения защитных резиновых покрытий является гуммирование поверхностей каучуковыми растворами или пастами с последующей термической или холодной вулканизацией пленки. Покрытия наносят кистью или с помощью пульверизатора, окунанием защищаемого предмета в жидкий рабочий состав и другими способами. Полученное такими методами резиновое покрытие не имеет стыков и швов и поэтому однородно по свойствам.

Для гуммирования химической аппаратуры способом окраски применяются различные жидкие каучуки, которые помимо антикоррозионной защиты широко используются также в качестве герметиков.

Наибольшее значение в антикоррозионной технике имеют жидкие наириты, представляющие собой низкомолекулярные хлоропреновые полимеры и отличающиеся от обычнх товарных каучуков повышенной способностью к деструкции.

Жидкие наириты после предварительной пластикации на вальцах и смешения с сажей и другими ингредиентами, необходимыми для получения резины, способны давать в органических растворителях концентрированные растворы относительно невысокой вязкости. В качестве растворителя рекомендуется, например, смесь 76% сольвент-нафты, 19% скипидара и 5% бутилового спирта.

Наиболее удобно производить окраску наиритовыми составами с помощью кисти; при этом применяют 67—70%-ные растворы наиритовой смеси в тройном растворителе. При окраске окунанием или с помощью пульверизатора употребляют 50—60%-ные растворы. Так как адгезия жидкого наирита к металлической поверхности недостаточна, его наносят на металл не непосредственно, а на промежуточную прослойку — грунт. Для защиты аппаратуры от действия агрессивных сред толщина слоя должна составлять 1,5—2 мм.

Покрытия на основе жидкого наирита обладают высокой химической стойкостью. Они могут эксплуатироваться в условиях длительного воздействия влаги и агрессивных сред при 70 °С и кратковременно до 90 °С.

Жидкие тиоколы по сравнению с наиритами не отличаются высокой химической стойкостью, но обладают хорошей маслобензостойкостью, сопротивлением старению и способны вулканизоваться без нагревания с малой усадкой. Ввиду малой механической прочности они применяются в основном как герметики.

Жидкие силоксановые каучуки характеризуются высокой теплостойкостью и подобно жидким тиоколам применяются больше в технике герметизации, чем в антикоррозионной.

Полиуретаны помимо исключительной инертности к действию активных органических растворителей обладают чрезвычайно высокой износостойкостью и поэтому представляют большой интерес как материалы для получения защитных покрытий.

Нанесение покрытий из латексов и других дисперсий является перспективным, но еще мало освоенным методом гуммирования. Предназначаемый для покрытий латекс должен быть высококонцентрированным и не слишком вязким, чтобы его можно было наносить способами, применяемыми при нанесении лаков и красок (пульверизацией, наливом, погружением и др.). В латекс должны быть введены все необходимые для получения резины ингредиенты.

Метод газопламенного напыления заключается в напылении на подогретую защищаемую поверхность порошкообразной смеси каучука, вулканизующих агентов и других необходимых для изготовления резины ингредиентов при помощи специальной горелки автогенного типа. При соприкосновении с поверхностью смесь расплавляется и после остывания образует завулканизованное непроницаемое покрытие, прочно соединенное с металлом. Для получения покрытий этим методом пригодны синтетические каучуки, способные превращаться в мелкодисперсный стабильный порошок и при нагревании переходить в вязкотекучее состояние без существенного разложения.

Одними из лучших являются покрытия на основе порошкообразного тиокола. Они стойки к морской воде, растворам нейтральных солей, не являющихся окислителями, воздействию бензина и других нефтепродуктов даже при содержании в последних значительных количеств ароматических углеводородов. Верхний темпе-

ратурный предел эксплуатации напыленных тиоколовых покрытий при длительном использовании не должен превышать 70 °С.

В качестве материалов для защиты аппаратуры широко используются и пластмассы: винипласт, полиэтилен, полипропилен, фаолит, асбовинил и др.

Винипласт может применяться для защиты аппаратуры в виде сравнительно тонких пленок (толщиной 0,5—1 мм), которые наклеиваются на предварительно подготовленную поверхность металла с помощью перхлорвинилового клея (раствор перхлорвиниловой смолы в ацетоне, дихлорэтане или хлористом метилене). Однако такой метод обкладки приклеиванием имеет ряд недостатков, главными из которых являются недостаточная прочность связи с металлом и недостаточная механическая прочность покрытия. Поэтому в ответственных случаях производят футеровку при помощи сварных вкладышей из листового винипласта толщиной от 2 до 8 мм.

Основным методом получения защитных покрытий из полиэтилена и полипропилена является газопламенное напыление этих материалов. Разработан также способ нанесения покрытий из полиэтилена и полипропилена вихревым напылением или напылением в псевдоожиженном слое. При вихревом напылении покрываемое изделие нагревают до температуры, превышающей температуру размягчения полимера, и затем погружают на короткое время в ванну с псевдоожиженным порошком полимера. Последний, соприкасаясь с нагретой поверхностью изделия, плавится и образует хорошее и равномерное покрытие. При удалении изделия из псевдоожиженного порошка оплавленное покрытие образует сплошную пленку, толщина которой зависит от времени пребывания изделия в псевдоожиженном слое.

В последнее время применяется способ прокатки металлического листа с нанесением на него с одной или двух сторон слоя полимера (полиэтилена, фторопласта и др.). Такой материал получил название металлопласта.

Асбовинил применяют для обкладки аппаратуры в виде пасты (из асбестового волокна и лака этиноля). Пасту наносят на защищаемую поверхность, затем аппарат выдерживают в сушильной камере для отверждения массы при повышенной температуре в течение трех суток. Толщина покрытия составляет 10—12 мм. Отверждение покрытий на крупногабаритных конструкциях, которые не могут быть помещены в сушильную камеру, проводят на воздухе при обычной температуре, продолжительность отверждения 25—30 сут.

Асбовиниловые покрытия обладают стойкостью к воздействию многих агрессивных сред, в том числе SO_2, влажного Cl_2, H_2SO_3, H_2SO_4 (не выше 75%-ной), HCl всех концентраций, слабых растворов NaOH, хлорбензола и др.

Асбовинил может быть применен также в виде подслоя в комбинированных футеровках.

Широкое распространение в промышленности ООС и СК находят бакелитовые покрытия. Они применяются главным образом при защите теплообменной аппаратуры от коррозионного действия охлаждающей воды. В бакелитовый лак, представляющий собой растворенную в этиловом спирте резольную фенолоформальдегидную смолу, вводят алюминиевую пудру, и полученную краску наносят на тщательно подготовленную поверхность металла 3—6 слоями. Каждый из слоев высушивают (отверждают) при определенном температурном режиме. В качестве наполнителя рекомендуется также графит.

ВЫБОР МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ОБОРУДОВАНИЯ ПРОИЗВОДСТВ ООС И СК

Приведенный выше обзор материалов, используемых для изготовления и защиты аппаратуры в производствах основного органического синтеза и синтетических каучуков, позволяет в принципе решить, какой материал пригоден в каждом конкретном случае. Практически же из-за специфических особенностей каждого процесса и возможности отрицательного влияния материала на реакционную среду приходится предварительно сделанный выбор проверять на опыте и часто вносить весьма серьезные коррективы.

При этом наиболее сложен подбор материала для изготовления реакционной аппаратуры особенно в тех случаях, когда реакции (процессы) проводятся при высоких температурах, давлениях, глубоком охлаждении. В этих условиях, помимо коррозионной стойкости материалов к реакционным средам, необходимо учитывать и их механические показатели.

Высокой жаростойкостью (до 1300 °С) обладает сплав № 2 (Х25Ю5), разработанный для высокотемпературного пиролиза углеводородов. Достоинством этого сплава является его стойкость к сернистым соединениям и то, что он практически не подвергается науглероживанию.

Аппараты, работающие при высоком давлении, следует изготавливать из сталей, обладающих высоким пределом прочности при растяжении и значительным пределом текучести. Материал не должен содержать каких-либо неметаллических или газовых включений. Аппараты высокого давления часто применяются для проведения реакций с участием водорода. Для предотвращения водородной коррозии поверхность стального аппарата либо должна быть защищена слоем устойчивого к коррозии материала, либо весь аппарат должен быть изготовлен из такого материала. Обычно используют листовую медь или алюминий. Однако их применение нежелательно, если реакционная среда содержит сероводород или сернистые соединения. В этом случае наиболее стойкими оказываются среднелегированные хромомолибденовые стали.

Основным материалом для аппаратов, работающих при низких температурах (—100 °С и ниже), еще недавно являлась медь (и ее сплавы), так как сталь в этих условиях делается чрезвычайно

хрупкой и легко трескается от незначительных внешних воздействий. В тех случаях, когда переработке подвергаются вещества, способные вступать во взаимодействие с медью, например ацетилен, поверхность медных аппаратов покрывают защитным слоем олова.

В настоящее время разработаны марки сталей, сохраняющих достаточную вязкость при температурах до —180 °С. Это высоколегированные стали, содержащие хром и никель (например, Х23Н18). Стали, содержащие хром и марганец (например, Х14Г14Н), дешевле, однако применимы лишь до —100 °С.

В производстве синтетических каучуков некоторые процессы ведутся при низких температурах с применением агрессивных веществ. Например, сополимеризация изобутилена с изопреном в производстве бутилкаучука проводится при —100 °С в присутствии $AlCl_3$. В таких случаях следует подбирать материал, обладающий одновременно стойкостью к коррозии и действию низких температур, например легированные стали, содержащие титан, молибден и ниобий.

Даже для процессов, протекающих в сравнительно мягких условиях, выбор материала требует серьезного изучения. В качестве примера можно привести данные о подборе материалов для реакторов дегидрирования бутана с неподвижным слоем катализатора. Как известно, этот процесс идет при нормальном давлении и температуре 550—600 °С в малоагрессивной среде. Тем не менее оказалось, что обычная сталь совершенно непригодна для изготовления таких реакторов, так как в них происходит непрерывное чередование циклов реакции и регенерации. Среда меняется соответственно с окислительной на восстановительную и наоборот. В результате образуется железная пыль (из восстанавливаемой окиси), которая, откладываясь на поверхности катализатора, вызывает снижение его активности.

Было найдено, что высокохромистая сталь Х28 вполне устойчива в условиях процесса, однако очень хрупка. Этого недостатка лишена сталь Х23Н18, которая также очень устойчива к смене восстановительной и окислительной сред и не образует пыли. Несколько менее стойка к пылеобразованию сталь Х20Н14С2, зато она значительно дешевле. Поэтому трубки реактора изготавливают из стали Х23Н18, а менее ответственные части, например коллекторы, — из стали Х20Н14С2.

В ряде случаев главным при конструировании реакционных аппаратов является выбор подходящего антикоррозионного покрытия. Это относится, в первую очередь, к аппаратам, которые работают в мягких условиях температур и давлений, допускающих применение обычных сталей.

Довольно часто выбор того или иного материала зависит не от агрессивности среды, а от влияния материала аппарата на перерабатываемые вещества и на технологический процесс. Так, при производстве бутадиен-стирольных и бутадиен-нитрильных каучуков методом эмульсионной полимеризации крайне нежелательно

993052

попадание в реакционную среду железа. Если проводить полимеризацию в стальных аппаратах, то понижается активность системы, нарушается стабильность эмульсии и происходит отложение полимера на поверхности полимеризатора, что ухудшает теплопередачу и вызывает другие осложнения. Поэтому, хотя реакционная среда и не является агрессивной по отношению к железу (pH ≈ 9—11), стальные полимеризаторы плакируют нержавеющей сталью типа Х18Н9Т или эмалируют.

Хотя в процессе ректификации стирола аппаратура не подвергается коррозии, конструирование ее из стали недопустимо, так как железо способствует, особенно при повышенных температурах, самопроизвольной полимеризации стирола. Поэтому на поверхность стальных аппаратов, соприкасающуюся с нагретым стиролом, наносят защитные покрытия.

Во многих случаях проблема защиты оборудования от агрессивных сред решается удачно в результате некоторых, порой совсем незначительных, изменений в технологической схеме, конструкции отдельных аппаратов и т. д. В качестве примера можно привести опыт борьбы с коррозией тарельчатых ректификационных колонн (а также другого оборудования), применяемых для непрерывной ректификации спирто-водного конденсата и эпюрата на заводах СК при производстве бутадиена из этилового спирта по методу С. В. Лебедева. Интенсивность коррозии внутренних частей этих колонн, изготовленных из стали, настолько велика, что отмечались случаи сквозного разрушения всех тарелок после 4 лет работы. Коррозия обусловлена наличием уксусной кислоты в спиртоводном конденсате. Одной из радикальных мер борьбы с коррозией в этом случае является обработка конденсата щелочью — нейтрализация. Этот прием нашел успешное применение на одном из заводов СК.

Для аппаратов, работающих при нормальном или слегка повышенном давлении и умеренных температурах (до 200—300 °С), прежде всего обращают внимание на коррозионную стойкость материала. При этом чем менее ответственным является аппарат, тем шире следует применять защитные неметаллические покрытия.

Для аппаратов, трубопроводов и т. п., работающих в условиях высоких температур и давлений или при глубоком охлаждении, принципы подбора материалов те же, что и в случае реакторов.

В Приложении 2 приведены данные о материалах, применяемых для изготовления реакторов в промышленности ООС и СК.

ТЕПЛОВАЯ ИЗОЛЯЦИЯ ОБОРУДОВАНИЯ

Аппараты и трубопроводы, работающие при температурах, значительно отличающихся от температуры окружающей среды, покрывают тепловой изоляцией, назначение которой заключается в уменьшении потерь тепла или холода, а также в обеспечении нормальных условий труда (предохранение от ожогов, от

сильного повышения или понижения температуры в рабочих помещениях).

К тепловой изоляции предъявляется ряд требований. Прежде всего она должна обладать низким коэффициентом теплопроводности, кроме того, иметь возможно меньшую объемную плотность, минимальную гигроскопичность, достаточную стойкость к рабочей температуре и ее колебаниям, химическую стойкость и инертность (отсутствие агрессивного действия на изолируемые поверхности), а также достаточную механическую прочность. Кроме того, укладка теплоизоляционного материала на изолируемые поверхности должна занимать минимальное количество времени.

Теплоизоляционные материалы

Материалы для тепловой изоляции имеют пористое строение, благодаря чему обладают малой насыпной плотностью и низкой теплопроводностью. Теплоизоляционные материалы классифицируются (ГОСТ 16381—70) по структуре, форме, виду сырья, объемной массе, сжимаемости, теплопроводности.

По структуре теплоизоляционные материалы подразделяются на: 1) пористо-волокнистые (минераловатные, стекловолокнистые и др.); 2) пористо-зернистые (перлитовые, совелитовые и др.); 3) ячеистые (изделия из ячеистых бетонов, пеностекло, пенопласты).

По форме материалы для теплоизоляции могут быть: штучными (плиты, блоки, кирпичи, цилиндры, сегменты), рулонными (маты, полосы, матрацы), шнуровыми и сыпучими.

По виду сырья теплоизоляционные материалы делятся на неорганические (минеральная и стеклянная вата, ячеистые бетоны, изделия из асбеста, теплоизоляционная керамика и др.) и органические (древесноволокнистые, торфяные и пробковые плиты, теплоизоляционные пластмассы и др.). Выпускаются также смешанные материалы. Неорганические теплоизоляционные материалы обладают более высокой температуро-, водо-, биостойкостью и прочностью, чем органические материалы.

Изоляционные материалы различаются также по температурному пределу применения: высокотемпературные (выше 450 °С), среднетемпературные (150—450 °С) и низкотемпературные (до 150 °С).

Характеристика некоторых теплоизоляционных материалов и конструкций приведена в табл. I. 2.

Основные конструкции тепловой изоляции подразделяются на мастичные (выполняются преимущественно из порошкообразных материалов, из которых замешиванием с водой готовится пластичная масса — изоляционная мастика), засыпные (волокнистая или зернистая масса засыпается в заранее изготовленные кожухи), формованные (изготовляют из штучных жестких формованных изделий — кирпичей, плит, сегментов и т. д.) и сборноблочные (выполняются из отдельных блоков, панелей и сборных

заводской готовности конструкций, изготовленных из различных теплоизоляционных элементов). Наиболее прогрессивными являются последние два типа конструкций.

Таблица I. 2

Характеристика теплоизоляционных материалов и конструкций

Материал и конструкция	Насыпная плотность материала или средняя плотность конструкции, кг/м³	Зависимость коэффициента теплопроводности от температуры, Вт/ (м·°С)	Предельная температура применения, °С
Асбоцементные плиты, сегменты и скорлупы	400	0,087 + 0,00013t	450
Диатомит молотый	400—500	0,091 + 0,00028t	1000
Диатомитовые изделия (кирпич, сегмент, полуцилиндр) марок			
500	500	0,116 + 0,00023t	900
600	600	0,140 + 0,00023t	900
700	700	0,163 + 0,00038t	900
Минераловатные плиты полужесткие без штукатурки марок			
125	140—170	0,046 + 0,00020t	300
150	170—200	0,051 + 0,00020t	300
200	210—250	0,056 + 0,00019t	300
Пеностекло марок			
А	200	0,093 при 0°С	300
Б	300	0,116 при 0°С	300
В	400	0,140 при 0°С	300
Перлитовый песок марки 150	180	0,058 + 0,00012t	900
Пенопласт ПХВ-2	130—170	0,058 при 20 °С	±60
Торфосегменты для тепловых сетей	400	0,0657+0,000163t	100

При высокой температуре изолируемого аппарата применяют многослойную изоляцию: сначала ставят материал, выдерживающий высокую температуру, но, как правило, имеющий невысокие теплоизоляционные свойства, а затем уже материал, обладающий малой теплопроводностью. Толщину первого слоя берут такой, чтобы температура на границе со вторым слоем была не выше предельной температуры применения теплоизоляционного материала.

Для повышения поверхностной прочности и долговечности термоизоляционного слоя на него наносят защитные покрытия — металлические листы (стальные и из алюминиевых сплавов), листовые и рулонные синтетические материалы, рулонные гидроизоляционные материалы (рубероид, толь), асбоцементные штукатурки

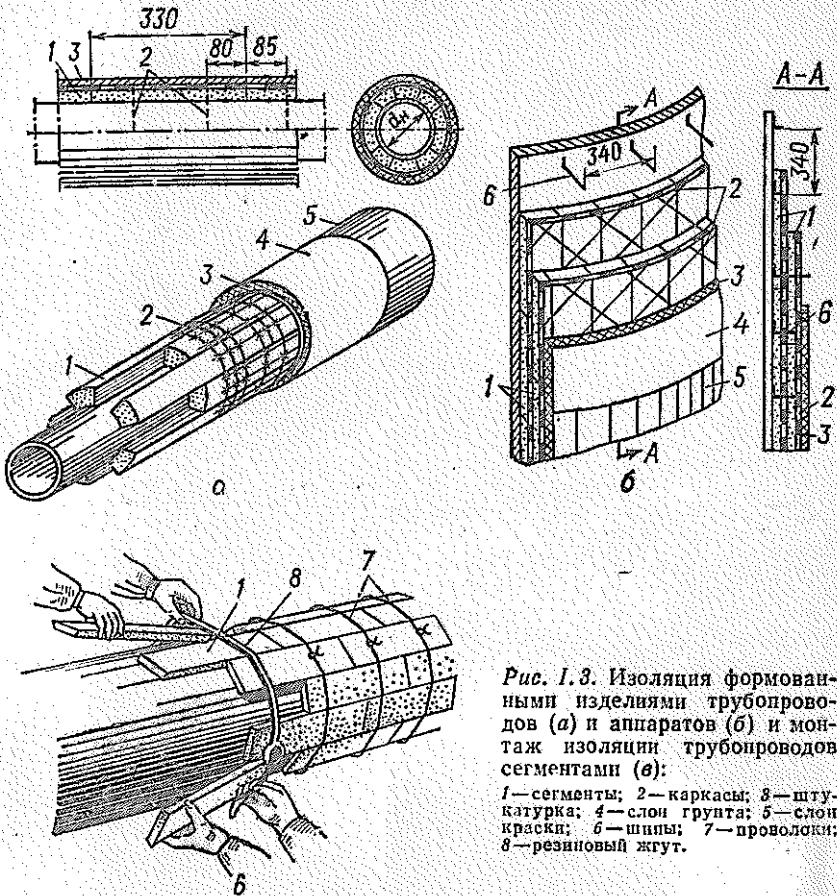


Рис. I.3. Изоляция формованными изделиями трубопроводов (*а*) и аппаратов (*б*) и монтаж изоляции трубопроводов сегментами (*в*):

1—сегменты; *2*—каркасы; *3*—штукатурка; *4*—слой грунта; *5*—слой краски; *6*—шипы; *7*—проволоки; *8*—резиновый жгут.

и др. Наиболее долговечным и качественным является покрытие из металлических листов.

На рис. I.3 показана изоляция трубопроводов (*а*, *в*) и аппаратов (*б*) формованными изделиями — сегментами. Для установки каркаса на плоских и криволинейных поверхностях изолируемого аппарата к нему приваривают шипы из стальной проволоки. Шипы обычно располагают в шахматном порядке; длина шипов на 10—15 мм больше толщины основного изоляционного слоя.

На рис. I.4 приведена полносборная теплоизоляционная конструкция — ТК (конструкция заводской готовности). Комплект состоит из теплоизоляционного слоя, покровного слоя и крепежных деталей, соединенных между собой. Монтаж конструкции сводится к установке их и закреплению на изолируемом объекте. Второй тип конструкций заводской готовности — СТК (сборные теплоизоляционные конструкции). Комплект (рис. I.5), состоящий также из теплоизоляционного слоя, покровного слоя и крепежных деталей, собирается на заводе-изготовителе временно для доставки на

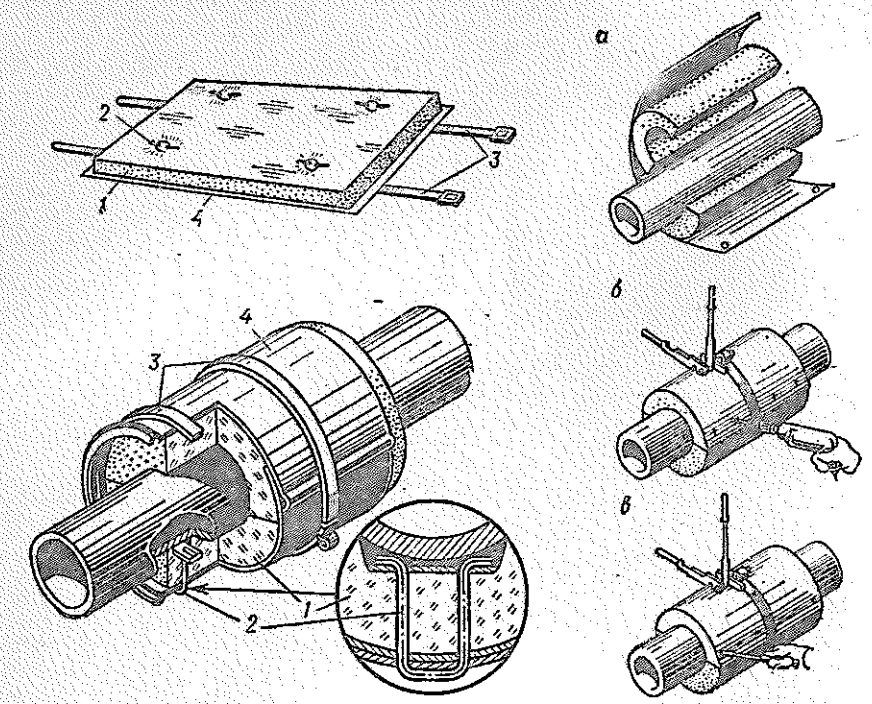


Рис. 1.4. Полносборная теплоизоляционная конструкция ТК.
1 — теплоизоляционное изделие; *2* — шплинт: *3* — бандажи; *4* — покровный слой.

Рис. 1.5. Последовательность монтажа комплектной теплоизоляционной конструкции СТК:
а — установка утеплителя и покрытия: *б* — затяжка и сверловка; *в* — завертка самонарезающих шурупов.

объект. При монтаже производится разборка конструкции с последующей сборкой ее на изолируемом объекте.

При компоновке и монтаже оборудования и трубопроводов необходимо исходить из их размеров с учетом толщины изоляции.

Расчет тепловой изоляции

Расчет тепловой изоляции проводят по формулам теплоотдачи и теплопередачи.

Коэффициент теплоотдачи $\alpha_в$ [Вт/м^2·°С)] от изоляции в окружающую среду (воздух) для аппаратуры, находящейся в помещении, при температуре наружной поверхности изоляции $t_н$ до 150 °С можно рассчитать по приближенной формуле:

$$\alpha_в = 9{,}77 + 0{,}07\,(t_н - t_в) \qquad (I.1)$$

где $t_в$ — температура окружающего воздуха.

В формуле (I.1) учитывается как конвекция, так и лучеиспускание.

Для аппаратуры, расположенной на открытом воздухе, коэффициент теплоотдачи в зависимости от скорости ветра может быть найден по табл. I. 3.

Таблица I. 3

Зависимость коэффициента теплоотдачи [в Вт/(м² · °С)] от скорости ветра

Аппараты	Скорость ветра,* м/с		
	5	10	15
Цилиндрические диаметром менее 2 м	21	29	35
Плоские и цилиндрические диаметром более 2м	23	35	46

* При отсутствии сведений о скорости ветра принимается коэффициент теплоотдачи, соответствующий скорости 10 м/с.

Толщина изоляции $\delta_{из}$ определяется по уравнениям теплопередачи, которые для плоской и цилиндрической стенок имеют различный вид, что приводит к некоторой разнице и в методе расчета изоляции плоской и цилиндрической стенок. Однако для цилиндрических аппаратов большого диаметра расчет тепловой изоляции ведется как для плоской стенки.

Плоская стенка. Удельный тепловой поток

$$q = \frac{t_c - t_в}{\frac{1}{\alpha_c} + \sum\frac{\delta}{\lambda} + \frac{1}{\alpha_в}} \qquad (I.2)$$

где t_c — температура рабочей среды в аппарате; α_c — коэффициент теплоотдачи от рабочей среды к стенке аппарата; $\sum\frac{\delta}{\lambda}$ — сумма термических сопротивлений стенки аппарата (в общем случае многослойной) и изоляции; δ и λ — толщина и теплопроводность соответствующих слоев стенки и изоляции.

При малом термическом сопротивлении стенки аппарата (стальная стенка и отсутствие футеровки)

$$\sum\frac{\delta}{\lambda} \approx \frac{\delta_{из}}{\lambda_{из}}$$

$\lambda_{из}$ берется при средней температуре изоляции, причем при высоком значении α_c за температуру изоляции со стороны стенки аппарата принимается температура рабочей среды в аппарате.

Значение $1/\alpha_c$ принимается в расчет только в случае, когда рабочей средой является воздух или газ.

Порядок расчета $\lambda_{из}$:

1. Задают температуру поверхности изоляции $t_и$.
2. По формуле (I. 1) или табл. I. 3 определяют $\alpha_в$.

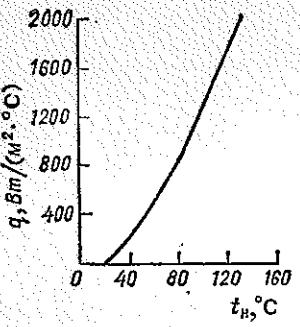


Рис. 1.6. Зависимость удельных тепловых потерь q от температуры поверхности изоляции $t_н$ при температуре окружающего воздуха 20 °С.

3. Определяют удельный тепловой поток:

$$q = \alpha_в (t_н - t_в) \qquad (I.3)$$

4. Подставляя найденное значение q в уравнение (I.2), определяют толщину изоляции *.

В случае больших значений $\alpha_с$ и при малом термическом сопротивлении стенки для определения $\delta_{из}$ можно воспользоваться более простым уравнением:

$$q = \frac{\lambda_{из}}{\delta_{из}} (t_с - t_н) \qquad (I.4)$$

из которого

$$\delta_{из} = \frac{\lambda_{из} (t_с - t_н)}{q}$$

Если при расчете изоляции определяющей является величина допустимых тепловых потерь аппарата, то температуру поверхности изоляции можно найти по формуле

$$t_н = t_в - 69{,}8 + \sqrt{4870 + 14{,}29q} \qquad (I.5)$$

которая получается в результате совместного решения уравнений (I.1) и (I.3) или графическим путем (рис. I.6). Разумеется, для расчета следует задавать тепловые потери, при которых температура поверхности изоляции не превышала бы допустимую для соблюдения санитарных норм и безопасной работы.

Цилиндрическая стенка. Уравнение теплопередачи имеет следующий вид:

$$q_l = \frac{\pi (t_с - t_в)}{\frac{1}{\alpha_с d_1} + \frac{1}{2\lambda_{из}} \ln \frac{d_2}{d_1} + \frac{1}{\alpha_в d_2}} \qquad (I.6)$$

где q_l — тепловой поток на 1 м длины аппарата (трубопровода), Вт/м; d_1 и d_2 — диаметры неизолированного и изолированного трубопровода, м.

В уравнении (I.6) не учитывается термическое сопротивление стенки. Значение $1/\alpha_с d_1$ принимается в расчет при небольших значениях $\alpha_с$.

Для нахождения искомой величины задают температуру поверхности изоляции и диаметр изолированного трубопровода (это возможно потому, что влияние члена $1/\alpha_в d_2$ относительно невелико) и d_2 определяют из выражения $\ln(d_2/d_1)$.

* Для многослойной изоляции, работающей при высокой температуре, расчет усложняется тем, что, принимая во внимание зависимость $\lambda_{из}$ от температуры, приходится задаваться температурами на границах слоев. В этом случае расчет выполняется методом последовательных приближений.

В тех случаях, когда можно пренебречь термическим сопротивлением $1/\alpha_c d_1$ теплоотдачи от рабочей среды к стенке, $\delta_{из}$ можно находить по уравнению:

$$q_l = \frac{2\pi\lambda_{из}(t_c - t_п)}{\ln(d_2/d_1)} \qquad (I.7)$$

где t_c — температура трубопровода без изоляции.

Порядок расчета следующий. Устанавливают допустимые тепловые потери q_l (или задаются ими), задают температуру поверхности изоляции и по уравнению (I.6) находят d_2, а затем и $\delta_{из}$. После этого проводят проверочный расчет и определяют значение температуры поверхности изоляции. Если последняя существенно отличается от предварительно принятого значения, то весь расчет повторяют до тех пор, пока расхождение температур не будет незначительным.

С целью упрощения расчетов $\delta_{из}$ по уравнению (I.6) можно пользоваться специальными таблицами или формулой, составленной на основе этих таблиц и позволяющей определить толщину изоляции (в мм) с точностью до 3—5% при теплоотдаче в условиях свободной конвекции и температуре окружающей среды 20 °С:

$$\delta_{из} = 2{,}81 \cdot \frac{d_1^{1,2}\lambda_{из}^{1,35}t_c^{1,73}}{q_l^{1,5}} \qquad (I.8)$$

Следует иметь в виду, что увеличение толщины изоляции трубопроводов малых диаметров не всегда приводит к снижению тепловых потерь. Это объясняется тем, что при увеличении толщины изоляции быстро увеличивается поверхность теплоотдачи в окружающую среду, в результате чего термическое сопротивление слоя изоляции $\frac{1}{2\lambda_{из}}\ln\frac{d_2}{d_1}$ возрастает медленнее, чем убывает термическое сопротивление теплоотдачи в окружающую среду $1/\alpha_в d_2$. Поэтому при изолировании трубопроводов малых диаметров следует применять наименее теплопроводные материалы *.

Пример I.1. Определить толщину кирпичной обмуровки утилизационного котла, выполненной из диатомитового кирпича, если средняя температура контактных газов в нем равна 270 °С. Температура поверхности изоляции не должна быть выше 50 °С, коэффициент теплоотдачи от контактных газов к стенке аппарата $\alpha_c = 20$ Вт/(м²·°С). Аппарат расположен на открытом воздухе; температура воздуха 5 °С; скорость ветра 5 м/с.

Р е ш е н и е. Принимая температуру поверхности изоляции равной 40 °С, находим, что коэффициент теплоотдачи $\alpha_в$ равен 21 Вт/(м²·°С) (в соответствии со скоростью ветра 5 м/с); по уравнению (I.3) определяем удельный тепловой поток q:

$$q = 21(40 - 5) = 735 \text{ Вт/м}^2$$

---

* Предельные значения толщины изоляции для трубопроводов в зависимости от их диаметра, а также нормы тепловых потерь изолированными поверхностями внутри помещений и на открытом воздухе в зависимости от диаметра аппарата и температуры теплоносителя можно найти в кн.: *Факторович Л. М.* Тепловая изоляция (Справочное руководство). Л., «Недра», 1966, 456 с.

Из справочной литературы находим, что при средней температуре изоляции $155\,°C\left(\frac{270+40}{2}\right)$ $\lambda_{из} = 0{,}149$ Вт/(м · °С). Подставив найденные значения в уравнение теплопередачи (I. 2), находим $\delta_{из}$:

$$735 = \frac{270 - 5}{\frac{1}{20} + \frac{\delta_{из}}{0{,}149} + \frac{1}{21}}$$

откуда $\delta_{из} = 0{,}039$ м.

Стандартные размеры кирпича: 250 × 123 × 65 мм. Толщину кладки принимаем 65 мм.

Пример I. 2. По трубопроводу с внутренним диаметром $d = 143$ мм, наружным диаметром $d_1 = 152$ мм и длиной 200 м подается перегретый водяной пар с начальной температурой 300 °С при давлении 15 кгс/см². На выходе из трубопровода температура пара должна быть не ниже 290 °С при давлении 14 кгс/см². Трубопровод проходит в закрытом помещении, температура окружающего воздуха 20 °С, скорость пара в трубопроводе $w = 25$ м/с. Энтальпия пара на входе в трубопровод (при 300 °С и 15 кгс/см²) равна 3040 кДж/кг, на выходе (при 290 °С и 14 кгс/см²) — 3019 кДж/кг. Рассчитать толщину изоляции.

Р е ш е н и е. Определяем допустимые тепловые потери на основании заданного падения температуры пара. Расход пара равен:

$$G = w\frac{\pi d^2}{4}\rho = \frac{25 \cdot 3{,}14 \cdot 0{,}143^2}{4} \cdot 5{,}7 = 2{,}289 \text{ кг/с}$$

(плотность пара при 300 °С и 15 кгс/м² равна 5,7 кг/м³).

Допустимые потери тепла с 1 пог. м длины трубопровода:

$$q_l = \frac{2{,}289\,(3040 - 3019) \cdot 10^3}{200} = 240 \text{ Вт/м}$$

Определим коэффициент теплоотдачи α_c от пара к стенке трубы. Значение критерия Рейнольдса будет:

$$\mathrm{Re} = \frac{wd\rho}{\mu} = \frac{25 \cdot 0{,}143 \cdot 5{,}2 \cdot 10^6}{19{,}62} = 949\,000$$

где 5,2 — средняя плотность водяного пара в трубопроводе, кг/м³; $19{,}62 \cdot 10^{-6}$ — средний коэффициент динамической вязкости водяного пара, Н·с/м².

Режим движения турбулентный, поэтому для определения α_c можно воспользоваться формулой:

$$\mathrm{Nu} = 0{,}021\mathrm{Re}^{0{,}8}\mathrm{Pr}^{0{,}43} \qquad (I.9)$$

$\mathrm{Pr} = 1$, поэтому

$$\mathrm{Nu} = 0{,}021 \cdot \mathrm{Re}^{0{,}8} = 0{,}021 \cdot 949\,000^{0{,}8} = 1271$$

откуда

$$\alpha_c = \frac{\mathrm{Nu} \cdot \lambda}{d} = \frac{1271 \cdot 0{,}045}{0{,}143} = 400 \text{ Вт/(м}^2 \cdot \text{°С)}$$

где 0,045 — средняя теплопроводность водяного пара, Вт/(м·°С).

В силу большого значения α_c для определения $\delta_{из}$ можно применить уравнение (I. 7), из которого найдем:

$$\ln\frac{d_2}{d_1} = \frac{2\pi\lambda_{из}}{q_l}(t_c - t_н) \qquad (I.10)$$

Примем в качестве изоляции мастичный совелит, для которого $\lambda_{из} = 0{,}085 + 0{,}0001\,t$, и зададим температуру на поверхности изоляции 42 °С. Получим:

$$\lambda_{из} = 0{,}085 + 0{,}0001\,\frac{295 + 42}{2} = 0{,}102 \text{ Вт/(м} \cdot \text{°С)}$$

$$\ln\frac{d_2}{d_1} = \frac{2 \cdot 3{,}14 \cdot 0{,}102}{240}(295 - 42) = 0{,}678$$

$$\frac{d_2}{d_1} = 1{,}97 \quad \text{и} \quad d_2 = 298 \text{ мм}$$

тогда

$$\delta_{из} = \frac{298 - 152}{2} = 73 \text{ мм}$$

Теперь проверим температуру $t_н$. Так как

$$\alpha_в = 9{,}77 + 0{,}07\,(42 - 20) = 11{,}3 \text{ Вт/(м}^2 \cdot \text{°С)}$$

то

$$t_н = t_в + \frac{q_l}{\pi\alpha_в d_2} = 20 + \frac{240}{3{,}14 \cdot 11{,}3 \cdot 0{,}298} = 42{,}7 \text{ °С}$$

Найденная температура (42,7 °С) близка к принятой (42,0 °С).

При значительном расхождении необходимо задаться новым значением температуры поверхности изоляции и повторить расчет.

ОКРАСКА ОБОРУДОВАНИЯ

Для наружной защиты аппаратуры от коррозии в производствах ООС и СК, как и в других химических производствах, применяют окраску.

Вследствие сложности аппаратурного оформления современных химических производств цвет аппаратуры приобрел помимо эстетического и служебно-техническое значение. Цвет окраски особенно важен для трубопроводов. На заводах ООС и СК он регламентирован в зависимости от назначения коммуникаций. Существуют также нормы на окраску емкостей со сжатыми газами, контрольно-измерительных приборов и др.

Окраска аппаратов и коммуникаций в стандартные цвета облегчает работу обслуживающего персонала и способствует сокращению числа аварий.

Лакокрасочная промышленность выпускает широкий ассортимент высококачественных, в том числе и специальных, химически стойких красок. Для окраски аппаратуры, расположенной вне помещения, рекомендуется использовать алюминиевые краски, которые наряду с атмосферо- и водостойкостью обладают высокой отражающей способностью. Применение этих красок обязательно для хранилищ газов и легко воспламеняющихся жидкостей: газгольдеров, спиртохранилищ, цистерн со сжиженными газами и т. п., если они находятся на открытом воздухе.

ЛИТЕРАТУРА

Андреев Н. Х., Малахов А. И., Фуфаев Л. С. Новые материалы в технике. М., «Высшая школа», 1968. 368 с.

Воробьева Г. Я. Коррозионная стойкость материалов. М., «Химия», 1967. 844 с.

Клинов И. Я., Удыма П. Г., Молоканов А. В., Горянова А. В. Химическое оборудование в коррозионностойком исполнении. Справочник. М., «Машиностроение», 1970. 591 с.

Коррозия и защита химической аппаратуры. Справочное руководство. Т. 5. Л., «Химия», 1971. 365 с.

Лабутин А. Л., Монахова К. С., Федорова Н. С. Антикоррозионные и герметизирующие материалы на основе жидких каучуков. М. — Л., «Химия», 1966. 208 с.

Ривлин Ю. И., Коротков М. А., Чернобыльский В. Н. Металлы и их заменители. Справочник. М., «Металлургия», 1973. 440 с.

Факторович Л. М. Тепловая изоляция. (Справочное руководство.) Л., «Недра», 1966. 456 с.

Шрейбер Г. К., Перлин С. М., Шибряев Б. Ф. Конструкционные материалы в нефтяной, нефтехимической и газовой промышленности. (Справочное руководство.) М., «Машиностроение», 1969. 396 с.

Глава II

МАТЕРИАЛЬНЫЕ И ТЕПЛОВЫЕ БАЛАНСЫ В ПРОИЗВОДСТВАХ ООС И СК

Материальные и тепловые балансы, а для периодических процессов и балансы времени, являются основой всех технологических расчетов, с помощью которых определяются важнейшие размеры и число аппаратов, необходимых для осуществления процесса при заданной производительности.

Несмотря на общеизвестность принципов составления материальных и тепловых балансов, на этом вопросе необходимо остановиться: составление указанных балансов для процессов промышленности основного органического синтеза и синтетических каучуков отличается некоторыми особенностями и может представлять значительные трудности. Эти трудности возникают вследствие того, что подвергающиеся переработке жидкие и газовые смеси имеют сложный состав, причем точное содержание второстепенных компонентов, присутствующих в относительно малых концентрациях, обычно неизвестно.

Трудности расчета возрастают для технологических процессов с рециркуляцией материальных потоков, которая широко применяется в промышленной практике, так как очень часто максимальная производительность оборудования достигается не при полной конверсии, а при каком-то оптимальном ее значении. Некоторые же процессы протекают в таких условиях, когда полная конверсия вообще не может быть достигнута по термодинамическим причинам или вследствие химического связывания части сырья образующимися продуктами реакции. В этих случаях исходный продукт, полностью или частично выделенный из реакционной смеси, может направляться снова в реактор. В многостадийных процессах, осуществляемых в нескольких реакторах, наряду со свежей загрузкой в тот или иной реактор на переработку могут быть направлены аналогичные продукты последующих стадий, что приводит к сложной системе рециркуляции потоков и еще более затрудняет расчет.

Главная задача расчета процессов с рециркуляцией — определение по заданному количеству перерабатываемого сырья или целевого продукта суммарных загрузок каждого аппарата, необходимых для определения его основных размеров.

Материальный баланс является основой для составления теплового баланса, с помощью которого можно найти количество подводимого или отводимого тепла, расход тепло- или хладоносителя и величину теплообменной поверхности аппарата. В некоторых случаях составить материальный баланс отдельно от теплового невозможно; например, при расчете отгонки незаполимеризовавшихся мономеров из латекса с водяным паром оба баланса связаны неразрывно, так как теплоноситель присоединяется к материальному потоку.

Для периодических процессов необходимо составлять, обычно на основании опытных данных, еще и баланс времени работы аппарата. Без него также невозможно определить ни количество необходимых аппаратов, ни их размеры, ни величину теплообменных поверхностей.

В аппаратах непрерывного действия при установившемся процессе все условия остаются неизменными, и поэтому расчет материальных и тепловых балансов ведется на единицу времени, например на одни сутки или на один час. Однако более целесообразно в качестве единицы времени выбрать секунду, так как при этом упрощаются некоторые расчеты оборудования. Так, массовые расходы (в кг/с) могут быть взяты прямо из таблиц материального баланса (для нахождения средней линейной скорости нужно лишь разделить объемный расход среды на площадь поперечного сечения потока); все тепловые расчеты при этом выражаются в единицах мощности, поэтому, например, при определении нагрузки на теплообменную поверхность аппарата, снабженного мешалкой, количество тепла, выделяющегося при химической реакции (в Дж/с), можно непосредственно складывать с мощностью мешалки (в Вт).

В аппаратах периодического действия условия и составы меняются, поэтому расчет нужно вести на длительность всего цикла работы. В этом случае, для таких аппаратов, баланс может быть составлен не только на операцию (цикл), но также на сутки или на 1 т готового продукта. Все эти виды баланса легко могут быть преобразованы один в другой с помощью соответствующих коэффициентов.

Если исходные данные для составления материального баланса заданы в виде уравнений химических реакций (с указанием доли исходного вещества, реагирующего по каждому направлению реакции), то расчет материального баланса удобно вести на 100 кмоль исходной смеси с последующим пересчетом полученного результата на заданную производительность.

Периодическое ведение процессов в промышленности ООС и СК применяется редко, поэтому остановимся на рассмотрении расчета материального и теплового балансов для непрерывных процессов.

Выполнение расчетов по составлению материальных и тепловых балансов требует ясного представления о существе процессов, протекающих в том или ином аппарате, а при сложном составе

и рециркуляции перерабатываемых материалов — еще и соблюдения определенной последовательности. Целесообразно придерживаться следующего порядка:

1) изображение технологической схемы;

2) изображение диаграмм материального и теплового балансов;

3) уточнение задачи и выполнение расчетов.

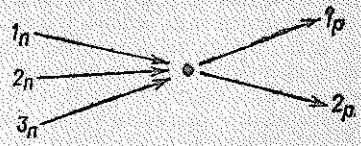


Рис. II. 1. Диаграмма материального (теплового) баланса аппарата:
1п, 2п, 3п — потоки, приходящие в аппарат (приход); 1р, 2р — потоки, выходящие из аппарата (расход).

Технологическая схема может быть выполнена в виде наброска, но достаточно подробного. Причем необходимо тщательно проанализировать возможные ее варианты и выбрать наилучший. На схеме должны быть нанесены все без исключения линии материальных потоков, как основных, так и вспомогательных (и второстепенных). Линии следует охарактеризовать, указав известные данные о составах и величинах потоков, а также температурные условия и давления. Когда все это представлено на схеме, легко установить, какие недостающие величины подлежат определению расчетным путем.

Часто условия работы того или иного аппарата можно задавать, например температуру охлаждающей воды, вид охлаждения (рассолом или водой), рабочее давление в разделительных системах и т. д. При этом необходимо выбрать наиболее выгодные условия работы аппарата, принимая во внимание конкретную обстановку и результаты тщательного анализа.

Так, вообще говоря, желательно пользоваться для охлаждения водой, а не рассолом. Однако в таком случае приходится работать при повышенных давлениях (конденсация легколетучих веществ), что не всегда целесообразно. Если повышение давления в данном аппарате может вызвать повышение давления в другом аппарате, необходимо проверить, допустимо ли это и не повлечет ли вместо экономии увеличения расходов.

Диаграммы материального и теплового балансов изображаются в соответствии с технологической схемой. Диаграмма позволяет представить соотношение между материальными (тепловыми) потоками и взаимодействие между ними в наглядной форме, что в значительной мере облегчает расчет и уменьшает вероятность ошибок.

При отсутствии рециркуляции диаграммы можно изображать упрощенно. На упрощенной диаграмме аппараты можно обозначать точками, а потоки — стрелками, направленными к точке (входящие в аппарат потоки) или от точки (выходящие из аппарата потоки) (рис. II. 1).

На таких диаграммах необходимо указывать все без исключения приходные и расходные статьи баланса, даже в том случае, если впоследствии некоторыми из них (второстепенными, незначительными) можно будет пренебречь. Составление диаграмм

балансов очень облегчается наличием хорошо выполненной технологической схемы.

Более наглядной является диаграмма, на которой аппараты изображаются в виде прямоугольников, а потоки (материальные или тепловые) — в виде полос, примыкающих к прямоугольнику слева, если поток входит в аппарат, и справа — если выходит из него. Ширина полос должна быть по возможности (хотя бы приблизительно) пропорциональна известной или ожидаемой величине потока. При этом суммарная ширина полос слева и справа для каждого прямоугольника должна быть одинакова.

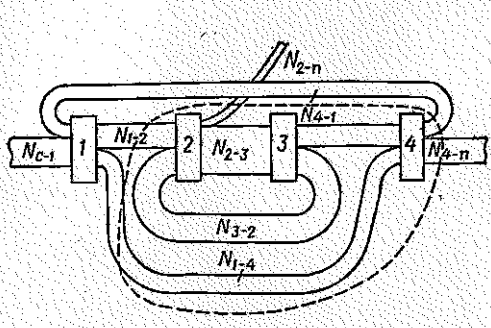
Каждый прямоугольник должен быть снабжен номером соответствующего аппарата. При обозначении потоков следует придерживаться определенной системы. Удобно обозначать их, например, буквой N с двумя индексами. Первый индекс должен соответствовать номеру аппарата, из которого поток выходит, а второй — номеру аппарата, в который поток поступает. Для потоков, представляющих свежие загрузки аппаратов (или поступающих из аппаратов, не указанных на технологической схеме), можно в качестве первого индекса использовать букву «с», а для потоков, покидающих систему, в качестве второго индекса использовать букву «п». Если диаграмма включает один или два аппарата, нет необходимости обозначать потоки с двумя индексами. В этом случае удобно индексом обозначать номер потока (N_1, N_2 и т. д.). На диаграмму наносят все известные характеристики потоков (количества, составы).

Уточнение задачи расчета заключается в изучении диаграммы и установлении, какие величины, характеризующие потоки, уже известны и какие из них должны являться предметом расчета.

Одним из важных моментов подготовки к расчетам балансов является подбор необходимых констант и данных из литературных источников и материалов соответствующих производств. В разных источниках данные могут быть неодинаковыми по размерности, поэтому нужно сразу же произвести пересчеты на принятые размерности. Кроме того, часть данных может быть приведена в неявном виде (графики, формулы и т. п.). В этом случае следует отыскать интересующие величины путем решения соответствующих уравнений, графической интерполяцией и другими приемами. Все полученные после обработки единообразные данные рекомендуется записать в виде таблицы.

Расчет материального (теплового) баланса основан на законе сохранения материи (энергии). При установившемся непрерывном процессе количество вещества (сумма всех материальных потоков), поступающего за определенный промежуток времени в аппарат (установку), равно количеству вещества (сумме потоков), выходящего из аппарата (установки).

При отсутствии рециркулирующих потоков расчет удобно вести последовательно, от одного аппарата к другому, начиная с того, для которого известны характеристики (количество, состав) материальных потоков. При наличии рециркулирующих потоков после-



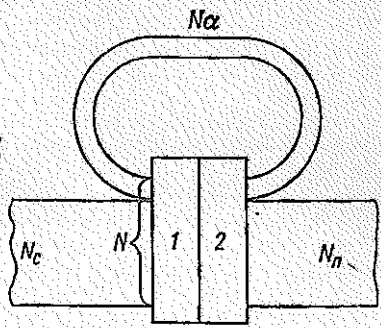


Рис. II. 2. Диаграмма материального баланса с рециркуляцией потоков: *1—4* — аппараты.

Рис. II. 3. Диаграмма материального баланса с рециркуляцией одного потока: *1* — реактор; *2* — разделительная установка.

довательный расчет от аппарата к аппарату часто оказывается невозможным. В этом случае приходится делать расчет сразу для группы аппаратов, объединенных общими рециркулирующими потоками, как это будет показано далее на конкретном примере.

Диаграмма материального баланса в значительной мере облегчает составление уравнений материального баланса. Так, если на диаграмме материального баланса (рис. II. 2) провести замкнутый контур так, чтобы внутри него оказалось несколько аппаратов, то сумма величин потоков, входящих в контур, будет равна сумме величин потоков, выходящих из контура. Для контура, проведенного пунктирной линией, можно написать равенство

$$N_{1-2} + N_{1-4} = N_{2-п} + N_{4-1} + N_{4-п} \qquad (II.1)$$

а для наружного контура, включающего все аппараты установки (на рис. II. 2 контур не показан),

$$N_{с-1} = N_{2-п} + N_{4-п} \qquad (II.2)$$

Аналогичные равенства соблюдаются также и по каждому не участвующему в химической реакции компоненту, находящемуся в материальных потоках, например:

$$N_{с-1}C^{к}_{с-1} = N_{2-п}C^{к}_{2-п} + N_{4-п}C^{к}_{4-п} \qquad (II.3)$$

где $C^{к}$ — концентрация компонента в соответствующем потоке.

Выбирая те или иные участки диаграммы, можно составить различные уравнения материального баланса. Следует стремиться к тому, чтобы контур пересекался не более чем одним неизвестным потоком. По мере определения величин одних потоков облегчается определение величин других потоков.

При составлении уравнений следует учитывать также соотношение между величинами отдельных потоков (если они задаются) и распределение между ними отдельных компонентов. Это дает

возможность выразить величину одного потока через другой или не принимать во внимание один из потоков, пересекающих контур, если в нем отсутствует тот компонент, по которому составляется уравнение материального баланса. Если невозможно составить уравнение с одним неизвестным, следует найти другие варианты, для которых неизвестные величины оставались бы прежними, а известные менялись, и составить систему уравнений.

Каждый этап расчета (нахождение величины и состава потока) завершается составлением таблицы, в которую сводятся результаты расчета по всем компонентам. В конце всего расчета составляется сводная таблица материального баланса по всему участку производства, для которого рассчитывается баланс.

Нагиевым разработаны общие методы расчета материальных балансов рециркуляционных процессов с использованием так называемого коэффициента рециркуляции.

Рассмотрим простейший случай процесса с рециркуляцией одного потока (рис. II. 3).

Обозначим величину свежей загрузки аппарата $N_с$, полную загрузку N, уходящий из системы поток $N_п$ и долю непрореагировавшего сырья, возвращаемого в аппарат, через α. В первый момент после пуска аппарата величина общей загрузки будет равна свежей, но за счет возврата непрореагировавшего сырья начнет постепенно возрастать до тех пор, пока уходящий из системы поток $N_п$ не станет равным величине свежей загрузки $N_с$. Таким образом, при установившемся режиме

$$N_с = N_п = N(1-\alpha) \tag{II.4}$$

и величина полной загрузки

$$N = \frac{N_с}{1-\alpha} \tag{II.5}$$

Отношение $N/N_с$ называется коэффициентом рециркуляции $K_р$:

$$\frac{N}{N_с} = \frac{N}{(1-\alpha)N} = \frac{1}{1-\alpha} = K_р \tag{II.6}$$

Однако методы расчета рециркуляционных процессов Нагиева очень громоздки, требуют составления и решения системы уравнений с многими неизвестными, и использование их приводит в большинстве случаев к ненужному усложнению расчетов.

Приведем несколько примеров *.

Пример II. 1. Определить величину полной загрузки реактора и выходы продуктов реакции хлорирования бензола при возврате в реактор непрореагировавшего хлора и бензола. Загрузка свежего бензола составляет 117 кг/ч. Отношение (в единицах массы) количества хлора и бензола, поступающих в реактор, должно оставаться постоянным и равным 0,82. В реактор возвращается (в виде рециркулята) 90% непрореагировавшего бензола и 80% непрореагировавшего

* Условия примеров 1, 2 и 3 заимствованы из кн. *Нагиев М. Ф.* Теоретические основы рециркуляционных процессов в химии. М., Изд. АН СССР, 1962. 332 с.

хлора. Состав продуктов реакции (включая потери) на 100 кг реакционной смеси, при заданном соотношении хлора и бензола, следующий:

Хлорбензол		31,74
Дихлорбензол		15,59
Хлористый водород		17,97
Бензол		
рециркулят	$24,7 \cdot 0,9 = 22,23$	24,70
потери	$24,7 \cdot 0,1 = 2,47$	
Хлор		
рециркулят	$10,0 \cdot 0,8 = 8,0$	10,00
потери	$10,0 \cdot 0,2 = 2,0$	
Всего		100,00

Решение. Технологическая схема чрезвычайно проста, поэтому сразу составляем диаграмму материального баланса (рис. II. 4) и обозначаем материальные потоки.

N — полная загрузка реактора.

Приходящие в систему потоки: N_1 — свежий бензол; N_3 — свежий хлор.

Уходящие из системы потоки: N_5 — потери бензола, N_6 — потери хлора, N_7 — хлорбензол, N_8 — дихлорбензол, N_9 — хлористый водород.

Циркулирующие в системе потоки: N_2 — рециркулирующий бензол, N_4 — рециркулирующий хлор.

По условию $N_1 = 117$ кг/ч и $(N_1 + N_2)0,82 = N_3 + N_4$.

Согласно материальному балансу

$$117 + N_3 = N_5 + N_6 + N_7 + N_8 + N_9$$

Сумма потоков, покидающих систему, составляет

$0,0247 + 0,020 + 0,3174 + 0,1559 + 0,1797 = 0,6977$ доли от полной загрузки реактора

или

$$117 + N_3 = 0,6977N$$

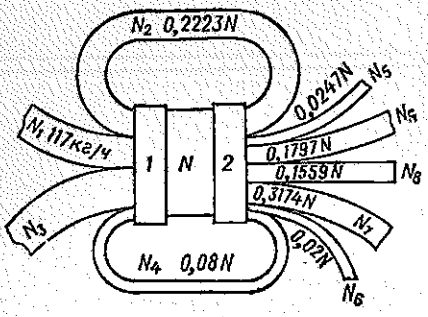
По условию $(117 + 0,2223N)0,82 = N_3 + 0,08N$.

Решая совместно последние два уравнения, находим (в кг/ч): $N_3 = 132,526$; $N = 357,64$

Таблица П. 1

Сводный материальный баланс установки

Потоки	Приход, кг/ч	Расход, кг/ч
Бензол		
свежий	117	—
рециркулят	79,503	79,503
Хлор		
свежий	132,526	—
рециркулят	28,611	28,611
Хлорбензол	—	113,515
Дихлорбензол	—	55,756
Хлористый водород	—	64,268
Потери		
бензола	—	8,834
хлора	—	7,153
Всего	357,640	357,640



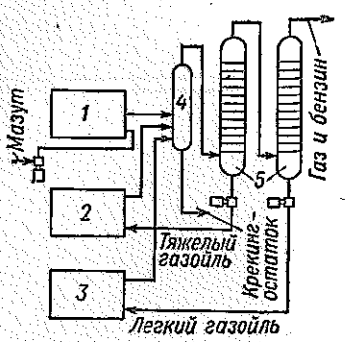


Рис. II.4. Диаграмма материального баланса к примеру II.1:
1 — реактор; *2* — разделительная установка.

Рис. II.5. Технологическая схема к примеру II.2:
1 — печь легкого крекинга мазута; *2* — печь крекинга тяжелого газойля; *3* — печь крекинга легкого газойля; *4* — испаритель; *5* — ректификационные колонны.

Величины всех остальных потоков (в кг/ч) находятся по составу продуктов реакции:

$$N_2 = 0{,}2223N = 79{,}503 \qquad N_7 = 0{,}3174N = 113{,}515$$
$$N_4 = 0{,}08N = 28{,}611 \qquad N_8 = 0{,}1559N = 55{,}756$$
$$N_5 = 0{,}0247N = 8{,}834 \qquad N_9 = 0{,}1797N = 64{,}268$$
$$N_6 = 0{,}02N = 7{,}153$$

На основании проведенных расчетов составляем сводный материальный баланс установки (табл. II. 1).

Пример II.2. Рассчитать материальный баланс установки трехпечного крекинга мазута производительностью 60 т/ч. Технологическая схема процесса изображена на рис. II. 5.

Выходы продуктов крекинга в печах приведены в табл. II. 2.

Таблица II. 2

Выходы продуктов крекинга (в масс. %)

Продукты	Печь *1*	Печь *2*	Печь *3*
Газ	3	4	7
Бензин	6 } 9	8 } 12	14 } 21
Легкий газойль	26	26	46
Тяжелый газойль	40	42	25
Остаток	25	20	8
Всего	100	100	100

Решение. Составим диаграмму материального баланса (рис. II. 6), обозначив материальные потоки следующим образом: N_1, N_2, N_3, N_4, N_5 — полные загрузки соответственно первой, второй, третьей печей, испарителя и ректификационных колонн, $N_{4-п}$ — крекинг остаток, $N_{5-п}$ — газ и бензин.

В печи 2 подвергается крекингу тяжелый газойль, полученный в печах *1*, *2*, *3*:

$$N_2 = 60 \cdot 0{,}4 + N_2 \cdot 0{,}42 + N_3 \cdot 0{,}25$$

или

$$0{,}58N_2 = 24 + 0{,}25N_3 \qquad (II.7)$$

В печи *3* подвергается крекингу легкий газойль, полученный в печах *1*, *2*, *3*:

$$N_3 = 60 \cdot 0{,}26 + N_2 \cdot 0{,}26 + N_3 \cdot 0{,}46$$

или

$$0{,}54N_3 = 15{,}6 + 0{,}26N_2 \qquad (II.8)$$

Решая совместно уравнения (II. 7) и (II. 8), получаем

$$N_2 = 67{,}93 \text{ т/ч}$$

$$N_3 = 61{,}59 \text{ т/ч}$$

$$N_4 = N_1 + N_2 + N_3 = 189{,}52 \text{ т/ч}$$

Выход бензина и газа:

$$N_{5-п} = N_1 \cdot 0{,}09 + N_2 \cdot 0{,}12 + N_3 \cdot 0{,}21 = 26{,}49 \text{ т/ч}$$

Выход крекинг-остатка:

$$N_{4-п} = N_1 \cdot 0{,}25 + N_2 \cdot 0{,}20 + N_3 \cdot 0{,}08 = 33{,}51 \text{ т/ч}$$

Таким образом, определены полные загрузки всех аппаратов. Составление общего материального баланса не представляет труда.

Пример II. 3. Составить материальный баланс комплексной переработки мазута прямой гонки нефти и углеводородных газов.

Реакционная система включает следующие группы процессов (из-за недостатка места схема не приводится; взаимодействие между отдельными аппаратами представлено на диаграмме материального баланса, рис. II. 7):

1) процессы термического крекинга: легкий крекинг (реактор *1*) и глубокий крекинг (реактор *2*);

2) процессы дегидрирования пропана (реактор *3*), бутана (реактор *4*) и бутиленов (реактор *6*);

3) процесс полимеризации пропилена (тетрамеризации) для получения додецилена (реактор *5*);

4) процесс алкилирования бензола додецименом для получения додецилбензола (реактор *7*);

5) процесс сульфирования додецилбензола для получения алкиларилсульфоната (реактор *8*).

В обеих крекинг-печах (реактор *1* и реактор *2*) образуются аналогичные продукты: газ, бензин, керосин, флегма и остаток крекинга.

В реактор *1* поступают мазут и легкий остаток крекинга от обеих крекинг-печей. Во второй реактор поступают флегма и керосин, образовавшиеся в реакторах *1* и *2*, высшие полимеры из реактора *5*, полиалкилпродукты из реактора *7* и соляр.

Бензин, образовавшийся в реакторах *1* и *2*, является товарным продуктом и отводится из системы. Бутан, бутилены, пропан и пропилен выделяются из крекинг-газа, образовавшегося в реакторах *1* и *2*, и подвергаются дальнейшей переработке. Остальные компоненты крекинг-газа (водород, метан, этилен и другие) отводятся из системы. Остаток крекинга из обеих крекинг-печей подвергается деасфальтизации. Деасфальтизат направляется в реактор *1*, а тяжелый остаток крекинга выводится из системы.

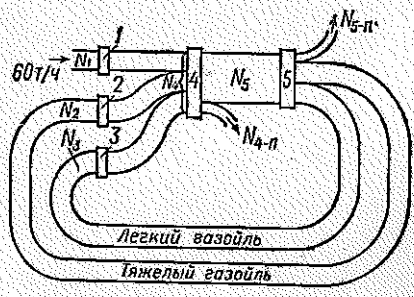


Рис. II. 6. Диаграмма материального баланса к примеру II. 2.
Обозначения те же, что и на рис. II. 5.

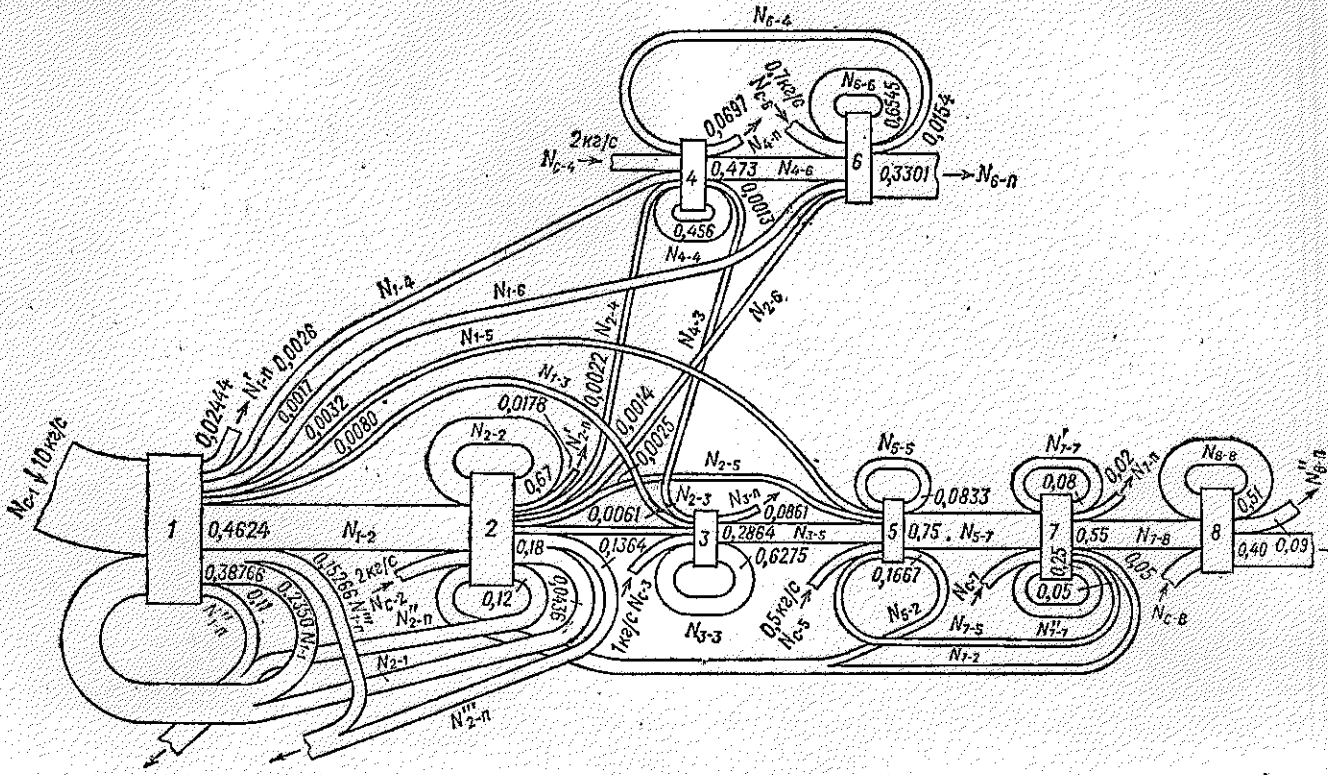


Рис. II.7. Диаграмма материального баланса к примеру 3.
1—6 — реакторы.

В реактор *4* поступает бутан, образовавшийся в реакторах *1*, *2* и *6*, а также бутан, не разложившийся в реакторе *4* (рециркулят), и свежий бутан. Образовавшиеся бутилены направляются в реактор *6*, пропан — в реактор *3*, неразложившийся бутан возвращается в реактор *4*, а остальные продукты реакции выводятся из системы.

В реактор *6* поступают бутилены, образовавшиеся в реакторах *1*, *2* и *4*, бутилены, не разложившиеся в реакторе *6*, и свежие бутилены. Неразложившиеся бутилены выделяются из реакционных газов и возвращаются в реактор *6*. Бутан направляется в реактор *4*, а образовавшийся бутадиен и остальные продукты реакции выводятся из системы.

В реактор *3* поступают пропан, образовавшийся в реакторах *1*, *2* и *4*, рециркулят (из реактора *3*) и свежий пропан. Образовавшийся в реакторе *3* пропилен идет в реактор *5*, неразложившийся пропан возвращается в реактор *3*, а остальные продукты отводятся из системы.

В реактор *5* поступают пропилен, образовавшийся в реакторах *1*, *2*, *3* и *7*, а также рециркулят (из реактора *5*) и свежий пропилен. Образовавшийся додецилен направляется в реактор *7*, высшие полимеры — в реактор *2*, а не вступивший в реакцию пропилен возвращается в реактор *5*.

В реактор *7* поступают додецилен, образовавшийся в реакторе *5* и не вступивший в реакцию из реактора *7*, рециркулирующий бензол (тоже из реактора *7*) и свежий бензол.

Образовавшийся в реакторе *7* додецилбензол направляется в реактор *8*, пропилен — в реактор *5*, полиалкилпродукты — в реактор *2*. Не вступившие в реакцию додецилен и бензол возвращаются в реактор *7*, а побочные продукты реакции выводятся из системы.

В реактор *8* поступают додецилбензол, образовавшийся в реакторе *7*, рециркулирующая H_2SO_4 (из реактора *8*) и свежая H_2SO_4. Образовавшийся в реакторе *8* алкиларилсульфонат и побочные продукты реакции выводятся из системы, а не вступившая в реакцию H_2SO_4 возвращается в реактор *8*.

Дана загрузка свежих продуктов в реакторы *1*—*6* (в кг/с):

1 — мазут	10	*4* — бутан	2
2 — соляровое масло . . .	2	*5* — пропилен	0,5
3 — пропан	1	*6* — бутилены	0,7

Весовая загрузка додецилена составляет 27% от полной загрузки в реактор *7*. Весовая загрузка додецилбензола составляет 33,33% от полной загрузки в реактор *8*.

Для всех реакторов даны составы продуктов реакции (табл. II. 3 — II. 5).

Для расчета материального баланса прежде всего нужно определить полные загрузки всех реакторов, после чего дальнейший расчет уже не представляет особого труда.

Р е ш е н и е. 1. Составим диаграмму * материального баланса (см. рис. II. 7) согласно описанию схемы.

2. Обозначим материальные потоки:

а) полные загрузки реакторов через N_1, N_2, N_3, . . ., где индексы 1, 2, 3, . . . соответствуют номеру реактора на технологической схеме;

б) свежие загрузки реакторов через N_{c-1}, N_{c-2}, N_{c-3}, . . . или через N'_{c-1}, N''_{c-1}, N'_{c-2}, N''_{c-2}, . . ., если свежих загрузок две или более;

в) потоки, покидающие систему через $N_{1-п}$, $N_{2-п}$, $N_{3-п}$, . . . или через $N'_{1-п}$, $N''_{1-п}$, $N'_{2-п}$, $N''_{2-п}$, . . ., если из реактора уходит не один поток, покидающий систему;

г) потоки, идущие из одного реактора в другой или возвращающиеся в тот же реактор через N_{1-2}, N_{1-3}, . . ., N_{3-1}, . . ., N_{5-5}, . . ., где первая цифра индекса показывает номер реактора, из которого выходит поток, а вторая — номер реактора, в который он поступает.

3. Для удобства пользования диаграммой на потоках, выходящих из аппаратов, проставлены числа, указывающие величины потоков в долях от полной загрузки соответствующего реактора.

---

* Диаграмма построена без соблюдения масштаба.

Таблица II. 3

Выход продуктов (масс. %) в процессах легкого и глубокого крекинга

Продукты	Реактор *1*		Реактор *2*	
	выход	поток*	выход	поток
Пропан	0,800	N_{1-3}	0,61	N_{2-3}
Пропилен	0,320	N_{1-5}	0,25	N_{2-5}
Бутан	0,260	N_{1-4}	0,22	N_{2-4}
Бутилены	0,170	N_{1-6}	0,14	N_{2-6}
Прочие газы	2,444	$N'_{1-п}$	1,78	$N'_{2-п}$
Бензин	11,000	$N''_{1-п}$	12,00	$N''_{2-п}$
Керосин и флегма	46,240	N_{1-2}	67,00	N_{2-2}
Легкий остаток крекинга	23,500	N_{1-1}	4,36	N_{2-1}
Тяжелый остаток крекинга	15,266	$N'''_{1-п}$	13,64	$N'''_{2-п}$
Всего	100,000	—	100,00	—

* Обозначения потоков соответствуют принятым на диаграмме материального баланса (рис. II. 7.)

Таблица II. 4

Выход продуктов в процессах дегидрирования

	Реактор *3*			Реактор *4*			Реактор *6*		
	выход, мол. %	выход, масс. %	поток	выход, мол. %	выход, масс. %	поток	выход, мол. %	выход, масс. %	поток
Пропан	44,5	62,75	N_{3-3}	0,1	0,13	N_{4-3}	—	—	—
Пропилен	21,3	28,64	N_{3-5}	—	—	—	—	—	—
Бутан	—	—	—	26,8	45,60	N_{4-4}	1,1	1,54	N_{6-4}
Бутилены	—	—	—	29,0	47,30	N_{4-6}	48,2	65,45	N_{6-6}
Бутадиен	—	—	—	—	—		22,3	29,07	
Водород	25,4	1,62		37,5	2,19		24,4	1,18	
Метан	3,2	1,64	8,61	2,4	1,12	6,97	0,4	0,15	33,01
Этан	5,3	5,08	$N_{3-п}$	3,7	3,25	—	2,2	1,60	$N_{6-п}$
Этилен	0,3	0,27		0,3	0,24		0,9	0,61	
Потери	—	—	—	0,2	0,17		0,5	0,40	
Всего	100,0	100,0	—	100,0	100,00	—	100,0	100,00	—

4. Последовательный расчет по отдельным узлам удобнее начинать с более простого узла — реактора *8*.

Реактор 8. Согласно условиям

$$N_{8-8} + N_{c-8} = 0{,}6667N_8; \qquad N_{8-8} = 0{,}51N_8$$

откуда

$$N_{c-8} = 0{,}1567N_8$$

Таблица II. 5

Выход продуктов (в масс. %) в процессах полимеризации, алкилирования и сульфирования

Продукты	Реактор 5		Реактор 7		Реактор 8	
	выход	поток	выход	поток	выход	поток
Додецилен	75,00	N_{5-7}	8,0	N'_{7-7}	—	—
Высшие полимеры	16,67	N_{5-2}	—	—	—	—
Пропилен	8,33	N_{5-6}	5,0	N_{7-6}	—	—
Додецилбензол . . .	—	—	55,0	N_{7-8}	—	—
Полиалкилпродукты	—	—	5,0	N_{7-2}	—	—
Бензол	—	—	25,0	N''_{7-7}	—	—
Алкиларилсульфонат	—	—	—	—	40,0	$N'_{8-п}$
Серная кислота . . .	—	—	—	—	51,0	N_{8-8}
Побочные продукты	—	—	2,0	$N_{7-п}$	9,0	$N''_{8-п}$
Всего . . .	100,00	—	100,0	—	100,0	—

Реактор 7. Согласно условиям

$$N_{7-8} = 0{,}3333N_8 = 0{,}55N_7$$

откуда

$$N_7 = \frac{0{,}3333N_8}{0{,}55} = 0{,}606N_8 \qquad (II.9)$$

$$N_{7-2} = N_{7-6} = 0{,}05 \cdot 0{,}606N_8 = 0{,}0303N_8$$

Согласно условиям

$$N_{5-7} + N'_{7-7} = 0{,}270N_7; \quad N'_{7-7} = 0{,}08N_7$$

откуда

$$N_{6-7} = (0{,}27 - 0{,}08)\, N_7 = 0{,}19N_7 = 0{,}11514N_8$$

Аналогично

$$N_{c-7} = (1 - 0{,}27 - 0{,}25)\, N_7 = 0{,}48N_7 = 0{,}29088N_8$$

Покидает систему поток

$$N_{7-п} = 0{,}02N_7 = 0{,}01212N_8$$

Реактор 5:

$$N_5 = \frac{N_{5-7}}{0{,}75} = \frac{0{,}11514N_8}{0{,}75} = 0{,}15352N_8 \qquad (II.10)$$

$$N_{5-2} = 0{,}1667N_5 = 0{,}025592N_8$$

Величины потоков N_{1-5}, N_{2-5} и N_{3-5} через N_8 пока выразить нельзя, поэтому перейдем к определению загрузки реакторов *1* и *2*.

Реакторы 1 и 2. Ввиду того что реакторы *1* и *2* взаимосвязаны двумя потоками N_{1-2} и N_{2-1}, их нужно рассматривать вместе.

Согласно уравнению материального баланса для реакторов *1* и *2* (совместно):

$$N_1 - N_{1-1} - N_{1-2} + N_2 - N_{2-1} - N_{2-2} = 10 + 2 + N_{7-2} + N_{5-2}$$

Следовательно

$$N_1 - 0{,}2350N_1 - 0{,}4624N_1 + N_2 - 0{,}0436N_2 - 0{,}67N_2 =$$
$$= 0{,}3026N_1 + 0{,}2864N_2 = 10 + 2 + N_{7-2} + N_{5-2} \qquad (II.11)$$

причем

$$N_1 = 10 + N_{1-1} + N_{2-1}$$

или

$$N_1 = 10 + 0{,}235N_1 + 0{,}0436N_2 \qquad \text{(II. 12)}$$

Подставив значения N_{5-2} и N_{7-2}, выраженные через N_8, и решив совместно уравнения (II. 11) и (II. 12), получим:

$$N_1 = \frac{77{,}688 + 0{,}055892N_8}{5{,}3278} = 14{,}581812 + 0{,}01049072N_8 \qquad \text{(II. 13)}$$

$$N_2 = 26{,}49282 + 0{,}18406876N_8 \qquad \text{(II. 14)}$$

Из реактора *1* покидает систему:

$$N'_{1-\text{п}} + N''_{1-\text{п}} + N'''_{1-\text{п}} = (0{,}02444 + 0{,}11000 + 0{,}15266)\,N_1 =$$

$$= 0{,}287N_1 = 4{,}18643782 + 0{,}003011886N_8$$

Аналогично

$$N_{1-3} = 0{,}0080N_1 = 0{,}116654496 + 0{,}00008392576N_8$$

$$N_{1-4} = 0{,}0026N_1 = 0{,}037912711 + 0{,}00002727587N_8$$

$$N_{1-5} = 0{,}0032N_1 = 0{,}046661798 + 0{,}00003357030N_8$$

$$N_{1-6} = 0{,}0017N_1 = 0{,}02478908 + 0{,}000017834N_8$$

Из реактора *2* покидает систему:

$$N'_{2-\text{п}} + N''_{2-\text{п}} + N'''_{2-\text{п}} = (0{,}0178 + 0{,}1200 + 0{,}1364)\,N_2 =$$

$$= 0{,}2742N_2 = 7{,}2643310 + 0{,}050471654N_8$$

Аналогично

$$N_{2-3} = 0{,}0061N_2 = 0{,}161606184 + 0{,}0011228194N_8$$

$$N_{2-4} = 0{,}0022N_2 = 0{,}058284197 + 0{,}00040495N_8$$

$$N_{2-5} = 0{,}0025N_2 = 0{,}06623205 + 0{,}0004601719N_8$$

$$N_{2-6} = 0{,}0014N_2 = 0{,}0370899348 + 0{,}000257696N_8$$

После расчета реакторов *1* и *2* имеются все данные для последовательного расчета всех остальных реакторов.

Реактор 5 (продолжение):

$$N_{1-5} + N_{2-5} + N_{3-5} + N_{c-5} + N_{7-5} = N_{5-7} + N_{5-2}$$

Подставив значения N_{1-5}, N_{2-5}, N_{7-5}, N_{5-7} и N_{2-5}, выраженные через N_8 и $N_{c-5} = 0{,}5$ кг/с, находим:

$$N_{3-5} = -0{,}6128938 + 0{,}10993804N_8$$

Реактор 3. N_{3-5} составляет 28,64% загрузки реактора *3*. Следовательно:

$$N_3 = \frac{N_{3-5}}{0{,}2864} = -2{,}1399924 + 0{,}383862N_8 \qquad \text{(II. 15)}$$

Из реактора *3* покидает систему:

$$N_{3-\text{п}} = 0{,}0861N_3 = -0{,}1842533 + 0{,}03305182N_8$$

Согласно материальному балансу

$$N_{1-3} + N_{2-3} + N_{4-3} + N_{c-3} = N_{3-\text{п}} + N_{3-5}$$

откуда при $N_{c-3} = 1$ кг/с

$$N_{4-3} = -2{,}0754078 + 0{,}14178312N_8$$

Реактор 4. N_{4-3} составляет 0,13% полной загрузки реактора *4*, поэтому

$$N_4 = -1596{,}46755 + 109{,}06394N_8 \qquad \text{(II. 16)}$$

$$N_{4-6} = 0{,}473N_4 = -755{,}1291511 + 51{,}5872436N_8$$

Из реактора *4* покидает систему:

$$N_{4-п} = 0{,}0697N_4 = 111{,}27378823 + 7{,}60175662N_8$$

Реактор 6. Согласно уравнению материального баланса

$$N_6 = N_{1-6} + N_{2-6} + N_{4-6} + N_{c-6} + 0{,}6545N_6$$

или

$$N_6 = \frac{N_{1-6} + N_{2-6} + N_{4-6} + N_{c-6}}{1 - 0{,}6545}$$

Подставив значения N_{1-6}, N_{2-6}, N_{4-6}, выраженные через N_8 и $N_{c-6} = 0{,}7$ кг/с, получим

$$N_6 = -2183{,}4074 + 149{,}31265N_8 \qquad \text{(II. 17)}$$

откуда

$$N_{6-4} = 0{,}0154N_6 = -33{,}6244739 + 2{,}2994148N_8$$

$$N_{6-п} = 0{,}3301N_6 = -720{,}74278274 + 49{,}2881057N_8$$

Зная выражение величины потока N_{6-4}, можно выразить величину полной загрузки реактора *4* еще следующим образом:

$$N_4 = N_{6-4} + N_{c-4} + N_{1-4} + N_{2-4} + 0{,}456N_4$$

или

$$N_4 = \frac{N_{6-4} + N_{c-4} + N_{1-4} + N_{2-4}}{1 - 0{,}456}$$

Подставив значения N_{6-4}, N_{1-4}, N_{2-4}, выраженные через N_8 и $N_{c-4} = 2$ кг/с, получим:

$$N_4 = -57{,}956391 + 4{,}22766N_8 \qquad \text{(II. 18)}$$

Приравняв правые части уравнений (II. 16) и (II. 18), находим значение полной загрузки реактора *8* *:

$$N_8 = 14{,}67537 \text{ кг/с}$$

Подставляя значения N_8 в уравнения (II. 9), (II. 10), (II. 13)—(II. 17), находим полные загрузки всех реакторов (в кг/с): $N_1 = 14{,}7357$; $N_2 = 26{,}7629$; $N_3 = 3{,}4933$; $N_4 = 4{,}0861$; $N_5 = 2{,}2529$; $N_6 = 7{,}8102$; $N_7 = 8{,}8933$.

Дальнейшие расчеты по определению величин отдельных потоков, входящих и выходящих из реакторов, элементарно просты, и нет надобности их приводить.

При расчете материальных балансов встречаются случаи, когда данных по количеству и составу отдельных потоков для расчета недостаточно. Тогда приходится пользоваться методом подбора. Так поступают, например, когда составы питания и рециркулирующего потока различаются. Решение такого примера основано также на составлении материальных балансов по отдельным компонентам.

---

* Значение N_8 можно найти также, составив уравнение материального баланса всей системы. Это возможно сделать, так как нами уже выражены через N_8 величины всех потоков, покидающих систему, а также потоков N_{c-7} и N_{c-8}.

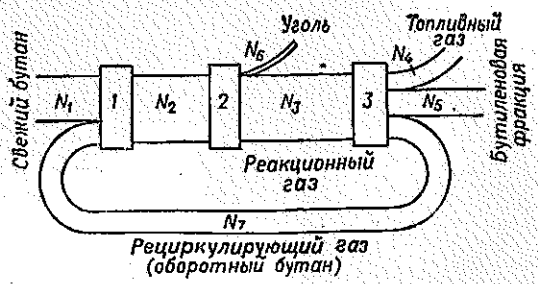


Рис. II. 8. Диаграмма материального баланса к примеру II. 4:
1 — аппарат смешения; *2* — реактор; *3* — разделительная установка; N_1, N_2, N_3, ..., N_7 — величины материальных потоков, моль.

Пример II. 4. При дегидрировании бутана до бутиленов в реактор поступает смесь свежего технического бутана с оборотным бутаном, получаемым после разделения продуктов реакции.

При дегидрировании протекают реакции, в результате которых получается реакционный газ и на катализаторе откладывается уголь:

$$C_4H_{10} \longrightarrow C_4H_8 + H_2 \qquad (II.\ 19)$$

$$C_4H_{10} \longrightarrow CH_4 + C_3H_6 \qquad (II.\ 20)$$

$$C_4H_{10} \longrightarrow C_2H_6 + C_2H_4 \qquad (II.\ 21)$$

$$C_4H_{10} \longrightarrow 2C + 2CH_4 + H_2 \qquad (II.\ 22)$$

Конверсия бутана в расчете на пропущенный бутан (поступивший со свежим и рециркулирующим газом) составляет 53,7%.

Конверсия бутана без учета рецикла составляет 98%: по реакции (II.19) — 92%; по реакциям (II. 20), (II. 21) — 4% и по реакции (II. 22) — 2%.

Определить величину всех материальных потоков в расчете на 100 кмоль* исходного свежего бутана, если известны составы свежего бутана, реакционного газа и бутиленовой фракции (табл. II. 6).

Таблица II. 6

Составы материальных потоков

Поток	Концентрация компонентов, мол. доли				
	бутан	бутилены	легкие углеводороды	водород	инертные примеси
Свежий бутан	0,96	—	0,02	—	0,02
Реакционный газ . . .	0,285	0,310	0,050	0,337	0,018
Бутиленовая фракция	0,01	0,96	0,02	0,005	0,005

Решение. Опуская этап составления технологической схемы, изображаем схему материального баланса (рис. II. 8).

Пользуясь данными, приведенными в условии, составляем баланс разложения бутана в расчете на 100 кмоль исходного свежего бутана и определяем состав реакционного газа.

В 100 кмоль свежей бутановой фракции содержится бутана: $100 \cdot 0{,}96 = 96$ кмоль.

* В данном примере расчет удобнее вести на 100 кмоль исходного свежего бутана, так как исходные данные заданы в виде уравнений химических реакций.

Количество бутана в продуктах разложения $96 \cdot (1-0{,}98) = 1{,}92$ кмоль; бутиленов $96 \cdot 0{,}92 = 88{,}32$ кмоль.

Количество водорода определяется из следующих соображений. Он образуется по реакции (II. 19) одновременно с бутиленами и в том же количестве (88,32 кмоль); кроме того, некоторое количество водорода получается по реакции (II. 22):

$$96 \cdot 0{,}02 = 1{,}92 \text{ кмоль}$$

Таким образом, общее количество водорода в продуктах реакции

$$88{,}32 + 1{,}92 = 90{,}24 \text{ кмоль}$$

Наконец, в продуктах реакции будут содержаться легкие углеводороды. В исходном бутане их содержится

$$100 \cdot 0{,}02 = 2{,}00 \text{ кмоль}$$

Эти углеводороды окажутся в продуктах реакции. Кроме того, по реакциям (II. 20) и (II. 21) образуются легкие углеводороды в количестве

$$96 \cdot 0{,}04 \cdot 2 = 7{,}68 \text{ кмоль}$$

и по реакции (II. 22)

$$96 \cdot 0{,}02 \cdot 2 = 3{,}84 \text{ кмоль}$$

Таким образом, общее количество легких углеводородов в продуктах реакции будет:

$$2{,}00 + 7{,}68 + 3{,}84 = 13{,}52 \text{ кмоль}$$

В состав продуктов разложения перейдут также инертные примеси, содержащиеся в свежем бутане:

$$100 \cdot 0{,}02 = 2{,}00 \text{ кмоль}$$

Кроме того, по реакции (II. 22) образуется уголь, который откладывается на катализаторе:

$$96 \cdot 0{,}02 \cdot 2 = 3{,}84 \text{ кмоль}$$

Теперь можно составы и количества продуктов разложения 100 кмоль исходного бутана свести в таблицу (табл. II. 7).

Таблица П. 7

Состав газообразных продуктов разложения исходного бутана на 100 кмоль

Продукты	Количество, кмоль	Концентрация, мол. доли
Бутан	1,92	0,0098
Бутилены	88,32	0,4506
Легкие углеводороды	13,52	0,0690
Водород	90,24	0,4602
Инертные примеси	2,00	0,0104
Всего	196,00	1,0000

Приступаем к определению количества и состава рециркулирующего газа (потоки N_7), при которых может быть получен реакционный газ (поток N_3) заданного состава, считая, что рециркулирующий газ проходит реактор без изменения (что формально, конечно, правильно).

Обозначим концентрации компонентов в различных потоках через C с индексами внизу, указывающими номер потока, и сверху, указывающими концентрацию компонента. Верхние индексы таковы: б — бутан, бе — бутилены, у — легкие углеводороды; в — водород, и — инертные примеси. В соответствии с принятыми обозначениями состав реакционного газа (в мольных долях) будет записываться так:

$$C_3^б = 0{,}285; \qquad C_3^{бе} = 0{,}310; \qquad C_3^у = 0{,}050;$$

$$C_3^в = 0{,}337; \qquad C_3^и = 0{,}018$$

Полное количество бутана, подаваемого в реактор, составит:

$$\frac{96 \cdot 0{,}98}{0{,}537} = 175{,}31 \text{ кмоль}$$

Из этого количества поступает с рециклом:

$$175{,}31 - 96 = 79{,}31 \text{ кмоль}$$

Количество бутана в реакционном газе

$$79{,}31 + 1{,}92 = 81{,}23 \quad \text{и} \quad 81{,}23 = N_3 C_3^б = N_3 \cdot 0{,}285$$

откуда

$$N_3 = \frac{81{,}23}{0{,}285} = 285 \text{ кмоль}$$

Так как состав реакционного газа известен, нетрудно найти количество каждого компонента в нем.

Количество компонентов в реакционном газе (в кмоль):

Бутан	81,23
Бутилены	$285 \cdot 0{,}310 = 88{,}36$
Легкие углеводороды	$285 \cdot 0{,}050 = 14{,}24$
Водород	$285 \cdot 0{,}337 = 96{,}04$
Инертные примеси	$285 \cdot 0{,}018 = 5{,}13$
Всего	285,00

Количество каждого компонента в рециркулирующем газе N_7 легко найти по разности (в кмоль):

Бутан	81,23 — 1,92 =	79,31
Бутилены	88,36 — 88,32 =	0,04
Легкие углеводороды	14,24 — 13,52 =	0,72
Водород	96,04 — 90,24 =	5,80
Инертные примеси	5,13 — 2,00 =	3,13
Всего		89,00

Теперь можно составить материальный баланс реактора (табл. II. 8).

Составляем материальный баланс разделения реакционного газа, для чего нужно определить величины потоков бутиленовой фракции (поток N_5) и топливного газа (поток N_4), а также состав последнего.

Топливный газ и бутиленовая фракция получаются только из продуктов разложения свежего бутана. Следовательно

$$N_4 + N_5 = 196 \text{ кмоль} \qquad \text{(II. 23)}$$

Таблица II. 8

Материальный баланс реактора

Компонент	Количество		Концентрация, мол. доли
	кмоль	кг	
Приход			
Бутан 96 + 79,31	175,31	10168	0,9275
Бутилены	0,04	2,24	0,0002
Легкие углеводороды 2 + 0,72 . . .	2,72	67,12	0,0144
Водород	5,80	11,60	0,0307
Инертные примеси 2 + 3,13	5,13	143,64	0,0272
	189,00	10392,60	1,0000
Расход			
Реакционный газ:			
бутан	81,23	4711,34	0,285
бутилены	88,36	4948,16	0,310
легкие углеводороды	14,24	351,30	0,050
водород	96,04	192,08	0,337
инертные примеси	5,13	143,64	0,018
	285,00		1,0000
Уголь . . .	3,84	46,08	
		10392,60	

Примечание. Средний молекулярный вес легких углеводородов равен, согласно уравнениям реакций (II. 20)—(II. 22):

$$\frac{96 \cdot 0{,}04 \cdot 58 + 96 \cdot 0{,}02 \cdot 2 \cdot 16}{96 \cdot 0{,}042 + 96 \cdot 0{,}08} = 24{,}67$$

За инертный газ принят азот.

Суммарные количества компонентов в этих двух потоках, очевидно, должны равняться количеству соответствующих компонентов в продуктах разложения свежего бутана:

$$\left.\begin{aligned} N_4 C_4^{\text{б}} + N_5 C_5^{\text{б}} &= 1{,}92 \\ N_4 C_4^{\text{бе}} + N_5 C_5^{\text{бе}} &= 88{,}32 \\ N_4 C_4^{\text{у}} + N_5 C_5^{\text{у}} &= 13{,}52 \\ N_4 C_4^{\text{п}} + N_5 C_5^{\text{п}} &= 90{,}24 \\ N_4 C_4^{\text{и}} + N_5 C_5^{\text{и}} &= 2{,}00 \end{aligned}\right\} \qquad \text{(II. 24)}$$

Из этой системы уравнений, после подстановки известных значений C_5 (см. табл. II. 6) и совместного решения с уравнением (II. 23), получаем пять уравнений с шестью неизвестными:

$$\left.\begin{aligned} C_4^{б} &= 0{,}01 - \frac{0{,}04}{N_4} \\ C_4^{бе} &= 0{,}96 - \frac{99{,}84}{N_4} \\ C_4^{у} &= 0{,}02 + \frac{9{,}60}{N_4} \\ C_4^{в} &= 0{,}005 + \frac{89{,}26}{N_4} \\ C_4^{н} &= 0{,}005 + \frac{1{,}02}{N_4} \end{aligned}\right\} \qquad \text{(II. 25)}$$

Находим значение N_4 аналогично предыдущему случаю, путем подбора. Наименьшее значение N_4 по бутану оказывается равным 4, по бутиленам — 104, по легким углеводородам — 10, по водороду — 90 и по инертным примесям — 1. Любое значение N_4 выше наибольшего из этих значений, т. е. 104, будет удовлетворять системе уравнений. Однако брать чрезмерно высокие значения N_4 не следует, так как в этом случае с отходящим газом будет удаляться много ценных составных частей, и в первую очередь бутиленов.

Принимаем значение $N_4 = 105$ и определяем из уравнений (II. 25) концентрации компонентов топливного газа (в мольных долях):

$$\left.\begin{aligned} C_4^{б} &= 0{,}01 - \frac{0{,}04}{105} = 0{,}0096 \\ C_4^{бе} &= 0{,}96 - \frac{99{,}84}{105} = 0{,}0092 \\ C_4^{у} &= 0{,}02 + \frac{9{,}60}{105} = 0{,}1114 \\ C_4^{в} &= 0{,}005 + \frac{89{,}26}{105} = 0{,}8551 \\ C_4^{н} &= 0{,}005 + \frac{1{,}02}{105} = 0{,}0147 \end{aligned}\right\}$$

Всего 1,0000

Количество бутиленовой фракции теперь легко определить по уравнению (II. 23):

$$N_5 = 196 - N_4 = 196 - 105 = 91 \text{ кмоль}$$

Полученные данные позволяют составить полный материальный баланс разделения реакционного газа.

Приход (в кмоль)

Реакционный газ:	
бутан	81,23
бутилены	88,36
легкие углеводороды	14,24
водород	96,04
инертные примеси	5,13
Всего	285,00

Расход (в кмоль)

Оборотный бутан:	
бутан	79,31
бутилены	0,04
легкие углеводороды	0,72
водород	5,80
инертные примеси	3,13
Всего	89,00
Топливный газ:	
бутан	105 · 0,0096 = 1,01
бутилены	105 · 0,0092 = 0,97
легкие углеводороды	105 · 0,1114 = 11,70
водород	105 · 0,8551 = 89,78
инертные примеси	105 · 0,0147 = 1,54
Всего	105,00
Бутиленовая фракция:	
бутан	81,23 — 79,31 — 1,01 = 0,91
бутилены	88,36 — 0,04 — 0,97 = 87,35
легкие углеводороды	14,24 — 0,72 — 11,70 = 1,82
водород	96,04 — 5,80 — 89,78 = 0,46
инертные примеси	5,13 — 3,13 — 1,54 = 0,46
Всего	91,00
Итого	285,00

В заключение проверяем состав бутиленовой фракции (в мольных долях):

$$C_5^б = \frac{0{,}91}{91} = 0{,}01 \qquad C_5^п = \frac{0{,}46}{91} = 0{,}005$$

$$C_5^{бе} = \frac{87{,}35}{91} = 0{,}96 \qquad C_5^и = \frac{0{,}46}{91} = 0{,}005$$

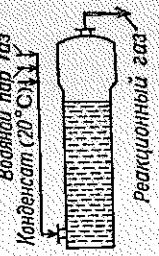
$$C_5^у = \frac{1{,}82}{91} = 0{,}02$$

Состав бутиленовой фракции отвечает заданному, и, следовательно, расчет баланса произведен правильно.

В дальнейшем необходимо лишь произвести перерасчет на производительность установки в кг/ч и выразить составы в масс.%.

Как указывалось ранее, бывают случаи, когда расчеты материального и теплового балансов настолько взаимосвязаны, что необходимо их проводить совместно.

Пример II. 5. В реакторе барботажного типа осуществляется газовая реакция над жидким катализатором (в водном растворе). Рассчитать материальный и тепловой балансы реактора, если подается 5 кг/с газа (компрессором РМК) при температуре 20 °С. Средний молекулярный вес исходного газа 26, средний молекулярный вес углеводородной части реакционного газа 30. Температура в реакторе 80 °С. Давление газа на входе в реактор 1,4, на выходе — 1,0 кгс/см². Теплота реакции 1163 кДж/с, тепловые потери составляют 10% от теплоты реакции. Давление паров воды над катализатором при 80 °С 0,35 кгс/см². Средняя теплоемкость сухого реакционного газа 1,26 кДж(кг·°С). Водяной пар подается при избыточном давлении 3 кгс/см². Технологическая схема процесса изображена на рис. II, 9.



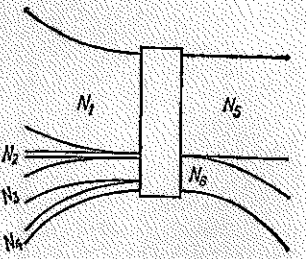


Рис. II. 9. Технологическая схема к примеру II. 5.

Рис. II. 10. Диаграмма материального баланса к примеру II. 5.

Р е ш е н и е. Составим диаграмму материального баланса (рис. II. 10). Обозначим материальные потоки на диаграмме следующим образом: N_1 — сухой газ, подаваемый в реактор; N_2 — вода, поступающая в реактор с газом; N_3 — водяной пар, подаваемый в реактор; N_4 — водяной конденсат, подаваемый в реактор; N_5 — сухой реакционный газ, выходящий из реактора; N_6 — вода, уносимая с газом из реактора.

Определим количество воды N_2, поступающее в реактор с газом. Давление насыщенного водяного пара при 20 °С равно 0,0238 кгс/см². Тогда мольная доля паров воды равна $\frac{0{,}0238}{1{,}4} = 0{,}017$, что составляет:

$$N_2 = \frac{5 \cdot 0{,}017 \cdot 18}{26\,(1 - 0{,}017)} = 0{,}060 \text{ кг/с}$$

Определим количество воды N_6, уносимое с газом из реактора. Мольная доля воды в реакционном газе $\frac{0{,}35}{1{,}00} = 0{,}35$, следовательно

$$N_6 = \frac{5 \cdot 0{,}35 \cdot 18}{30\,(1 - 0{,}35)} = 1{,}615 \text{ кг/с}$$

В реактор необходимо вводить следующее количество воды:

$$N_3 + N_4 = N_6 - N_2 = 1{,}615 - 0{,}060 = 1{,}555 \text{ кг/с}$$

Для соблюдения теплового режима часть воды вводится в виде пара (при избыточном давлении 3 кгс/см²) N_3, часть — в виде парового конденсата N_4. Для определения N_3 и N_4 необходимо рассчитать тепловой баланс реактора. Составим диаграмму теплового баланса (рис. II. 11).

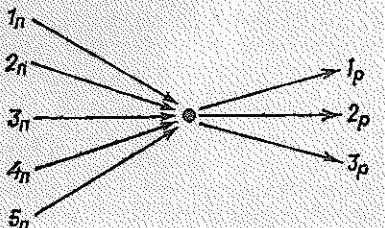


Рис. II. 11. Диаграмма теплового баланса к примеру II. 5:

Приход тепла: 1п — с сухим газом (Q_1); 2п — с парами воды в поступающем газе (Q_2); 3п — с водяным паром (Q_3); 4п — с водяным конденсатом (Q_4); 5п — тепло реакции.

Расход тепла: 1р — тепло с сухим реакционным газом (Q_5); 2р — тепло с парами воды в отходящем газе (Q_6); 3р — тепловые потери.

Приход тепла (в кВт):

$Q_1 = 5 \cdot 1{,}26 \cdot 20 = 126$ (с сухим газом)

$Q_2 = 0{,}060 \cdot 2530 = 151{,}8$ (с водой, поступающей в реактор с газом)

2530 кДж/кг — энтальпия насыщенного водяного пара при 20 °С

$Q_3 = (1{,}555 - N_4)2744 = 4261 - 2744N_4$ (с водяным паром)

2744 кДж/кг — энтальпия насыщенного водяного пара при 4 кгс/см²

$Q_4 = N_4 \cdot 4{,}187 \cdot 20 = 83{,}74N_4$ (с водяным конденсатом)

Теплота реакции 1163.
Полный приход тепла 5701,8—2656,3 N_4.
Расход тепла (в кВт):

$$Q_6 = 5 \cdot 1{,}26 \cdot 80 = 504 \text{ (с сухим реакционным газом)}$$

$$Q_8 = 1{,}615 \cdot 2640 = 4224 \text{ (с водой, уносимой с газом из реактора)}$$

2640 кДж/кг — энтальпия перегретого водяного пара при 0,35 кгс/см² и 80 °С (водяной пар при 0,35 кгс/см² и 80 °С является перегретым на 8 °С).
Тепловые потери $1163 \cdot 0{,}1 = 116{,}3$.
Полный расход тепла 4844,3

$$5701{,}8 - 2656{,}3N_4 = 4844{,}3$$

$$N_4 = \frac{5701{,}8 - 4844{,}3}{2656{,}3} = 0{,}323 \text{ кг/с}$$

Количество пара

$$N_3 = 1{,}555 - 0{,}323 = 1{,}232 \text{ кг/с}$$

ЛИТЕРАТУРА

Нагиев М. Ф. Основы химической кинетики промышленных систем. Баку, АН АзССР, 1950. 280 с.
Нагиев М. Ф. Учение о рециркуляционных процессах в химической технологии. М., Изд. АН СССР, 1958. 243 с.

Глава III

РЕАКТОРЫ ПРОИЗВОДСТВ ООС И СК

Главным и определяющим этапом любого производства основного органического синтеза и синтетических каучуков является химическая реакция, в результате которой образуется требуемое вещество. Соответствующие процессы осуществляются в аппаратах — реакторах, принципы работы и конструктивное оформление которых столь же разнообразны, сколь многообразны технологические процессы производств ООС и СК.

Действительно, в этих отраслях химической промышленности реализуются практически все важнейшие типы превращений органических веществ: крекинг, изомеризация, гидрирование и дегидрирование, гидратация и дегидратация, галогенирование, гидрогалогенирование, окисление, этерификация и др. Особое место занимают процессы полимеризации и поликонденсации, являющиеся прерогативой промышленности высокомолекулярных соединений, в частности промышленности синтетических каучуков. Оборудование, применяемое для осуществления этих процессов, рассмотрено в гл. IV.

Подавляющее большинство перечисленных выше процессов проводят в присутствии катализаторов, однако условия конкретных процессов могут существенно различаться: 1) по фазовому состоянию системы — реакции могут протекать гомогенно (в газовой или жидкой фазах) или гетерогенно (системы газ — жидкость, газ — твердое тело, жидкость — твердое тело, жидкость — жидкость, газ — жидкость — твердое тело); 2) по температурным режимам; 3) по кинетическим характеристикам — они могут протекать быстро или медленно, быть одно- или многоступенчатыми, высоко- или низкоселективными; 4) по величине применяемого давления или вакуума; 5) по гидродинамическим условиям, определяемым спецификой химической реакции; 6) по характеру воздействия реакционной среды на материал контактного аппарата и наоборот.

Все перечисленные обстоятельства влияют на конструкцию реакционного аппарата и обусловливают многообразие их. Тем не менее это многообразие и известная специфичность индивидуальных реакторов не препятствуют обобщенному их рассмотрению.

В соответствии со сказанным выше могут быть сформулированы общие требования к реакционным аппаратам, которые являются основой для расчета и конструирования.

1. Конструкция реакционного аппарата должна обеспечивать устойчивость оптимальных параметров процесса: а) времени реакции (контакта); б) температуры (в различных точках реакционной зоны); в) давления; г) скорости массопередачи, особенно в гетерогенных процессах; д) активности катализатора в каталитических процессах.

2. Аппараты должны обладать достаточной механической прочностью, изготовляться из материалов, стойких к действию реакционных сред и внешним воздействиям, а также не оказывающих влияния на реакционные среды.

3. Конструкция реактора должна предусматривать удобство обслуживания, монтажа и ремонта, а также надежное управление процессом.

4. Материалы для изготовления аппаратов должны быть доступными и дешевыми, а технология изготовления максимально простой.

Основной задачей технолога является создание реакционного аппарата, отвечающего первому требованию, однако при этом должны приниматься во внимание остальные требования, которые реализуются специалистами в области конструирования, монтажа и управления работой оборудования.

КЛАССИФИКАЦИЯ РЕАКТОРОВ ПРОИЗВОДСТВ ООС И СК

В производствах ООС и СК применяются самые разнообразные реакторы; поэтому необходимо их четко классифицировать. В последние годы в научной литературе предложено много вариантов классификации реакционной аппаратуры. Во многих случаях эти предложения связаны с конкретными задачами, например, моделирования и оптимизации химических производств *.

Основной характеристикой, определяющей как конструкцию, так и особенности расчета реакторов, является фазовое состояние перерабатываемых материалов. В соответствии с этим признаком реакторы подразделяются на следующие группы:

1) для проведения гомогенных газовых реакций;

2) для проведения гомогенных реакций в жидкой фазе;

3) для проведения реакций в газовой фазе над твердыми катализаторами;

4) для проведения реакций в газовой фазе над жидкими катализаторами;

5) для переработки жидкостей и эмульсий над жидкими и твердыми катализаторами;

---

* *Корсаков-Богатков С. М.* Химические реакторы как объекты математического моделирования. М., «Химия», 1967, с. 44.

6) для проведения реакций между газами и жидкостями над твердыми катализаторами.

Наиболее важными и распространенными в промышленности ООС и СК являются реакторы, относящиеся к 3 и 4 группам.

В промышленности СК широко применяются реакторы, относящиеся к группам 2 и 5. Эти реакторы будут подробно рассмотрены в гл. IV.

С точки зрения математического описания и общности расчетов все многообразие химических реакторов удобно, по предложению Плановского, разделить на три типа:

1) периодического действия полного смешения;
2) непрерывного действия полного смешения;
3) непрерывного действия полного вытеснения.

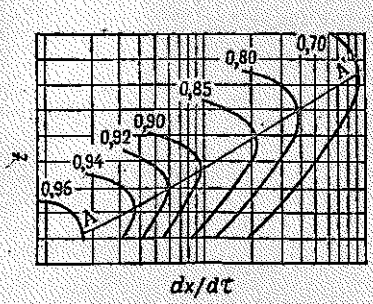
Эта классификация будет использована при рассмотрении основных методов расчета реакторов.

ФАКТОРЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА ТЕЧЕНИЕ РЕАКЦИЙ

Реактор любого назначения и любой конструкции должен обеспечивать протекание в нем основной реакции с максимальной скоростью и наибольшим в заданных условиях выходом. Этого можно достичь при некоторых определенных оптимальных значениях следующих основных параметров: температуры, состава исходной смеси, давления, времени контакта и характеристик катализатора.

Наиболее просты закономерности для гомогенных реакций. Однако в промышленности гораздо чаще осуществляют реакции, в которых участвуют две фазы или более. К таким реакциям, в частности, относятся реакции в присутствии твердых катализаторов. Для них существенна не только скорость протекания химического превращения, но и скорость переноса реагирующих веществ между фазами. Суммарная скорость обычно определяется одной из этих скоростей. Соответственно говорят о кинетической и диффузионной областях протекания реакций. Промежуточные области имеют место значительно реже. Это обстоятельство надо обязательно учитывать при анализе влияния отдельных факторов на течение процесса и его результаты.

Температура. Большинство реакционных процессов сопровождается выделением или поглощением тепла. Поэтому для поддержания в реакторе требуемого теплового режима необходимо соответственно отводить или подводить тепло извне. Теплообмен может осуществляться с помощью теплоносителя или хладоагента через стенку, ограничивающую реакционный объем, или потоком реагирующего вещества (или катализатора). Соответственно эти способы получили формальное название изотермического и адиабатического процессов. Ни тот, ни другой способ теплообмена не обеспечивает оптимального температурного режима, хотя, исходя из удобства конструктивного оформления, реакторы, использующие оба эти принципа, применяются очень широко.



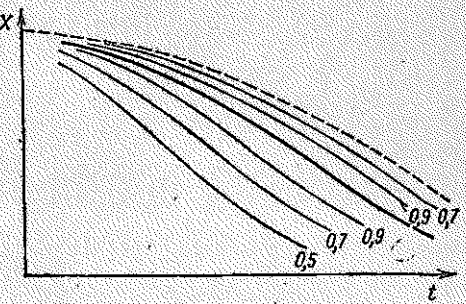


Рис. III. 1. Зависимость скорости экзотермической обратимой реакции $dx/d\tau$ от температуры t при различной конверсии x.

Линия AA' соединяет точки, отвечающие максимальным скоростям реакции при различной конверсии.

Рис. III. 2. Диаграмма $x - t$ для экзотермической обратимой реакции:
—— оптимальные температуры; — — — равновесные конверсии

Как правило, для наилучшего использования катализатора реакцию следует проводить, изменяя температуру по мере увеличения конверсии. Это можно показать на примере обратимых экзотермических реакций, не сопровождающихся побочными процессами. Подробный анализ этих реакций сделан Боресковым *.

На рис. III. 1 изображена зависимость скорости реакции от температуры при различной конверсии. Подобные графики могут быть построены на основании экспериментальных данных, представленных в форме кривых $x - \tau$ (где τ — время контакта). Для этого к экспериментальным кривым, соответствующим различным температурам, проводят касательные в точках, отвечающих одному и тому же значению x. Величины тангенсов углов наклона этих касательных, равные значениям скоростей реакций, откладывают против соответствующих температур: температура, отвечающая максимальному значению скорости реакции на полученной кривой, и является оптимальной при данной конверсии.

Наличие максимума на кривых может быть объяснено следующим. При низких температурах, когда можно пренебречь обратным процессом, скорость реакции с повышением температуры будет увеличиваться. Однако равновесная конверсия для экзотермических реакций с повышением температуры снижается. Поэтому при какой-то достаточно высокой температуре скорость реакции может стать равной нулю. Значит, при какой-то более низкой температуре она должна проходить через максимум.

С повышением температуры при данной конверсии (что соответствует движению в сторону возрастающих температур параллельно оси абсцисс) скорость реакции вначале увеличивается, достигает максимума в точке пересечения с кривой оптимальных температур, затем уменьшается до нуля (при температуре, отвечающей равновесному выходу).

* *Борсков Г. К.* Катализ в производстве серной кислоты. М., Госхимиздат, 1954. 348 с.

Как видно из рис. III. 1, единой оптимальной температуры для всего процесса не существует, а каждому значению конверсии соответствует своя оптимальная температура. В начале процесса следует поддерживать высокую температуру, а затем постепенно понижать ее по мере увеличения x.

Кривую оптимальных температур удобно изображать в координатах $x - t$ (рис. III. 2). На диаграмме нанесена также равновесная кривая (скорость реакции равна нулю) и построены (на основании данных рис. III. 1) кривые, которые соответствуют скоростям реакции, составляющим определенную долю (например, 0,9 или 0,8) максимально возможной скорости реакции при данной конверсии.

Диаграммы $x - t$ помимо расчетных целей полезны для оценки работы реакторов. Нанося на них рабочие температуры и конверсию, можно сразу установить, в какую сторону и насколько отклоняется температурный режим от оптимального.

Для обратимых экзотермических реакций, сопровождающихся побочными процессами, определение оптимальных температур более сложно. То же относится и к обратимым эндотермическим реакциям. В последнем случае с ростом температуры возрастает не только скорость реакции, но и равновесная конверсия.

Из этого следует, что при проведении обратимых эндотермических реакций необходимо стремиться к максимально допустимым температурам. Однако при высоких температурах возрастает роль побочных реакций, с которыми и следует считаться при выборе оптимального режима.

Для вычисления оптимальной температуры $T_{опт}$ экзотермических реакций Киперман приводит следующее аналитическое выражение:

$$T_{опт} = \frac{\Delta G}{n_L R \ln \frac{\vec{E}}{\overleftarrow{E}}} \qquad \text{(III. 1)}$$

где ΔG — изменение свободной энергии Гиббса; n_L — стехиометрическое число лимитирующей стадии реакции *; $\vec{E}$, $\overleftarrow{E}$ — энергии активации прямой и обратной реакции соответственно; R — газовая постоянная.

Если уравнение (III. 1) представить в виде

$$\frac{\Delta G}{T_{опт}} = n_L R \ln \frac{\vec{E}}{\overleftarrow{E}} \qquad \text{(III. 2)}$$

то можно видеть, что при изменении состава реакционной смеси максимальная скорость реакции будет достигаться не при постоянной температуре, а при постоянном отношении $\Delta G/T_{опт}$.

* Величина n_L показывает число повторений лимитирующей стадии процесса, необходимое для осуществления реакции при принятом написании уравнения последней.

Все приведенные выше рассуждения относятся к кинетической области протекания процесса. Если же имеется заметное влияние диффузионных факторов, то скорость реакции будет снижаться. Боресков и Слинько показали, что она может быть определена из выражения:

$$\int_{(c_j)_{eq}}^{c_j} \left[\frac{\vec{E}}{\overleftarrow{E}} K\vec{f}(c_j, c'_j) - \overleftarrow{f}(c_j, c'_j) \right] dc_j = 0 \qquad \text{(III. 3)}$$

где K — константа равновесия реакции; $\vec{f}$ и $\overleftarrow{f}$ — символы, обозначающие функции от концентраций компонентов реакций c_j, c'_j, выражаемые соответствующими кинетическими уравнениями; индекс eq означает равновесную концентрацию.

Давление. Влияние давления на течение реакций, помимо общеизвестных зависимостей, определяемых принципом Ле-Шателье и связью между давлением и константой скорости реакции (связь эта заметна при высоких давлениях), проявляется еще и в изменении скорости самого процесса, связанном с характером кинетической зависимости.

Оптимальное давление должно выбираться исходя из соображений, подобных высказанным при рассмотрении вопроса об оптимальной температуре. Дело в том, что изменение давления, приближающее к состоянию равновесия, одновременно приводит к замедлению реакции (при равновесии скорость реакции $w = 0$). Такое изменение давления выгодно лишь до тех пор, пока скорость процесса остается достаточно высокой. Наоборот, удаление от состояния равновесия, приводящее к ускорению реакции, выгодно лишь до тех пор, пока выходы остаются в приемлемых пределах.

Учитывая противоречивость влияния давления, Киперман вывел уравнение (III. 5), позволяющее определить для реакции

$$\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 \rightleftarrows \nu'_1 A'_1 + \nu'_2 A'_2 \qquad \text{(III. 4)}$$

оптимальное давление смеси $p_{опт}$ для заданной конверсии A_1:

$$\frac{y^{\nu'_1+\nu'_2}\eta'}{(1-y)^{\nu'_1+\nu'_2}\eta} p_{опт}^{\Delta\nu} = K \left(\frac{\sum n}{\sum n'} \right)^{n_L} \left(\frac{\eta}{\eta'} \right)^{n_L} \qquad \text{(III. 5)}$$

где y — мольная доля превратившегося вещества A_1; ν_1, ν_2, ν'_1, ν'_2 — стехиометрические коэффициенты исходных веществ и продуктов реакции; K — константа равновесия реакции; $\sum n$ и $\sum n'$ — суммы показателей степеней при парциальных давлениях в кинетическом уравнении для прямой и обратной реакции соответственно; n_L — стехиометрическое число лимитирующей стадии реакции; η, η' — постоянные величины, вычисляемые по специальным формулам *;

$$\Delta\nu = \sum \nu'_i - \sum \nu_i$$

---

* Подробнее см. *Киперман С. Л.* Введение в кинетику гетерогенных каталитических реакций. М., «Наука», 1964, с. 442.

Проиллюстрируем применение этого уравнения на примере реакции дегидрирования парафиновых углеводородов

$$AH_2 \underset{\overleftarrow{k}}{\overset{\overrightarrow{k}}{\rightleftharpoons}} A + H_2 \qquad \text{(III. 6)}$$

(A — олефин), которая описывается кинетическим уравнением:

$$w = \overrightarrow{k} p_{AH_2} - \overleftarrow{k} p_A p_{H_2}, \qquad \text{(III. 7)}$$

где $\overrightarrow{k}$, $\overleftarrow{k}$ — константы скорости прямой и обратной реакций.

В этом случае $\sum n = 1$; $\sum n' = 2$; $\Delta\nu = 1$; $\sum n / \sum n' = \frac{1}{2}$; $\eta = \eta'$.

При $n_L = 1$ из уравнения (III. 5) следует:

$$\frac{y^2}{1-y} p_{опт} = \frac{1}{2} K \qquad \text{(III. 8)}$$

Для реакции дегидрирования циклогексана $K = 10^{-3}$ кгс/см^2 при 200 °С.

Если задаться составом смеси, отвечающим $y = 0{,}1$, то

$$p_{опт} = \frac{1-y}{2y^2} K = \frac{1-0{,}1}{2 \cdot 0{,}1^2} 10^{-3} = 0{,}045 \text{ кгс/см}^2$$

Нужно иметь в виду, что применение давлений, отличных от атмосферного, связано с удорожанием аппаратов и усложнением ведения процессов. Поэтому окончательный выбор оптимального давления необходимо делать с учетом этих факторов.

Время контакта. Проблема оптимального времени контакта связана с количеством применяемого катализатора и с обеспечением оптимальной избирательности (селективности) процесса. Вопрос определения количества катализатора будет рассмотрен отдельно в разделе, посвященном расчету реакторов. Условие избирательности процесса может быть выражено неравенством $w_{осн} \gg w_{поб}$, где $w_{осн}$ и $w_{поб}$ — скорости основного и побочного процессов.

Если основной и побочный процессы описываются различными кинетическими зависимостями, то, варьируя время контакта τ, можно достичь наивыгоднейшего соотношения между ними. Это легко видеть из анализа следующего уравнения, выведенного при предположении, что основная и побочная реакции протекают соответственно по уравнениям n-го и m-го порядков вдали от равновесия:

$$\frac{C_{осн}}{C_{поб}} = \frac{k}{k'} \tau^{\frac{n-m}{(1-n)(1-m)}} \qquad \text{(III. 9)}$$

где $C_{осн}$ и $C_{поб}$ — концентрации продуктов основной и побочной реакций; k и k' — константы скоростей основной и побочной реакций.

Очевидно, что если $n > m$, то при увеличении τ избирательность будет повышаться, при $n < m$ — понижаться.

Время контакта должно поддерживаться на оптимальном уровне в течение всего процесса.

Состав смеси. Для реакций, в которых принимают участие два или более реагирующих вещества, существенным является вопрос об оптимальном соотношении последних в исходной смеси. При этом нужно различать два случая: когда реакция протекает вблизи равновесия и вдали от него.

Нетрудно показать, что при протекании реакции вблизи равновесия оптимальным является стехиометрический состав смеси. Например, для газофазной реакции

$$\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 = \nu_1' A_1' \qquad \text{(III. 10)}$$

отношение парциальных давлений реагирующих веществ должно быть равно отношению их стехиометрических коэффициентов ν:

$$p_{A_1} : p_{A_2} = \nu_1 : \nu_2 \qquad \text{(III. 11)}$$

Как было показано ранее, в большинстве случаев практически целесообразно проводить процесс вдали от состояния равновесия, т. е. когда оптимальный состав исходной смеси может уже не отвечать стехиометрическому. Он отвечает соотношению исходных веществ, равному отношению показателей степеней, с которыми они входят в кинетическое уравнение:

$$p_{A_1} : p_{A_2} = n_1 : n_2 \qquad \text{(III. 12)}$$

где n_1, n_2 — показатели степеней при парциальных давлениях в кинетическом уравнении.

Таким образом, вдали от равновесия оптимальный состав исходной смеси зависит от характера кинетического уравнения. Для иллюстрации можно привести пример реакции синтеза NH_3, которая протекает вдали от равновесия с максимальным выходом при соотношении исходных веществ $p_{H_2} : p_{N_2} = 1{,}5$ или ~ 1 (в зависимости от других условий процесса), но не при стехиометрическом соотношении $p_{H_2} : p_{N_2} = 3$.

Выведены уравнения, позволяющие рассчитать оптимальный состав исходной смеси для промежуточных случаев — в области между равновесием и большим удалением от него *.

Оптимальный состав смеси может быть найден также графически. Боресков рекомендует для этого строить графики производительности катализатора в зависимости от исходного состава при разных значениях конверсии.

Интенсивность массопередачи. Зависит от многих параметров, и оптимизация ее составляет предмет специальных расчетов. Этот вопрос будет рассматриваться в дальнейшем применительно к реакторам различных типов.

Катализаторы. Важнейшими характеристиками катализатора (в частности, твердого) являются: размер гранул (зерен) и пор,

---

* *Киперман С. Л.* Введение в кинетику гетерогенных каталитических реакций. М., «Наука», 1964. 608 с.

а также такие специальные характеристики, как адсорбционные и кинетические, кристаллическая структура.

Вопросы оптимизации последних характеристик и размеров пор катализатора обычно не возникают перед инженером-проектировщиком или эксплуатационником и являются предметом исследований специалистов. Таким образом, следует остановиться лишь на вопросе о влиянии размера гранул катализатора на течение реакции и ее результаты. Это влияние проявляется различным образом в зависимости от области протекания процесса.

В кинетической области размер зерен не влияет на скорость реакции. Однако от него зависят такие важные показатели, как гидравлическое сопротивление слоя катализатора, поле скоростей в сечении контактного аппарата (трубок) и условия теплообмена в слое катализатора.

Гидравлическое сопротивление слоя катализатора

$$\Delta h \sim d_з^{-i} \qquad \text{(III. 13)}$$

где $d_з$ — диаметр зерна катализатора; $i = 1{,}2 - 1{,}3$ (по данным Борескова).

Отрицательное влияние уменьшения размеров зерен может быть снижено увеличением доли свободного объема катализатора. Это достигается применением гранул, имеющих форму колец, цилиндров с внутренним каналом и т. п.

При малых соотношениях диаметров трубки и зерен $d_{тр}/d_з$ скорость потока у стенок трубки значительно отличается от скорости в центре сечения слоя. Уменьшение же размеров частиц (т. е. увеличение $d_{тр}/d_з$) приводит к ухудшению условий теплопередачи. Это следует из уравнения, выведенного Боресковым и Слинько для определения перепада температур ΔT между центром и периферией сечения слоя катализатора:

$$\Delta T = \frac{wqd_{тр}^2}{16\lambda^*} \qquad \text{(III. 14)}$$

где q — тепловой эффект; w — скорость реакции; λ^* — эффективная теплопроводность слоя катализатора, уменьшающаяся с уменьшением $d_з$.

Те же исследователи нашли, что оптимальными, с точки зрения перепада температур, при более или менее удовлетворительном распределении скоростей являются следующие пределы:

$$6 < \frac{d_{тр}}{d_з} < 12 \qquad \text{(III. 15)}$$

Если процесс протекает в диффузионной или переходной области, скорость реакции увеличивается с уменьшением $d_з$, что компенсирует в известной мере увеличение гидравлического сопротивления слоя и ухудшение условий теплообмена. Разумеется, выбор размера зерен должен обеспечивать наиболее благоприятные суммарные показатели процесса.

РЕАКТОРЫ ДЛЯ ПРОВЕДЕНИЯ РЕАКЦИЙ В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ НАД ТВЕРДЫМИ КАТАЛИЗАТОРАМИ

Обеспечение хорошего контакта между фазами в реакторах для газофазных каталитических процессов не является главным, так как катализаторы обычно обладают огромной поверхностью, а сопротивление внешней диффузии в газовой фазе чаще всего невелико. Таким образом, хороший контакт между газом и катализатором достигается без особого труда при обычных скоростях газовых потоков в реакционных аппаратах. Правда, на поверхности катализатора возникают значительные диффузионные сопротивления, которые необходимо учитывать, но это относится уже к области расчета реакционных объемов, о чем будет сказано дальше. Следует, однако, иметь в виду, что во многих аппаратах подвод газа к их рабочему сечению осуществляется через относительно небольшие входные отверстия. Если не принять соответствующих мер, это может привести к значительной неравномерности поля скоростей в объеме, заполненном катализатором. Результатом будет неравномерность работы отдельных участков реакционной зоны и, как следствие, выход из оптимального режима, нарушение теплообмена, снижение производительности и общее ухудшение показателей процесса. Для предотвращения этих нежелательных явлений необходимо обеспечить равномерное распределение потока газа по рабочему сечению аппарата, что может быть достигнуто двумя основными способами:

1) созданием дополнительного сопротивления, рассредоточенного по сечению рабочей камеры аппарата; такое сопротивление может быть выполнено в виде плоских решеток, кольцевых или хордовых насадок, слоев сыпучего или кускового материала и т. п.;

2) с помощью направляющих устройств (лопатки или пластинки в местах поворота потока, распределительные сетки в коротких диффузорах и т. п.).

Могут применяться и комбинированные газораспределительные устройства, состоящие из решеток и направляющих лопаток.

Равномерное распределение потока по сечению аппарата существенно не только для реакторов рассматриваемого типа, но и для других реакторов, а также теплообменной, абсорбционной, адсорбционной, экстракционной и другой аппаратуры.

Главной характеристикой рассматриваемых реакционных аппаратов, по которой они могут быть классифицированы, является способ осуществления теплообмена в реакционной зоне. По этому признаку реакторы для газофазных каталитических реакций могут быть разделены на две группы: 1) с теплообменом через стенку; 2) реакторы, в которых теплообмен осуществляется при непосредственном контакте с катализатором или при смешении с потоком теплоносителя. Обычно они называются а д и а б а т и ч е с к и м и.

Независимо от способа осуществления теплообмена, реакторы различаются по состоянию катализатора, который может располагаться неподвижным слоем или находиться в движении.

Реакторы с неподвижным слоем катализатора

Реакторы с теплообменом через стенку

Наиболее простым аппаратом с теплообменом через стенку является реторта — заполненный катализатором сосуд с большим соотношением между высотой и гидравлическим радиусом поперечного сечения. Реторту или группу реторт помещают в среду теплоносителя (топочный газ, расплавленные соли и т. п.) или снабжают электрообогревом. Характерным аппаратом является ретортная печь Грум-Гржимайло, применяющаяся для получения бутадиена из спирта по способу С. В. Лебедева.

Эти аппараты до сих пор широко эксплуатируются в промышленности и несмотря на отсутствие перспектив развития заслуживают рассмотрения. Ретортные печи объединяют общим обогревом группу реторт — от 16 до 32 — и могут различаться деталями конструкции. Для примера рассмотрим 24-ретортную печь (рис. III. 3). Она представляет собой муфель с двойными стенками, в котором радиально размещены реторты.

Узкий кольцевой промежуток между стенками является топкой *4* печи, снабженной четырьмя или восемью (расположенными в два яруса) горелками, в которых сжигается газ или мазут. Пары спирта, подогретые до температуры контактирования в специальном перегревателе, поступают в коллектор *1* и из него распределяются по всем ретортам *2* печи. Контактные газы, образующиеся в результате разложения спирта в ретортах, собираются в верхнем коллекторе контактных газов *3*.

Форма поперечного сечения реторты может быть различной: круглая, прямоугольная, овальная. При равной площади сечения наименее выгодна круглая форма, так как при этом оказывается, что распределение температур по сечению реторты очень неравномерное, температура в центре сильно отличается от температуры стенок. Смирнов показал, что температурное поле в сечении реторты зависит от гидравлического радиуса. Наименьшим гидравлическим радиусом обладает сильно вытянутый прямоугольник. Именно такая форма сечения реторт принята в промышленной практике. Аппараты ретортного типа очень громоздки и являются технически несовершенными.

Основным типом реакторов с теплообменом через стенку являются трубчатые реакторы, представляющие собой различного вида теплообменники, в трубках или межтрубном пространстве которых расположен катализатор. Реакторы с катализатором в трубках принято называть просто трубными (трубчатыми), с катализатором в межтрубном пространстве — кожухотрубными.

В обоих случаях гидравлический радиус сечения реакционной зоны очень невелик, что обусловливает хорошую теплопередачу. Однако равномерного распределения температур в реакционном

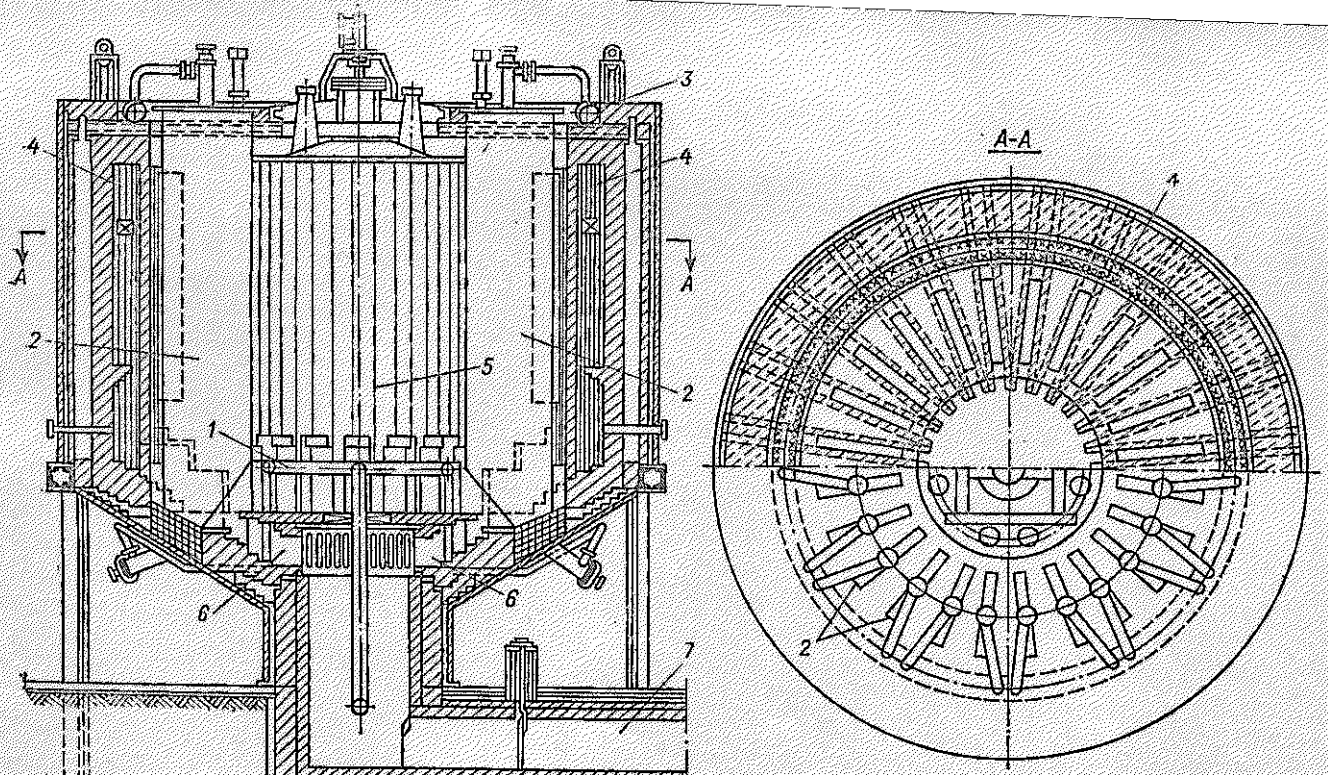


Рис. III.3. Разрез 24-ретортной печи для получения бутадиена из спирта:

1 — распределительный коллектор паров спирта; *2* — реторты; *3* — коллектор контактного газа; *4* — кольцевая топка; *5* — газовая камера; *6* — каналы, отводящие дымовые газы в боров; *7* — боров.

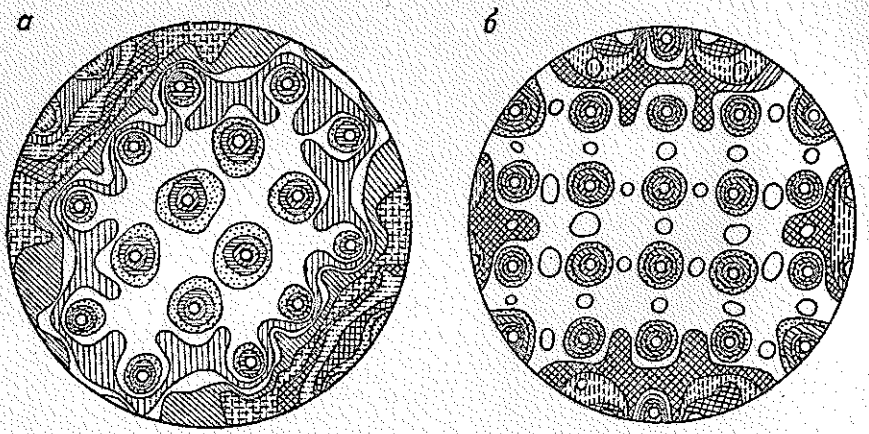


Рис. III. 4. Поля температур в цилиндрическом аппарате с внутренними охлаждаемыми трубками:
а—16 трубок; *б*—22 трубки.
Различной штриховкой обозначены области равных температур.

объеме достичь все же невозможно, так как отдельные трубки практически оказываются в различных условиях.

Поле температур тем равномернее, чем больше трубок содержит аппарат (рис. III. 4). Очевидно, чем выше тепловой эффект процесса, тем больше должно быть число трубок в аппарате, независимо от необходимой поверхности теплообмена.

Трубные реакторы (рис. III. 5 и III. 6) пригодны для проведения как эндотермических, так и экзотермических процессов. К первым относятся дегидрирование углеводородов (бутана, бутиленов, этилбензола и т. д.), дегидратация и дегидрирование спиртов и другие реакции, ко вторым — окисление различных органических соединений, гидрогалогенирование, например, ацетилена и т. д. В зависимости от характера процесса трубные реакторы допускают применение разнообразных теплоносителей и хладоагентов.

Принципиально оба реактора не отличаются друг от друга. Катализатор расположен в трубках, где поддерживается с помощью специальной решетки и сетки. Пары сырья поступают сверху, а реакционные газы выходят снизу. Это направление потоков позволяет избежать уноса катализатора с реакционными газами и тем самым сократить его потери и предотвратить засорение системы катализаторной пылью. В обоих аппаратах теплоноситель движется в межтрубном пространстве. Различие же заключается в том, что в аппарате, изображенном на рис. III. 5, межтрубное пространство ограничено металлическим кожухом, а в аппарате, показанном на рис. III. 6, трубки монтируются в корпусе из огнеупорного кирпича. Как та, так и другая конструкции имеют свои преимущества и недостатки. Аппараты с металлическим кожухом

компактны и обеспечивают легкость перегрузки катализатора. Они особенно удобны в тех случаях, когда в качестве теплоносителей применяются жидкости или пары различных веществ. Однако если температура теплоносителя очень высока, эти аппараты нужно делать из жаропрочной стали. Кроме того, необходимо снабжать кожух компенсаторами; межтрубное пространство, по которому движется теплоноситель, недоступно для чистки. В таких случаях предпочтительно использовать аппараты с корпусом из огнеупорного кирпича. Например, дегидратация спиртов, в частности изобутилового, осуществляется при температуре ~350 °С с использованием в качестве теплоносителя паров высококипящих веществ. Понятно, что для проведения этого процесса следует применять реактор с металлическим кожухом. Дегидрирование этилбензола протекает при температуре ~600 °С, а температура теплоносителя должна быть еще выше. В качестве теплоносителя здесь целесообразно пользоваться топочными газами. Применение аппарата с корпусом из огнеупорного кирпича позволяет получить топочные газы непосредственным сжиганием топлива в самом аппарате и тем самым лучше использовать их тепло. Одновременно сокращается расход металла (в частности, жаростойких сталей). Неудобства, связанные с перегрузкой катализатора, в данном случае несущественны, так как катализатор дегидрирования этилбензола способен служить без замены длительный срок — год и более.

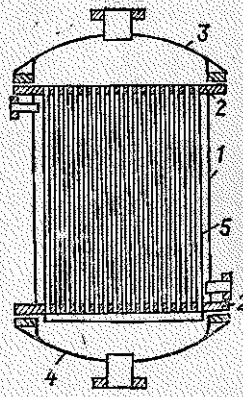


Рис. III.5. Трубный реактор с металлическим кожухом для дегидратации спиртов: *1* — кожух; *2* — трубные решетки; *3* — верхняя крышка; *4* — нижняя крышка; *5* — трубка.

Трубные реакторы могут применяться и для проведения экзотермических процессов. Тогда через межтрубное пространство пропускается хладоагент.

Высокоэффективным, с экономической точки зрения, является применение внутреннего теплообмена для отвода тепла экзотермической реакции. Под внутренним теплообменом подразумевается использование в качестве хладоагента сырья, поступающего на реакцию. При этом сам он нагревается до температуры реакции. Схемы трубных реакторов с внутренним теплообменом приведены на рис. III.7.

Реактор, показанный на рис. III.7, *а*, конструктивно отличается от обычных трубных реакторов с металлическим кожухом тем, что нижняя трубная решетка *6* не прилегает к стенкам кожуха *5*, вследствие чего межтрубное пространство сообщается с трубным. Свежее сырье движется противотоком к газу, идущему по трубкам *4*, и нагревается за счет тепла реакции, охлаждая при этом реакционную зону. Нагревшись до температуры реакции, сырье поступает в трубки *4*, заполненные катализатором.

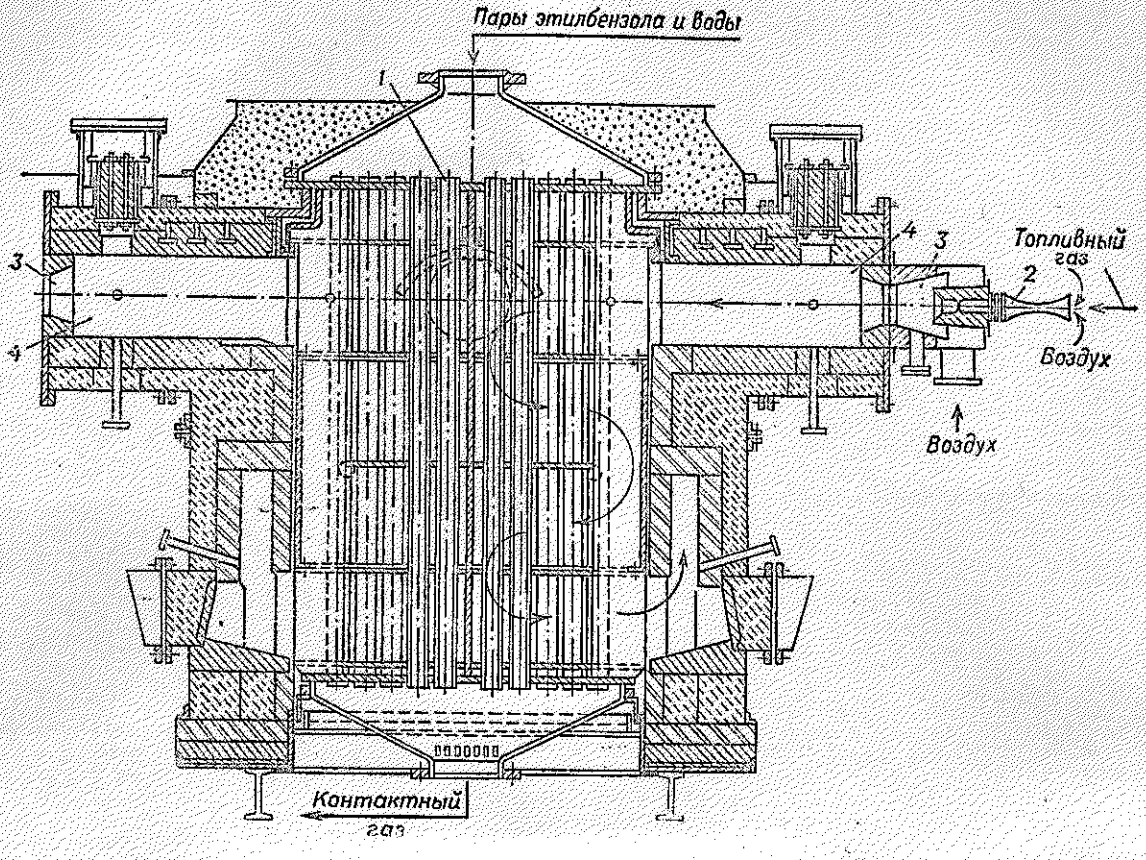
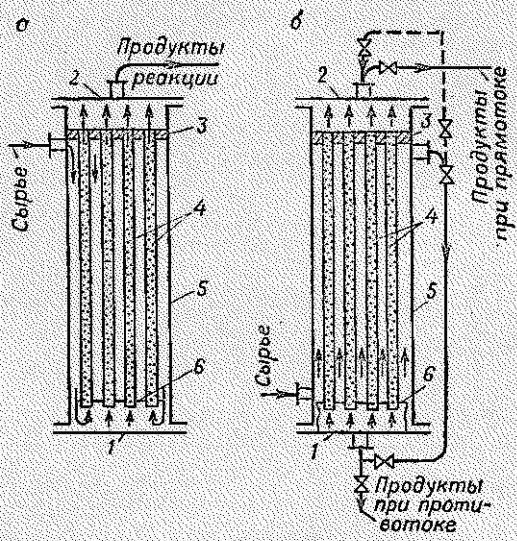


Рис. III.6. Трубный реактор с корпусом из огнеупорного кирпича для дегидрирования этилбензола: *1*—трубки; *2*—форсунка (газовая горелка); *3*—смесительное устройство; *4*—топка.



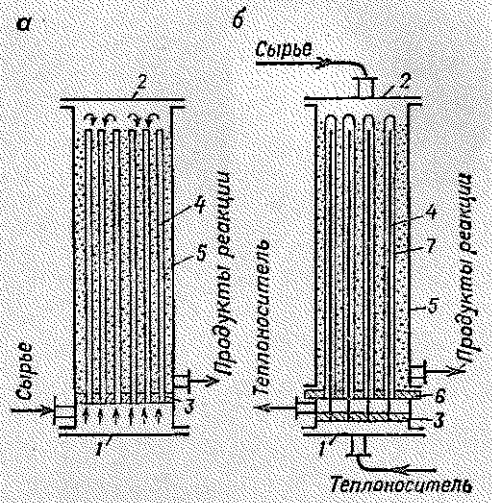


Рис. III.7. Трубные реакторы с внутренним теплообменом при противотоке (*а*) и прямотоке или противотоке (*б*):

1—нижняя крышка; *2*—верхняя крышка; *3*—верхняя трубная решетка; *4*—трубки; *5*—кожух; *6*—нижняя трубная решетка.

Рис. III.8. Кожухотрубные реакторы для проведения экзотермических (*а*) и эндотермических (*б*) процессов:

1—нижняя крышка; *2*—верхняя крышка; *3*—нижняя трубная решетка; *4*—трубки; *5*—кожух; *6*—верхняя трубная решетка; *7*—глухие трубки.

Реактор, изображенный на рис. III. 7, *б*, оборудован специальной коммуникацией, позволяющей направлять поток свежего сырья сначала через межтрубное, а потом через трубное пространство (по желанию: прямотоком или противотоком) и, таким образом, осуществлять внутренний теплообмен. Дополнительная коммуникация усложняет аппарат и увеличивает потери тепла. Однако она дает возможность использовать для внутреннего теплообмена обычные трубные реакторы.

Чем больше диаметр трубок, тем меньше удельная поверхность теплообмена в трубных аппаратах (приходящаяся на 1 м³ реакционного объема). Для ее увеличения иногда применяют установку внутри труб стержней или вторых теплообменных трубок меньшего диаметра. В этих случаях катализатор засыпается в кольцевые пространства труб.

Кожухотрубные реакторы применяются чаще всего в тех случаях, когда возможно и желательно осуществление внутреннего топлообмена (рис. III. 8, *а*). Свежее сырье поступает в камеру, образованную нижней крышкой *1* аппарата и трубной решеткой *3*, проходит по трубкам *4*, где нагревается, охлаждая одновременно реакционную зону, и далее поступает в межтрубное пространство, заполненное катализатором. Продукты выводятся из нижней части реакционной зоны.

В кожухотрубный реактор для проведения эндотермических процессов (рис. III. 8, *б*) свежее сырье поступает сверху, проходит слой катализатора, расположенного между глухими трубками *7* и кожухом *5* реактора. Продукты (реакционные газы) выводятся из нижней части аппарата. Теплоноситель поступает в пространство между нижней трубной решеткой *3* и нижней крышкой *1* реактора, затем идет по трубкам *4* и попадает в кольцевые пространства, образованные этими трубками и глухими трубками. Двигаясь по кольцевому пространству, теплоноситель обогревает реакционную зону, после чего выходит в камеру, образованную трубными решетками *3* и *6*, и далее выводится из аппарата.

Интересным вариантом кожухотрубного реактора является аппарат для проведения процессов, при которых циклы реакции и регенерации быстро чередуются. Реактор (рис. III. 9) разделен по высоте на пять камер нижней *1*, главной *11*, катализаторной *10* и верхней *5* трубными решетками. В нижнюю камеру, образованную днищем *12* и нижней трубной решеткой, поступает теплоноситель, которым обычно служит расплавленная соль. Теплоноситель протекает по трубкам *8*, обогревая катализаторное пространство в период эндотермической реакции или охлаждая его в период регенерации (экзотермический процесс), и далее поступает в камеру, образованную нижней и главной трубными решетками, откуда выводится. Пары сырья (или воздух в период регенерации) поступают в пространство между главной и катализаторной трубными решетками, идут по трубкам *9*, причем сначала проходят по внутренним трубкам, открытым сверху, и попадают в кольцевое пространство между ними и наружными глухими трубками. Послед-

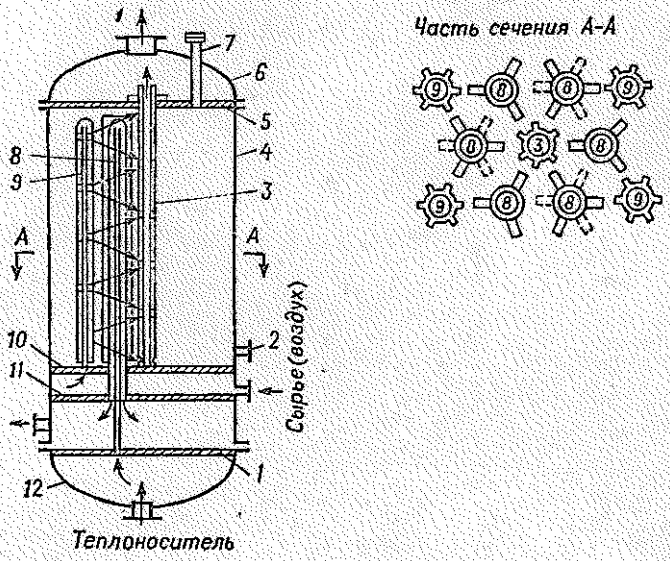


Рис. III.9. Кожухотрубный реактор для проведения чередующихся экзотермических и эндотермических процессов:

1—нижняя трубная решетка; *2*—штуцер для выгрузки катализатора; *3*—собирательные трубки; *4*—кожух; *5*—верхняя трубная решетка; *6*—крышка; *7*—труба для загрузки катализатора; *8*—трубки для теплоносителя; *9*—распределительные трубки; *10*—катализаторная трубная решетка; *11*—главная трубная решетка; *12*—днище.

ние имеют ряд отверстий, через которые пары сырья попадают в катализаторную зону, равномерно распределяясь по высоте слоя катализатора. Продукты реакции (или реакционные газы) собираются трубками *3*, заглушенными снизу и открытыми сверху. Эти трубки ввальцованы в верхнюю трубную решетку и имеют по высоте ряд отверстий, что обеспечивает равномерный отвод газов из катализаторной зоны. Трубки для теплоносителя снабжены ребрами, увеличивающими поверхность теплообмена.

Кожухотрубные реакторы имеют существенное преимущество перед трубными в отношении обеспечения более строгого теплового режима, так как в них достигаются более благоприятные условия теплообмена и большие теплопередающие поверхности. Однако они имеют и недостатки, заключающиеся в трудностях при перегрузке катализатора и происходящих при этом деформациях трубок. Кожухотрубные реакторы сложны в изготовлении.

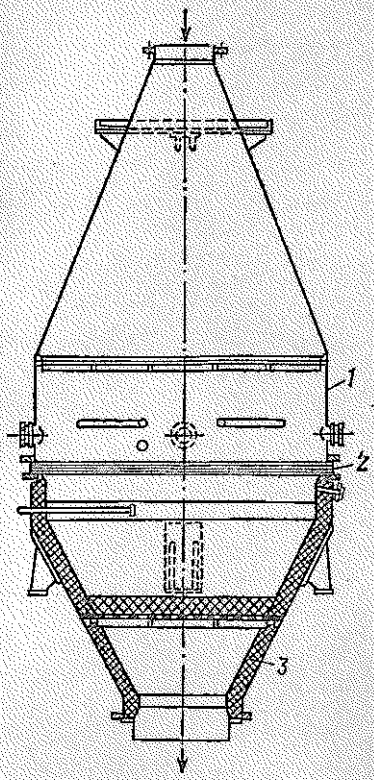
Все трубчатые реакторы обеспечивают хороший теплообмен, что обусловлено высоким отношением поверхности теплоотдачи к объему катализатора. Возможность достижения значительных линейных скоростей потоков газа в трубках обусловливает эффективную тепло- и массопередачу. Поэтому эти аппараты пригодны для проведения таких сильноэкзотермических процессов, как реакции каталитического окисления (например, получение окиси

этилена окислением этилена). К принципиальным недостаткам трубчатых реакторов относится трудность поддержания оптимального температурного режима по длине трубки.

Адиабатические реакторы

При адиабатическом режиме отсутствует теплообмен с окружающей средой. Выделение или поглощение в результате реакции тепла приводит к соответствующему изменению температуры реакционной смеси и, следовательно, отклонению ее от оптимальной. Поэтому применение истинных адиабатических реакторов ограничено процессами, протекающими с небольшими тепловыми эффектами. Гораздо чаще для компенсации потерь или отвода избытка тепла применяют различные теплоносители или хладоагенты, смешиваемые с потоком реагирующего вещества (избыток реагирующего вещества с иной температурой, чем у основного потока, инертный разбавитель — газ и т. п.) или являющиеся предварительно нагретыми или охлажденными твердыми телами, непосредственно контактирующими с реакционной смесью (катализатор, насадка из инертных материалов, гранулированный движущийся теплоноситель). Хотя в таких аппаратах имеет место теплообмен при непосредственном контакте с теплоносителем или хладоагентом, их принято называть формально адиабатическими. Эти аппараты выгодно отличаются простотой конструкции от реакторов с теплообменом через стенку. Они обычно являются емкостными: цилиндрическими, коническими или шаровыми, в которых слой катализатора расположен на решетке. Если процесс осуществляется при атмосферном давлении, то аппарат может быть выложен из кирпича; аппараты, работающие под давлением, изготовляются из стали. Условия теплообмена в реакторах рассматриваемого типа очень благоприятны, так как имеет место непосредственный контакт газа с катализатором, на поверхности которого протекает реакция, сопровождающаяся выделением или поглощением тепла. Источником тепла в случае эндотермических процессов может служить либо сам газ, либо катализатор, а в случае экзотермических процессов хладоагентом может быть только реагирующая газовая смесь.

Применение таких реакторов предполагает неравномерность распределения температур по высоте реакционной зоны. При эндотермических процессах температура в слое катализатора вблизи входа газа будет всегда выше, чем вблизи выхода газа: он будет охлаждаться по мере прохождения через слой катализатора и протекания реакции. При экзотермических процессах, наоборот, газ будет выходить с более высокой температурой, чем входить. В связи с этим применение подобных реакторов ограничено процессами с небольшим тепловым эффектом, со значительным тепловым эффектом, но с малой конверсией и процессами, не очень чувствительными к колебаниям температуры. К процессам, избирательность которых мало зависит от температуры, относятся некоторые



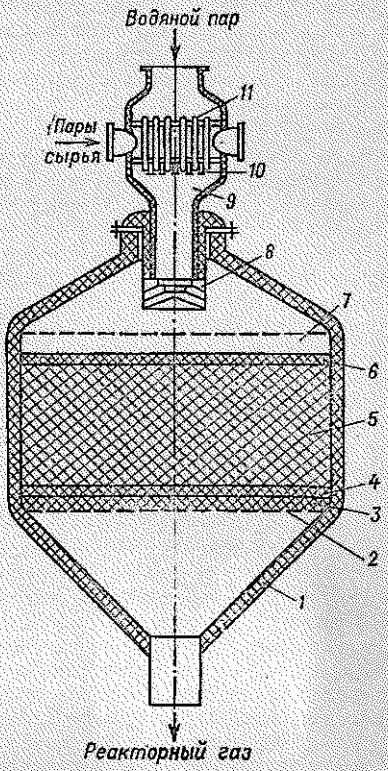


Рис. III. 10. Реактор окислительного аммонолиза метана:
1 — корпус; *2* — катализаторные сетки; *3* — футеровка.

Рис. III. 11. Адиабатический реактор для дегидрирования алкилбензолов:
1 — корпус; *2* — решетка; *3, 4, 6* — слои насадки; *5* — катализатор; *7* — решетка; *8* — распределительное устройство; *9* — смеситель; *10* — сопла; *11* — трубки.

экзотермические реакции, протекающие во внешнедиффузионной области, например окисление метанола в формальдегид. В таких процессах на поверхности зерен катализатора автоматически устанавливается температура адиабатического разогрева, и, естественно, применение адиабатических реакторов в данном случае единственно возможно.

Слой катализатора в адиабатическом реакторе может быть различной высоты, в зависимости от кинетических и гидродинамических параметров процесса. Самый тонкий слой — сетка, как это имеет место при окислительном аммонолизе метана в производстве синильной кислоты (рис. III. 10).

Реакторы с предварительным перегревом (или недогревом) поступающей в реактор смеси. Они представляют собой довольно распространенный тип контактных аппаратов и применяются для

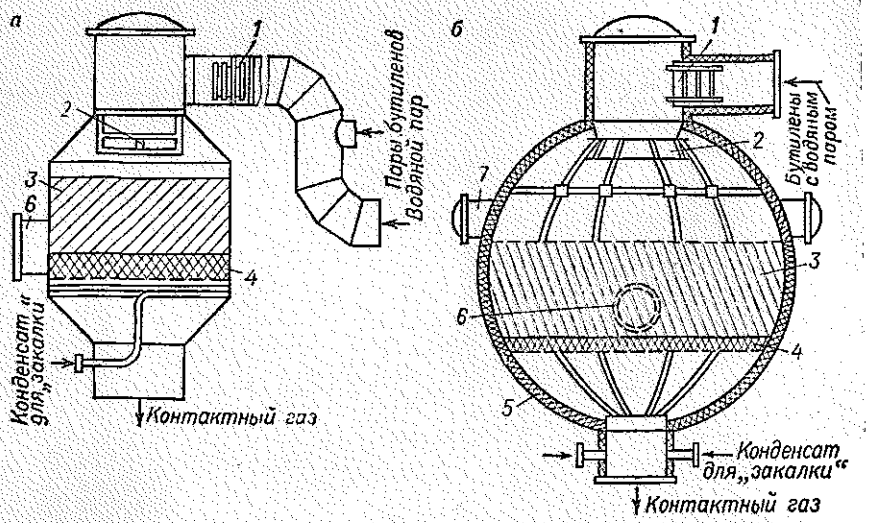


Рис. III. 12. Реакторы дегидрирования нормальных бутиленов:
1—устройство для смешения водяного пара и бутиленов; *2*—распределитель газового потока; *3*—слой катализатора; *4*—слой насадочных колец; *5*—теплоизоляция; *6*—люк для выгрузки катализатора; *7*—люк для загрузки катализатора.

осуществления многих важных процессов промышленности ООС и СК: дегидрирования алкилбензолов, дегидратации спиртов, гидратации олефинов, эфиров и т. п. Вполне очевидно, что они могут быть использованы для проведения как экзотермических, так и эндотермических процессов. В первом случае смесь, поступающая в реактор, должна иметь температуру ниже оптимальной. При прохождении смеси через слой катализатора происходит нагревание, и реакционные газы покидают аппарат с температурой выше оптимальной. Во втором случае сырье перед подачей в реактор перегревается выше оптимальной температуры, в реакторе газы охлаждаются и покидают его с пониженной температурой.

На рис. III. 11 показан адиабатический реактор, применяемый в СССР для дегидрирования этилбензола и изопропилбензола в стирол и α-метилстирол соответственно. Устройство этого реактора не нуждается в пояснениях. Дегидрирование этилбензола протекает при температуре ~600 °С, идет с поглощением тепла в присутствии разбавителя — водяного пара. Однако нагрев паров этилбензола допустим лишь до температуры значительно более низкой, чем температура реакции. Поэтому пары этилбензола нагреваются после смешения с небольшим количеством водяного пара до 520 °С, а основная масса разбавителя перегревается до 710 °С. Оба потока смешиваются при входе в реактор в специальном смесительном устройстве *9*, в результате чего получается смесь паров с температурой 630 °С. Следует лишь отметить особую важность для аппаратов такого типа, диаметр которых достигает 4,2 м, хорошего

смешения и распределения газовых потоков, поступающих в зону катализатора. В смесительном устройстве барабанного типа *9* происходит эффективное смешение водяного пара, перегретого до 700 °С и поступающего в трубки *11* с парами этилбензола, подаваемого в межтрубное пространство смесителя и далее через сопла *10* в смесительную камеру. Далее смесь равномерно распределяется по сечению аппарата с помощью тарельчатого смесителя *8*. Благодаря применению описанной системы перепад температур в подкатализаторной зоне по горизонтальному сечению реактора не превышает 5—7 °С. Рассмотренный вопрос имеет общее значение для адиабатических реакторов большого сечения, все шире используемых в промышленности. Реакционные газы покидают аппарат с температурой ~570 °С. Таким образом, процесс протекает с отклонениями от оптимальной температуры ±30 °С.

Реакторы принципиально такого же типа (рис. III. 12) применяются для эндотермической реакции дегидрирования бутиленов в бутадиен (реактор на рис. III. 12, *а* показан без тепловой изоляции). На изготовление шарообразного реактора (рис. III. 12, *б*) при одинаковом реакционном объеме требуется меньше металла, чем для цилиндрического. Процесс протекает с отклонениями от оптимальной температуры до ±25 °С Поступающая в реактор смесь имеет температуру 630 °С. Реакционный газ выходит с температурой 580—590 °С.

Большое значение имеет объем свободного пространства над катализатором, поскольку в этой зоне температура выше оптимальной и протекают реакции крекинга. Поэтому целесообразно эту зону уменьшать. Такое уменьшение надкатализаторной зоны в реакторе (рис. III. 12, *б*) с 50 до 19 м³ позволило снизить термическое разложение бутиленов в 3 раза.

Для реакций, требующих применения повышенных давлений, используют толстостенные аппараты. Такие реакторы применяются, в частности, для гидратации этилена в производстве синтетического этилового спирта (рис. III. 13). Гидратация олефинов идет со сравнительно небольшим положительным тепловым эффектом. Поэтому достаточно на несколько градусов недогреть смесь олефина и водяного пара, что-

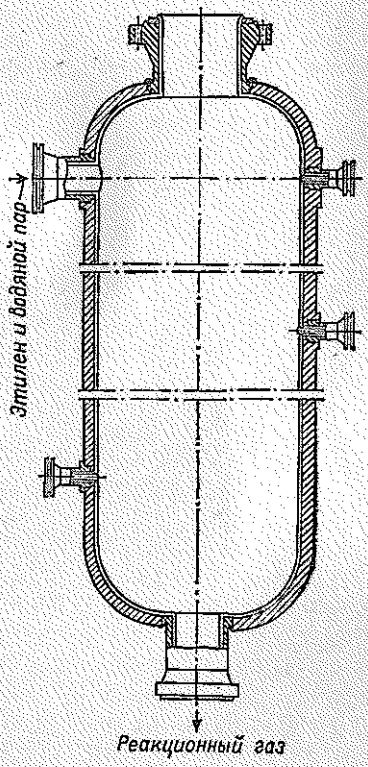


Рис. III. 13. Реактор для прямой гидратации этилена.

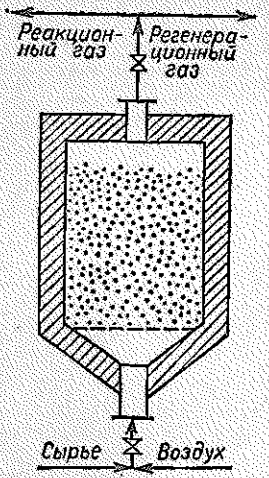


Рис. III. 14. Схема печи с перегревом катализатора для получения бутадиена из этилового спирта.

бы реакция шла при температуре близкой к оптимальной. Если принять во внимание небольшие тепловые потери реактора в окружающую среду, то можно считать, что процесс практически адиабатический и температура отходящих реакционных газов незначительно отличается от оптимальной температуры реакции. Реактор изнутри футерован медью.

Главными преимуществами рассмотренных реакторов являются простота, дешевизна и равномерное распределение температур по сечению реактора. Очень существенный недостаток — неизбежное колебание температуры по высоте реакционной зоны. Другим недостатком является некоторое выравнивание концентраций вследствие эффекта обратного перемешивания. Это ограничивает применение таких аппаратов.

Реакторы с предварительным перегревом катализатора или насадки. Применяются только для проведения эндотермических процессов. Принцип их действия заключается в том, что катализатор или насадка в процессе регенерации нагреваются до температуры, несколько превышающей температуру реакции, за счет тепла сгорания углерода, отложившегося на их поверхности. Через слой перегретого катализатора пропускаются пары сырья. Реакция идет за счет тепла, накопленного катализатором. При этом он охлаждается, и в процессе синтеза на поверхности катализатора образуется кокс. Когда температура катализатора упадет значительно ниже оптимальной, проводят регенерацию, и катализатор перегревается.

Впервые этот принцип был предложен в Советском Союзе еще в 30-х годах для оформления процесса получения бутадиена из этилового спирта по способу С. В. Лебедева.

Контактная печь, работающая с перегревом катализатора (рис. III. 14), представляет собой кирпичную камеру, заполненную катализатором, в которую подаются пары спирта, перегретые до температуры реакции. Когда катализатор охлаждается ниже допустимой температуры, к питанию примешивают воздух. Спирт сгорает, причем катализатор нагревается и одновременно регенерируется. Затем подачу воздуха прекращают и продолжают разложение спирта на бутадиен. Этот аппарат не нашел практического применения, так как непроизводительный расход спирта слишком велик. Однако сам принцип оказался весьма плодотворным. Он получил использование в адиабатических реакторах Гудри для дегидрирования бутана и широко применяется в аппаратах с движущимся катализатором, о чем будет сказано в дальнейшем.

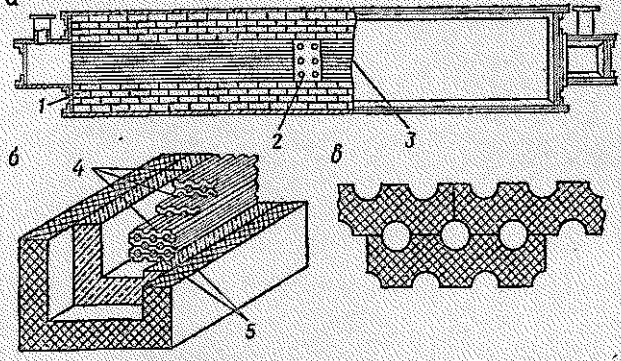


Рис. III. 15. Регенеративный реактор для термического пиролиза углеводородов (печь Вульфа):

а—разрез печи; *б*—деталь кладки регенератора; *в*—сечение огнеупорных плиток. *1, 3*—регенеративные секции с насадкой; *2*—топочная камера; *4*—огнеупорные плитки; *5*—каналы диаметром 6 мм.

По такой схеме работают аппараты регенеративного типа для пиролиза углеводородов на ацетилен (например, в так называемом Вульф-процессе). В этих реакторах разогревается за счет сгорания углистых отложений (и частично сжигания углеводородов) насадка из огнеупорного материала, на которой и осуществляется затем пиролиз (рис. III. 15).

Важным условием, обеспечивающим эффективность работы реакторов с предварительным перегревом катализатора или насадки, является сбалансирование теплоты реакции и теплоты, выделяющейся при сгорании углеотложений.

Изучение этого вопроса на примере дегидрирования бутан-бутиленовых смесей показало, что важное значение имеет время контакта реагирующих веществ с катализатором или, что то же самое, объемная скорость. С изменением ее требующиеся для реакции и выделяющиеся при сгорании кокса количества тепла изменяются по разным законам (рис. III. 16). Оптимальной будет объемная скорость, при которой оба эффекта равны.

Секционированные реакторы. Если требуемый по условиям процесса слой катализатора в реакторе велик и перепад температуры по длине слоя превышает допустимые пределы, реактор секционируют, делая в нем полки, на которых тонким слоем укладывают катализатор, а между полками устанавливают выносные или встроенные теплообменные устройства. Примером такого аппарата является секционированный реактор разложения диметилдиоксана, применяемый

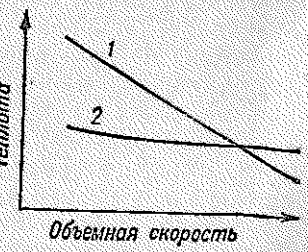
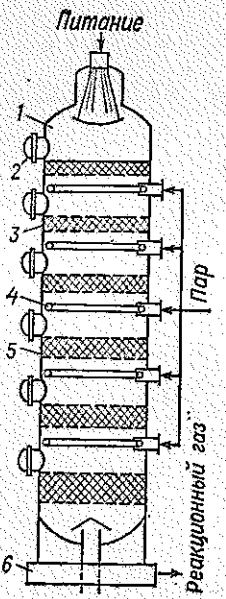


Рис. III. 16. Влияние объемной скорости на тепловые эффекты контактирования (*1*) и регенерации (*2*).



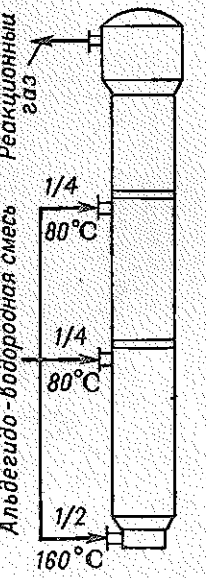


Рис. III. 17. Секционированный реактор для разложения диметилдиоксана: *1*—корпус; *2*—люк; *3*—катализатор; *4*—парораспределитель; *5*—решетка; *6*—коллектор.

Рис. III. 18. Схема реактора для гидрирования уксусного альдегида.

в производстве изопрена из изобутилена и формальдегида (рис. III. 17). Вместо межсекционных теплообменников он снабжен устройствами (парораспределителями) для ввода острого водяного пара. Это необходимо не только для обеспечения теплового режима, но и по условиям ведения реакции.

Такого же эффекта можно достигнуть введением между слоями катализатора дополнительных количеств холодного или горячего сырья.

Первый из этих приемов был реализован, например, в реакторах для гидрирования уксусного альдегида (рис. III. 18). Для того чтобы по всей высоте слоя катализатора поддержать температуру, близкую к оптимальной, в нижнюю часть реактора подают лишь половину альдегидо-водородной смеси, нагретой до температуры несколько меньше оптимальной. Остальное количество сырья, имеющее температуру значительно ниже рабочей, разделяется на два равных потока, которые вводятся в реактор в двух различных по его высоте точках. Таким образом, избыточное тепло отводится из реакционной зоны за счет нагрева холодных потоков сырья. Необходимо учитывать, что такая промежуточная «подпитка» влияет на кинетику процесса не только вследствие изменения температуры реакционной смеси, но и вследствие изменения концентрации реагентов.

Подобные реакторы применяются и для проведения других процессов, как при нормальном, так и при повышенном давлениях. Например, в 10-полочном реакторе парофазной гидратации ацетилена в уксусный альдегид для отвода тепла реакции и поддержания заданной температуры слоя катализатора в пространство между полками впрыскивается вода. Колпачковые тарелки служат для предотвращения попадания капель не успевшей испариться воды на расположенный ниже слой катализатора.

Следует отметить большую гибкость описанной системы регулирования температуры, обусловленную возможностью изменения как соотношений, так и температур потоков, вводимых в различные точки реактора.

Сравнение различных типов реакторов может базироваться на двух основных критериях — технологическом и экономическом. Реакторы с теплообменом через стенку обладают тем преимуществом, что обеспечивают более равномерную температуру во всем слое катализатора. Такие реакторы целесообразно применять для процессов, чувствительных к колебаниям температуры. Вместе с тем использование аппаратов этого типа очень затруднено в случае агрессивности реакционной среды по отношению к материалу аппарата. Необходимость осуществления теплообмена не допускает использования антикоррозионных защитных покрытий. Поэтому для изготовления таких реакторов приходится применять дорогостоящие специальные стали или цветные металлы. Этих трудностей нет, разумеется, в аппаратах, где теплообмен происходит при непосредственном контакте газов с катализатором.

При оценке экономичности реакторов следует учитывать расход металла на единицу полезного объема аппарата. Для оценки реакторов с теплообменом через стенку имеет значение также расход металла на единицу поверхности теплообмена.

Подробные расчеты затрат металла на изготовление реакционных аппаратов различных типов проведены Орочко, который пришел к выводу, что для реакторов без теплообменных устройств удельный расход металла значительно ниже, чем для трубных. При этом наиболее экономичные показатели свойственны реакционным колоннам сравнительно большого диаметра с предельно возможными их высотами.

Для реакторов с теплообменом через стенку характерно увеличение удельного расхода металла с возрастанием удельной поверхности теплообмена. Сравнение трубных и кожухотрубных реакторов показывает, что в первом случае затраты металла на единицу полезного объема аппарата несколько выше. Это связано с тем, что коэффициент использования полезного объема трубного реактора меньше. Зато их удельная поверхность теплообмена больше, чем у кожухотрубных. Расчеты расхода металла, в частности легированных сталей, необходимо проводить в каждом конкретном случае.

Для реакторов с неподвижным слоем катализатора характерны некоторые общие недостатки. Это, прежде всего, периодичность

работы: после более или менее продолжительного реакционного цикла обязательно проводится регенерация катализатора, а следовательно, останавливается процесс. Если срок службы катализатора без регенерации велик (несколько месяцев, год), то упомянутый недостаток не имеет существенного значения. Однако весьма часто катализатор может работать без регенерации всего несколько часов и даже минут. Таким образом, для обеспечения непрерывной работы установки необходимо применение батареи из нескольких, по крайней мере трех, реакторов. Управление батареей реакторов довольно сложно, особенно если циклы работы очень короткие. В этом случае управление процессом возможно только с помощью автоматически действующих приспособлений, что сильно усложняет и удорожает оборудование.

Наконец, крупным недостатком установок с неподвижным катализатором является неравномерность условий процесса, которая заключается как в неудовлетворительном распределении температур и потоков по сечению и высоте реакционной зоны, так и в некоторых различиях условий в каждом реакционном цикле. Все это приводит к нестандартности получаемых продуктов и снижению эффективности работы установки.

Перечисленные недостатки особенно сказываются при крупных масштабах производства и проведении процессов, требующих точного соблюдения режима. Этих недостатков в значительной степени лишены установки с подвижным катализатором.

Реакторы с движущимся слоем катализатора

Основным принципом работы реакторов с движущимся катализатором является непрерывное перемещение последнего в зоне реакции при постоянном реакционном объеме. Это означает, что катализатор непрерывно поступает в реактор и также непрерывно и с такой же скоростью выходит из реактора. Аналогично осуществляются регенерация, подогрев или охлаждение катализатора. Таким образом, установки с движущимся катализатором являются установками непрерывного действия.

Для эндотермических некаталитических процессов (таких, как термокрекинг, пиролиз и т. п.) вместо катализатора можно применять инертный материал — теплоноситель, который перегревается в специальном аппарате, а затем поступает в реактор, где отдает свое тепло реагирующей смеси. По конструкции и принципу действия реакторы с движущимся теплоносителем не отличаются от рассматриваемых реакторов, поэтому нет необходимости в их специальном описании.

Все реакторы с движущимся катализатором относятся к группе реакторов с теплообменом при непосредственном контакте с катализатором, обычно предварительно нагретым, а иногда и охлажденным.

Известны случаи, когда такие аппараты снабжены внутренними теплообменными устройствами, обеспечивающими дополни-

тельный теплообмен. Примером может служить многополочный аппарат с кипящим (псевдоожиженным) слоем катализатора (см. рис. III. 25). Однако такой аппарат по сути дела представляет собой ряд последовательно соединенных реакторов (совмещенных в одном корпусе) с межступенчатым теплообменом. В отдельных же ступенях теплообмен осуществляется по принципу непосредственного контакта.

Реакторы с движущимся катализатором существенно различаются по конструкции и закономерностям процессов в зависимости от размеров частиц применяемого катализатора. Последний может использоваться в виде зерен размером 3—5 мм или в виде пыли с размером частиц 0,01—0,1 мм. В первом случае говорят о гранулированном катализаторе, во втором — о пылевидном.

Размер частиц катализатора в реакторе и регенераторе определяет способ перемещения катализатора в аппаратах и между ними. Гранулированный катализатор перемещают в плотном слое, пылевидный — в виде псевдоожиженной газопылевой системы. Разумеется, эти различия весьма существенно сказываются на конструкции аппаратов и каталитической установки в целом.

Реакторы с движущимся гранулированным слоем катализатора. В этих реакторах катализатор в виде шариков или зерен размером 3—5 мм непрерывно перемещается в аппаратах сверху вниз под действием силы тяжести.

Впервые аппарат подобного типа был предложен в 1933 г. в СССР Грум-Гржимайло для контактного разложения этилового спирта на бутадиен. Реактор (рис. III. 19) состоял из двух камер — реакционной *1* и регенерационной *2*. Катализатор, нагретый до температуры реакции, поступал сверху в реакционную камеру, где навстречу ему двигались пары спирта. Науглероженный катализатор пересыпался в регенерационную камеру, где продувался воздухом и за счет теплоты сгорания угля разогревался. Из регенерационной камеры он передавался в реакционную. Такой аппарат был построен, однако пустить его из-за ряда технических трудностей так и не удалось. В дальнейшем этот принцип был использован нефтеперерабатывающей промышленностью главным образом для проведения процессов каталитического крекинга, а затем и в промышленности ООС и СК для проведения разнообразных реакций.

В современных установках с движущимся гранулированным катализатором применяются два отдельных аппарата — реактор и регенератор, в каждом из которых осуществляется непрерывное перемещение частиц катализатора сверху вниз. Конструкции реакторов и регенераторов в общем мало отличаются друг от друга.

Реактор системы Термофор (показан на рис. III. 20) представляет собой полую колонну, заполненную катализатором, который непрерывно поступает сверху и выводится снизу. Противотоком или прямотоком к катализатору поступает парообразное сырье,

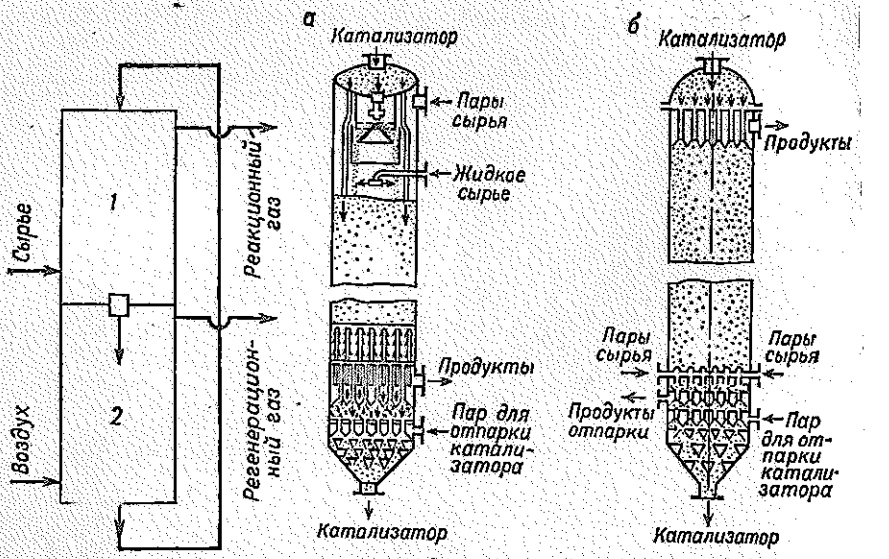


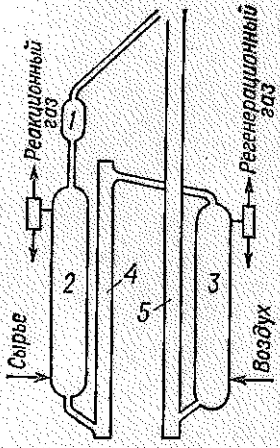
Рис. III. 19. Схема аппарата Грум-Гржимайло с движущимся катализатором: *1*—реакционная камера; *2*—регенерационная камера.

Рис. III. 20. Прямоточный (*а*) и противоточный (*б*) реакторы с движущимся катализатором (система Термофор).

а реакционные газы выводятся соответственно сверху или снизу. Для эффективной работы реактора необходимо обеспечить равномерное перемещение катализатора сверху вниз, максимально возможное равномерное распределение потоков катализатора и паров сырья по сечению реактора и равномерный отвод продуктов реакции.

Существует несколько систем регуляторов, обеспечивающих такое перемещение катализатора в реакторе: с вибрационными и перфорированными тарелками, с наклонными трубами. Наиболее распространенный регулятор состоит из системы перфорированных тарелок (см. рис. III. 20) (3—4 штуки), расположенных одна над другой таким образом, что отверстия верхней не совпадают с отверстиями тарелки, расположенной ниже, причем чем ниже тарелка, тем меньше в ней отверстий. Катализатор, пересыпаясь по тарелкам, собирается в один узкий поток и выводится из аппарата. Требуемая скорость перемещения катализатора достигается с помощью специальных регуляторов скорости потока твердой фазы: вибрационных тарелок или шиберов.

Равномерное распределение паров сырья, поступающего снизу в реактор, и равномерный отвод реакционных газов из любой точки реактора обеспечиваются с помощью специальных распределительных тарелок с ввальцованными в них короткими патрубками (см. рис. III. 20). Катализатор движется по патрубкам, а между ними остается свободное пространство, в которое подводится



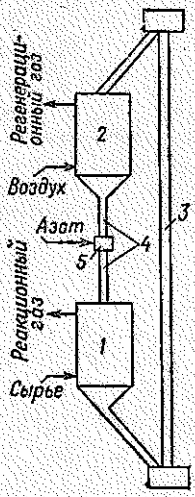


Рис. III. 21. Схема установки с движущимся гранулированным катализатором (горизонтальное взаимное расположение реактора и регенератора):
1 — засыпная воронка; *2* — реактор; *3* — регенератор; *4, 5* — транспортер.

Рис. III. 22. Схема установки с движущимся гранулированным катализатором (вертикальное взаимное расположение реактора и регенератора):
1 — реактор; *2* — регенератор; *3* — транспортер; *4* — трубы, заполненные катализатором; *5* — азотный затвор.

или из которого отводится газ. При подаче сырья сверху, особенно если оно жидкое, используют форсунки-распылители (см. рис. III. 20, *а*).

Установка состоит из двух аппаратов — реактора и регенератора, связанных между собой в единую систему. При этом возникает ряд вопросов, заслуживающих рассмотрения и касающихся взаимного расположения аппаратов, предотвращения прорыва газов из одного аппарата в другой и способа перемещения катализатора вне их.

Реактор и регенератор могут быть расположены по высоте либо на одном уровне, либо на разных. Горизонтальное взаимное расположение аппаратов (рис. III. 21) применяется в процессах крекинга нефтепродуктов (системы Термофор). В этом случае необходимы два транспортера *4* и *5* для перемещения катализатора из реактора *2* в регенератор *3* и наоборот. Даже при таком взаимном расположении аппаратов общая высота установки достигает 80—100 м.

При вертикальном взаимном расположении аппаратов (рис. III. 22) регенератор обычно помещается над реактором, так как необходимо, чтобы нагретый в процессе регенерации катализатор охлаждался возможно меньше на пути в реактор. Что касается науглероженного катализатора, то каков будет его путь до регенератора — не имеет особого значения. Преимущество такого

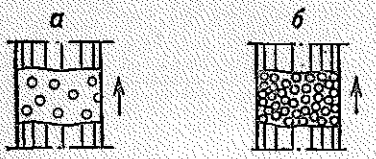


Рис. III. 23. Принцип транспорта катализатора:
а—обычный пневмотранспорт; *б*—транспорт в плотном слое.

расположения аппаратов в том, что установка получается компактной и требуется только один транспортер. Эти установки применяются в производствах ООС и СК для каталитического дегидрирования и пиролиза на движущемся теплоносителе. Недостатком их является большая высота, что при крупных масштабах производства может оказаться лимитирующим фактором.

В последние годы создана система, в которой регенератор совмещен с устройством для транспортирования катализатора, что делает установку весьма простой, компактной и экономичной.

Предотвращение прорыва газов из одного аппарата в другой, а также в систему транспортирования катализатора обеспечивается созданием затворов из самого катализатора. Для этого все коммуникации выполняют в виде длинных труб, гидравлическое сопротивление слоя катализатора в которых превышает перепад давлений между аппаратами. Особенно нежелательно и даже опасно проникновение реакционных газов в регенератор и регенерационных газов в реактор. Поэтому на трубопроводе, связывающем эти аппараты, устанавливается азотный затвор (см., например, рис. III. 22). Он представляет собой камеру, в которой создается давление азота, превышающее на 20—30 мм рт. ст. давление в аппаратах. Незначительное проникновение азота в реактор и регенератор практически не сказывается на ходе процесса и составе реакционных смесей.

Перемещение катализатора снизу вверх может осуществляться тремя принципиально различными способами: механическим, пневматическим и в плотном слое (гиперфлоу).

Наиболее распространенный механический способ — подъем ковшовым элеватором. Однако при захвате катализатора ковшами наблюдается его сильное дробление. Поэтому было предложено пользоваться скиповыми подъемниками, в которых катализатор периодически поднимается наверх крупными партиями. Механические подъемники должны работать в условиях высоких температур, а это приводит к быстрому износу деталей и частым поломкам.

В пневматических подъемниках твердый материал захватывается потоком газа (рис. III. 23, *а*), движущимся по трубопроводу со скоростью, превышающей скорость

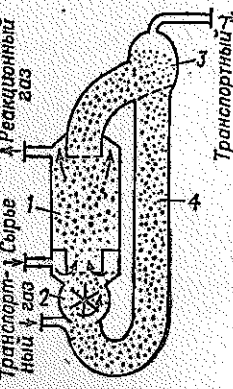


Рис. III. 24. Установка с транспортом катализатора в плотном слое:
1—реактор; *2*—питатель; *3*—сепаратор; *4*—транспортный стояк.

витания частиц катализатора. Поднятый наверх катализатор отделяется от газа в специальных сепараторах, газ же циркулирует в системе пневмотранспорта с помощью специальной газодувки. Перепад давлений в линии подъема обычно составляет 0,07—0,14 кгс/см^2.

Сравнительно недавно разработан способ подъема твердой фазы в плотном слое, при котором каждая частица катализатора оказывает давление на другие, окружающие ее частицы, что способствует перемещению. Если при пневматическом подъеме частицы диспергированы и взвешены в потоке газа, то при подъеме в плотном слое они движутся сплошной массой (рис. III. 23, *б*). При этом необходимо небольшое количество газа, но при значительном перепаде давлений.

На рис. III. 24 приведена схема подъема в плотном слое на установке Гиперформинг. Катализатор ссыпается из реактора *1* в транспортный стояк *4*, в котором создается давление транспортного газа. Под этим давлением катализатор сплошной массой поднимается по стояку в сепаратор *3*, где газ отделяется, а твердая фаза поступает в реактор. Вследствие небольшой скорости подъема катализатор успевает полностью регенерироваться в стояке, и, таким образом, отпадает необходимость в специальном регенераторе.

Способ подъема в плотном слое отличается компактностью оборудования, меньшими капитальными затратами по сравнению с другими системами транспорта. Кроме того, ввиду малой скорости движения катализатора истирание его невелико (табл. III. 1).

Реакторы с псевдоожиженным слоем катализатора. В этих аппаратах катализатор применяется в виде частиц размером от

Таблица III. 1

Сравнительная характеристика систем подъема твердой фазы

Показатели	Ковшовый элеватор	Пневматический подъемник	Транспортирование в плотном слое
Скорость твердой фазы, м/с	0,1—0,8	5—12	Малая
Перепад давлений	Нет	Небольшой	Высокий
Количество транспортного газа	Нет	Большое	Малое
Работа при высокой температуре	Плохая	Хорошая	Хорошая
Работа при высоком давлении	Удовлетворительная	Удовлетворительная	Хорошая
Производительность подъемника по твердой фазе, кг/с	150 (максимально)	120 (при d стояка 685 мм)	270 (при d стояка 300 мм)
Капиталовложения	Большие	Небольшие	Небольшие

3—6 до 0,01—0,1 мм (пылевидный). При определенном гидродинамическом режиме частицы переходят во взвешенное состояние, образуя с газом систему (ее принято называть псевдоожиженной), которая способна перемещаться подобно жидкости, т. е. перетекать по трубам, проходить через запорные приспособления, решетки и колена без разрушения.

Это свойство псевдоожиженных систем открывает совершенно новые возможности для транспортирования катализатора в системах реактор — регенератор. Здесь не требуется специальных устройств. Нужно лишь сообщить такую скорость потоку газа (воздуха, паров сырья) и ввести в него определенное количество катализатора, чтобы образовалась псевдоожиженная система, которая и будет перемещаться по трубопроводу любой конфигурации в реактор или регенератор.

Применение пылевидного (высокодисперсного) катализатора существенным образом отражается на протекании химических превращений. В частности, устраняется внутреннедиффузионное торможение, что обеспечивает эффективное использование внутренней поверхности частиц катализатора.

Большинство промышленных катализаторов представляет собой пористые зерна с развитой внутренней поверхностью, в тысячи и даже десятки тысяч раз превышающей наружную. Например, катализатор для крекинга имеет поверхность 450 м²/г (при объеме пор 0,345 м³/г и радиусе 15—100 Å), никелевый катализатор для гидрирования — 230 м²/г (при объеме пор 0,31 м³/г и радиусе 15—200 Å).

Степень использования внутренней поверхности (определяемая как отношение действительной скорости реакции к величине

Таблица III. 2

Степень использования внутренней поверхности катализатора

Процесс	Диаметр зерна, мм	Условия процесса		η, %	Диаметр зерна, для которого η> 90%, мм
		температура, °С	конверсия *		
Синтез аммиака	5	500 (300 кгс/см²)	0,15	45	1,5
			0,18	50	1,7
			0,21	65	2,2
			0,25	75	3,0
Окисление этилена . .	5	220	0,20	45	1,6
			0,52	90	5,0
			0,72	94	7,0
Крекинг	3	500 (1 кгс/см²)	—	78	1,9

* Бо́льшая конверсия в пределах одного процесса соответствует меньшей скорости газового потока.

скорости, достигаемой при условии равенства концентраций у всей внутренней поверхности зерна и в потоке) зависит от размера зерна и повышается с уменьшением его диаметра. В табл. III. 2 приведены некоторые данные Борескова и Слинько о степени использования η внутренней поверхности катализаторов для ряда промышленных процессов.

Уменьшение размеров частиц во многих случаях позволило бы значительно повысить интенсивность контактного процесса. Однако при работе с неподвижным слоем такое уменьшение ограничивается величиной зерна 2—3 мм. При работе с более мелкими зернами нарушается равномерное прохождение газа через слой катализатора и сильно возрастает гидравлическое сопротивление.

Применение высокодисперсного катализатора в псевдоожиженном слое позволяет устранить перегрев центральной части зерен.

При высокодисперсных катализаторах может возрасти сопротивление внешней диффузии за счет малых скоростей газового потока и реакция может перейти из внутридиффузионной области (свойственной, как правило, неподвижному слою катализатора) в область внешней диффузии, или переходную.

Особенности движения газа и частиц твердого вещества в псевдоожиженном слое приводят к эффективному перемешиванию твердой и газообразной фаз, интенсивность которого зависит от диаметра аппарата, плотности слоя, размера частиц, скорости газа и других факторов.

Коэффициент турбулентной диффузии газа D резко возрастает с увеличением диаметра аппарата d (при $d = 0{,}2$ м $D = 0{,}0167$ м²/с, при $d = 0{,}4$ $D \approx 0{,}085$). Такое перемешивание фаз в псевдоожиженном слое обусловливает высокую интенсивность процесса переноса тепла и позволяет весьма точно поддерживать равномерную температуру во всем реакционном объеме даже в случае процессов, сопровождающихся значительным тепловым эффектом.

Интенсивное перемешивание твердой и газообразной фаз создает возможность раздельного введения компонентов реакционной смеси в псевдоожиженный слой катализатора, что особенно важно, если смесь исходных компонентов взрывчата в широком интервале составов.

Высокая теплопроводность псевдоожиженного слоя позволяет снизить температуру реакционной смеси, поступающей в контактную зону.

Продольное перемешивание реакционной смеси в псевдоожиженном слое приводит, однако, к снижению скорости реакции, которое объясняется уменьшением средней движущей силы процесса за счет выравнивания по объему концентрации продуктов реакции. Поэтому при прочих равных условиях время контакта, необходимое для достижения определенной конверсии в псевдоожиженном слое, должно быть больше, чем в неподвижном слое катализатора. Это увеличение времени контакта возрастает с повышением конверсии и порядка реакции (подробнее см. на стр. 128 и сл.).

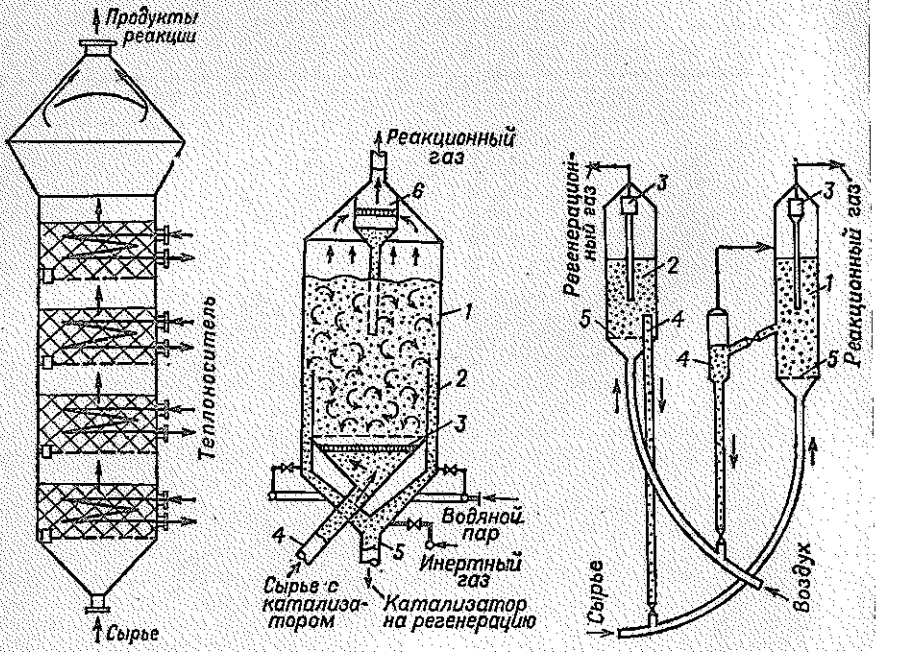


Рис III. 25. Схема четырехсекционного реактора с псевдоожиженным слоем катализатора.

Рис. III. 26. Реактор с псевдоожиженным слоем пылевидного катализатора:
1—корпус; *2*—кольцевая отпарная секция; *3*—распределительная решетка; *4*—входной трубопровод; *5*—трубопровод отработанного катализатора; *6*—циклонный сепаратор.

Рис. III. 27. Схема установки с псевдоожиженным пылевидным катализатором:
1—реактор; *2*—регенератор; *3*—циклонный сепаратор; *4*—отпарная секция (десорбер); *5*—распределительная решетка.

Продольное перемешивание приводит также к уменьшению избирательности (т. е. к снижению выхода продукта в расчете на превращенное сырье), которое может быть объяснено увеличением времени пребывания продуктов реакции в реакционном пространстве. Уменьшение избирательности особенно заметно при высоких значениях конверсии.

Снижение скорости реакции в псевдоожиженном слое возможно и вследствие проскока газового потока в виде «пузырей», в которых контакт между газовой и твердой фазами значительно менее полон, чем в основном слое катализатора.

Вредное влияние продольного перемешивания и проскока газа на интенсивность работы катализатора в псевдоожиженном слое может быть уменьшено. Наиболее радикальной мерой является осуществление процесса контактирования в нескольких последовательно расположенных слоях катализатора (рис. III. 25). В этом случае продольное перемешивание реакционной смеси происходит лишь в пределах отдельных слоев.

Из других трудностей, возникающих при работе с псевдоожиженным слоем катализатора, следует указать:

1) истирание катализатора, которое, однако, не столь существенно для пылевидного катализатора; опасность истирания выдвигает дополнительные требования к механическим свойствам катализатора;

2) унос катализатора газом; для уменьшения уноса требуется сооружение специальных устройств для отделения катализаторной пыли от газа;

3) адсорбирование катализатором, обладающим большой поверхностью, значительных количеств исходных и конечных продуктов, которые могут быть потеряны в процессе регенерации; поэтому перед регенерацией необходимо проводить десорбцию.

Конструктивно реакторы с псевдоожиженным слоем катализатора, так же как и регенераторы, существенно отличаются от всех других типов реакционных аппаратов.

В промышленности ООС и СК широко применяются реакторы с псевдоожиженным слоем пылевидного катализатора (рис. III. 26, III. 27). В нижней части цилиндрического корпуса *1* (рис. III. 26) установлена распределительная решетка *3*, через которую входит и равномерно распределяется в объеме газо-пылевая смесь. Кольцевая секция *2* предназначена для сбора отработанного катализатора и отпарки из него адсорбированных продуктов. В верхней части установлен циклонный сепаратор *6* для отделения реакционных газов от катализаторной пыли.

Реакционные газы проходят через циклонный сепаратор *6* и выводятся из аппарата, а пыль катализатора возвращается в реактор. В результате повышения концентрации пыли происходит ее оседание вблизи стенок реактора, и она собирается в кольцевой секции *2*, куда подается острый водяной пар для удаления адсорбированных катализатором

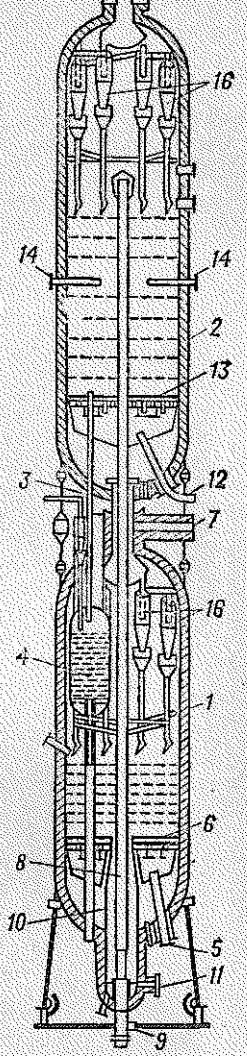


Рис. III. 28. Установка для дегидрирования бутана в бутилены в псевдоожиженном слое катализатора:

1 — реактор; *2* — регенератор; *3* — стояк; *4* — десорбер; *5* — штуцер для подачи бутановой фракции; *6* — распределительная решетка; *7* — штуцер для выхода реакционного газа; *8* — транспортная линия; *9* — штуцер для подачи сжатого воздуха; *10* — отпарная секция; *11, 14* — штуцер для подачи топливного газа; *12* — штуцер для подачи воздуха; *13* — распределительная решетка; *15* — штуцер для выхода дымовых газов; *16* — циклоны.

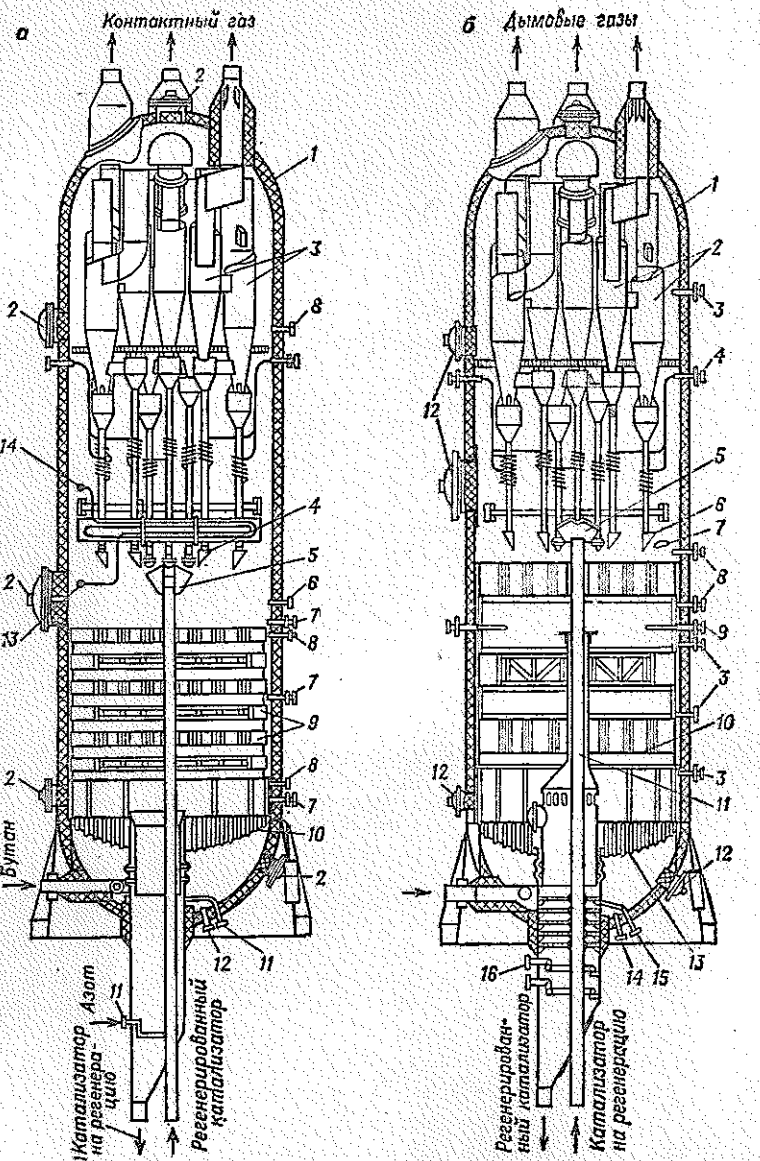


Рис. III. 29. Аппараты для дегидрирования изопентана в псевдоожиженном слое пылевидного катализатора.

а—реактор: *1*—обечайка; *2*—люк; *3*—циклоны для улавливания катализатора из контактного газа; *4*—клапаны-мигалки для ссыпания катализатора, уловленного циклонами; *5*—отражатель потока катализатора; *6*—штуцер для отбора проб; *7*—штуцер для термопары; *8*—штуцер для дифманометра; *9*—секционирующие решетки; *10*—газораспределительная решетка; *11*—штуцер для подачи азота; *12*—штуцер для опорожнения; *13*—штуцер для входа охлаждающего продукта; *14*—штуцер для выхода охлаждающего продукта.

б—регенератор: *1*—обечайка; *2*—циклоны для улавливания катализатора из регенерационного газа; *3*—штуцер для термопары; *4*—штуцер для подачи воздуха с целью продувки циклонных труб; *5*—отражатель потока катализатора; *6*—клапаны-мигалки для ссыпания катализатора, уловленного циклонами; *7*—штуцер для загрузки катализатора; *8*—штуцер для дифманометра; *9*—штуцер для подачи топливного газа; *10*—секционирующие решетки; *11*—транспортная линия катализатора; *12*—люк; *13*—газораспределительная решетка; *14*—штуцер для опорожнения; *15*—штуцер для подачи азота; *16*—штуцер для входа газа на восстановление катализатора.

исходных и конечных продуктов. Далее катализатор выводится из системы на регенерацию по трубопроводу *5*.

Регенерация осуществляется воздухом или топочными газами в регенераторах, мало отличающихся по конструкции от реакторов. В данном случае также необходима отпарка для удаления продуктов регенерации и кислорода с поверхности катализатора.

Реактор и регенератор представляют собой единую систему, связанную трубопроводами, по которым в псевдоожиженном состоянии перемещается катализатор. Для транспорта используются пары сырья (подача катализатора в реактор) и воздух или топочные газы (подача в регенератор). Гидравлические сопротивления стояков, заполненных катализатором, и транспортных трубопроводов являются надежной защитой от прорыва реакционных газов в систему регенерации, и наоборот. Все же в реакторе (см. рис. III. 26) создают небольшой подпор азота над стояком отработанного катализатора.

Дальнейшим развитием оборудования процессов с псевдоожиженным пылевидным катализатором явилось создание установок с совмещенными в одном аппарате реактором, регенератором и десорбером.

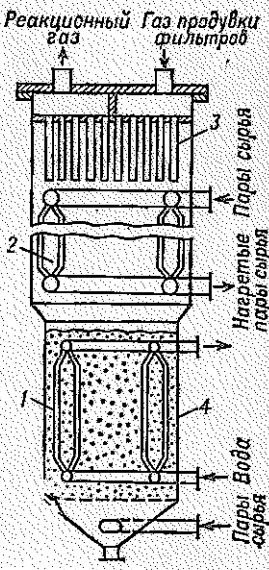


Рис. III. 30. Реактор с псевдоожиженным нециркулирующим слоем катализатора (с постоянной загрузкой катализатора):

1—водяной теплообменник; *2*—газовый теплообменник; *3*—фильтры; *4*—слой катализатора.

Наиболее совершенной является установка для дегидрирования бутана в бутилены (рис. III. 28), в которой совмещенные в одном аппарате реактор *1*, регенератор *2* и десорбер *4* снабжены горизонтальными секционными решетками. Применение 8—12 таких решеток провального типа (дырчатых или из труб) позволяет в значительной степени устранить продольное перемешивание в аппарате и повысить выходы бутиленов при дегидрировании бутана до 34—35 вместо 20—24% в реакторах без решеток.

Регенерированный катализатор из регенератора *2*, расположенного над реактором *1*, через стояк *3* и десорбер *4*, который продувается водородсодержащим топливным газом, поступает в реактор. Снизу через штуцер *5* и распределительную решетку *6* в реактор подается подогретая до температуры реакции бутановая фракция. Реакционный газ, пройдя циклоны *16*, выходит из реактора через штуцер *7*, а отработанный катализатор поступает в транспортную линию *8* и сжатым воздухом, подаваемым через штуцер *9*, транспортируется в регенератор.

Для отпарки адсорбированных продуктов реакции катализатор предварительно проходит отпарную секцию *10*, в которую через штуцер *11* подается водородсодержащий топливный газ.

В регенераторе проводится выжигание кокса из катализатора и подогрев его до необходимой температуры. Для этого через штуцер *12* в регенератор подается воздух, а через штуцер *14* — топливный газ. Дымовые газы, пройдя предварительно циклоны *16*, уходят из регенератора через штуцер *15*.

При дегидрировании изопентана в амилены реактор устанавливается рядом с регенератором (рис. III. 29). Поэтому десорбер выносят из реактора и монтируют в нижней части регенератора. В реакторе устанавливают закалочное устройство. Конструкция регенератора практически не отличается от конструкции реактора. В нем лишь отсутствует закалочное устройство.

В некоторых процессах ООС, таких, как синтезы из окиси углерода и водорода, окисление углеводородов, синтез хлорсиланов и т. п., катализатор практически не требует регенерации. Поэтому конструкция реактора может быть значительно упрощена (рис. III. 30). Эффективные сепараторы предотвращают унос каталитической пыли, и аппарат может непрерывно работать длительное время.

При эндотермических некаталитических процессах, когда в псевдоожиженном состоянии поддерживается инертный материал — теплоноситель, также предусматривается его циркуляция между реактором и теплообменником.

РЕАКТОРЫ ДЛЯ ПРОВЕДЕНИЯ РЕАКЦИЙ В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ НАД ЖИДКИМИ КАТАЛИЗАТОРАМИ

Процессы превращения газообразных веществ над жидкими катализаторами, как и процессы, в которых осуществляется взаимодействие газообразных веществ с жидкостями, содержащими растворенный катализатор, широко распространены в технологии ООС и СК. Достаточно в качестве примеров указать, что именно так осуществляется производство уксусного альдегида гидратацией ацетилена; винилацетилена димеризацией ацетилена; хлоропрена, хлористого винила и хлористого этила соответственно гидрохлорированием винилацетилена, ацетилена и этилена; дихлорэтана хлорированием этилена; этилового спирта сернокислотной гидратацией этилена; алкилбензолов — при взаимодействии бензола с олефинами; уксусной кислоты окислением уксусного альдегида; гидроперекисей алкилбензолов и многих других продуктов. Вполне очевидно, что и оборудование этих процессов является весьма важным и часто встречающимся реакционным оборудованием производств ООС и СК.

В каждом частном случае реактор имеет известные конструктивные особенности, связанные как с условиями процесса, так и со свойствами перерабатываемых материалов.

Рассмотрение конкретных конструкций выходит далеко за пределы настоящей книги. В связи с этим мы рассмотрим лишь общие принципы и возможные варианты конструирования реакторов для процессов в системе газ — жидкость. При этом следует ука-

зать, что общие требования к реакторам, изложенные во введении к настоящей главе, сохраняются в полной мере. Главное из этих требований, если не считать первого (обеспечение требуемой конверсии), — обеспечение наилучшего контакта между фазами и оптимального теплового режима процесса.

Как во всяком гетерогенном процессе, скорость реакции между газом и жидкостью определяется скоростью диффузии вещества (или веществ) из газовой фазы в жидкую и обратно, а также скоростью химической реакции в объеме жидкой фазы. В зависимости от того, какая из этих стадий является определяющей, процесс может быть отнесен к протекающим либо в диффузионной, либо в кинетической области. Соответственно меняются условия проведения его.

Для процессов, идущих в диффузионной области, особенно существенно обеспечивать минимальные диффузионные сопротивления. Это достигается энергичным перемешиванием фаз. Если же процесс идет в кинетической области, то указанные выше требования являются уже второстепенными, но приобретает большое значение объем катализатора, в растворе которого идет реакция. Чем больше будет объем, тем выше оказывается производительность аппарата.

Однако и для процессов, протекающих в кинетической области, имеет значение создание достаточной поверхности контакта фаз, особенно для равномерного распределения газа в объеме катализатора. Обеспечение высоких скоростей газа и турбулентного режима не всегда обязательно.

Во многих случаях для реакций существенны оба фактора — и кинетический и диффузионный. Больше того, часто процесс по мере течения переходит из одной области в другую. В качестве примера можно привести абсорбцию этилена серной кислотой. Свежая кислота плохо растворяет этилен, но быстро реагирует с растворенным этиленом. По мере насыщения улучшается растворение и замедляется химическая реакция: процесс переходит из диффузионной в кинетическую область.

Выгоднее вести процесс в кинетической области, так как при этом обеспечивается максимальная производительность катализатора (съем с 1 м^3) и улучшаются выходы целевых продуктов за счет уменьшения побочных процессов. Поэтому в тех случаях, когда это возможно, следует стремиться к тому, чтобы процесс шел в кинетической области. Этого можно достигнуть изменением скорости подачи дисперсной фазы (газа), изменением температуры и концентрации растворенных веществ в сплошной (жидкой) фазе.

Требование поддержания оптимального температурного режима тесно связано с условиями распределения газа в жидкости, перемешивания последней и с режимом движения газа. Чем лучше распределение газа и перемешивание фаз, тем интенсивнее может осуществляться теплообмен. Очевидно, что с этой точки зрения процессы, идущие и в диффузионной и в кинетической областях, равноценны.

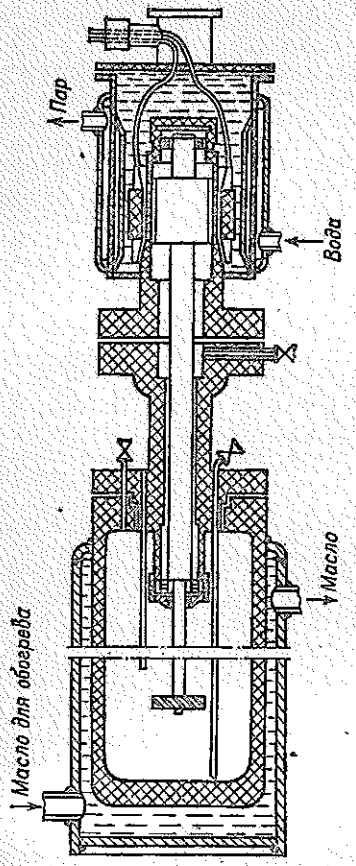


Рис. III. 31. Реактор, снабженный мешалкой с бессальниковым приводом.

Таким образом, можно сделать вывод, что для рассматриваемых процессов вопрос контакта между фазами имеет первостепенную важность, и способ его осуществления может быть положен в основу классификации аппаратов.

Проблема отвода или подвода тепла решается по-разному в зависимости от способа осуществления контакта между фазами. Поэтому мы не будем классифицировать реакторы по способу теплообмена. Приведем классификацию реакторов для системы газ — жидкость по указанному выше признаку:

1) реакторы с мешалками;
2) реакторы с механическим распыливанием жидкости;
3) реакционные аппараты колонного типа с насадкой или тарелками;
4) реакционные аппараты барботажного типа;
5) реакторы пленочного типа;
6) пенные аппараты;
7) реакторы типа эрлифта.

Реакторы с мешалками

Реакторы с мешалками обычного типа применяются для проведения процессов с участием газа и жидкости довольно редко, да и то при малых масштабах производства. Это объясняется тем, что при использовании мешалок обычного типа в таких аппаратах не достигается достаточно удовлетворительного контакта газа с жидкостью. Условия теплообмена в этом случае также малоблагоприятны, а организация непрерывного процесса весьма затруднительна. Последние два обстоятельства делают нежелательным применение таких реакторов в промышленности ООС и СК даже для процессов, идущих в кинетической области. К этому надо добавить, что наличие движущихся частей в аппаратах, работающих с газом и довольно часто с агрессивными жидкостями, весьма нежелательно.

В таких случаях целесообразно применение мешалок с бессальниковым приводом (рис. III. 31). На валу мешалки смонтирован ротор двигателя, отделенный от статора стаканом из немагнитной стали, герметично укрепленным на крышке аппарата. Та-

ким образом исключается всякая возможность контакта реакционной среды с атмосферой, а надобность в сальнике отпадает.

Реакторы с мешалками часто используются для проведения гомогенных реакций в жидкой фазе и для процессов в эмульсиях.

Реакторы с механическим распылением жидкости

Реакторы этого типа имеют существенные недостатки, вследствие которых они почти не применяются.

Во-первых, это реакторы периодического действия. Поэтому для осуществления непрерывного процесса требуется установка батареи реакторов. Во-вторых, при работе с агрессивными жидкостями и при повышенных давлениях (а это обычный случай) возникают большие трудности с уплотнением сальников устройств для распыления (мешалок), набивка которых быстро разрушается. В-третьих, движущиеся части реактора быстро выходят из строя в сложных условиях работы при высоких скоростях. Наконец, применение таких реакторов требует значительных затрат энергии.

В связи с этим в промышленности ООС и СК значительно чаще используются аппараты колонного типа.

Реакционные аппараты колонного типа с насадкой или тарелками

Реакционные аппараты с насадкой по конструкции не отличаются от обычных абсорберов, поэтому останавливаться на их устройстве нет необходимости. Однако имеется существенное отличие в питании аппарата жидкостью. Если в абсорберах осуществляется проточная схема, т. е. жидкость вводится в аппарат сверху, отводится снизу и далее направляется на переработку, то в реакторах, работающих с жидким катализатором, последний циркулирует в системе (рис. III. 32).

Реакторы с насадкой весьма просты по конструкции, не требуют для изготовления дорогостоящих легированных сталей и обеспечивают хороший контакт между газом и жидкостью, но, как и механические реакторы, мало пригодны для проведения процессов, протекающих в кинетической области. Это связано с тем, что единовременно используется не весь объем катализатора, а только сравнительно небольшая часть его. Остальной катализатор находится в системе циркуляции, главным образом в сборнике. Растворенные в катализаторе продукты обычно претерпевают в системе циркуляции нежелательные превращения.

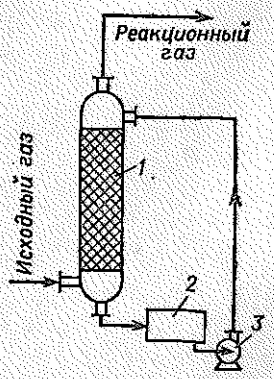
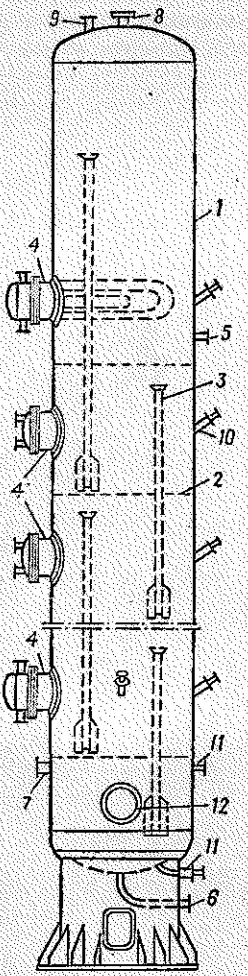


Рис. III. 32. Схема реакционной установки с циркуляцией катализатора:
1—реактор; *2*—сборник катализатора; *3*—насос.



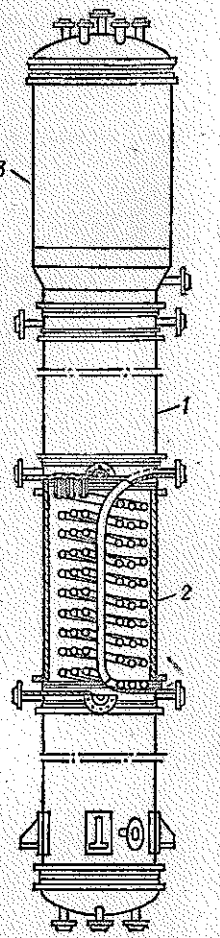


Рис. III. 33. Колонна окисления изопропилбензола:
1—корпус; *2*—тарелка; *3*—переливная трубка; *4*—встроенный теплообменник; *5*—штуцер для входа питания; *6*—штуцер для выхода реакционной массы; *7*—штуцер для входа воздуха; *8*—штуцер для выхода газа; *9*—штуцер для продувки; *10*—штуцер для термопары; *11*—штуцер для мерного стекла; *12*—лаз.

Рис. III. 34. Колонна окисления уксусного альдегида:
1—корпус; *2*—охлаждающие змеевики; *3*—брызгоуловитель.

Например, если использовать такой реактор для димеризации ацетилена, то последний, будучи растворен в катализаторе (и не удаленный своевременно), подвергается глубокой полимеризации с образованием смол. Это не только приводит к потерям ценного сырья, но и вызывает засмоление насадки, что может вывести аппарат из строя.

Реакторы с тарелками (рис. III. 33, III, 34) имеют существенные преимущества перед насадочными. Здесь уже нет необходимо-

сти в циркуляции основной массы катализатора или реакционной жидкости, в которой растворен катализатор. Необходимый объем жидкости в реакторе может быть обеспечен соответствующим регулированием уровня на тарелках реактора. При этом достигается очень хороший контакт между газом и жидкостью. Таким образом, тарельчатые реакторы пригодны для проведения разнообразных реакций, протекающих как в кинетической, так и в диффузионной областях.

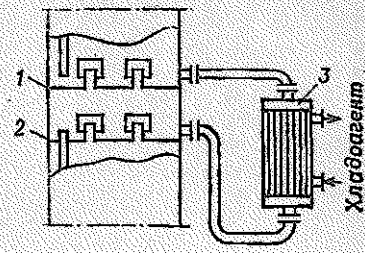


Рис. III. 35. Схема включения выносного холодильника:
1—глухая тарелка; *2*—обычная тарелка; *3*—холодильник.

Аппараты такого типа нашли широкое использование в промышленности основного органического синтеза. С незначительными принципиальными конструктивными отличиями они применяются для поглощения олефинов (этилена, пропилена) серной кислотой в производствах спиртов сернокислотной гидратацией, окисления уксусного альдегида в уксусную кислоту, окисления парафиновых углеводородов для получения соответствующих спиртов и кислот.

В аппаратах колонного типа важной задачей является обеспечение эффективного отвода тепла реакции или нагрева реагирующей смеси. Как видно из приведенных уже схем, она может быть решена путем установки циркуляционных теплообменников (стр. 121), внутренних (встроенных) теплообменников (рис. III. 33), снабжением секций аппарата рубашками. Кроме этих приемов, не требующих пояснений, существуют и другие. Широко применяется устройство выносных теплообменников, позволяющих отводить тепло в любых точках по высоте реакционной колонны (насадочной или тарельчатой).

Они представляют собой обычные кожухотрубные теплообменники, в межтрубное пространство которых подается хладоагент, а через трубное пространство протекает охлаждаемая масса, для отвода которой из реакционной колонны устанавливаются глухие тарелки *1* (рис. III. 35).

Глухая тарелка снабжена паровыми патрубками, прикрытыми колпачками, но не имеет переливных труб. Жидкость с такой тарелки стекает через боковой штуцер в холодильник *3*, а из него — на лежащую ниже тарелку *2* обычной конструкции. Газ проходит через глухую тарелку совершенно так же, как и через обычную.

Теплообменник следует устанавливать таким образом, чтобы он работал при полном заливе жидкостью. Применение более 3—4 теплообменников делает установку громоздкой и усложняет обслуживание. Это ограничивает использование описанных устройств в реакторах, работающих с большими тепловыми нагрузками.

К разновидности встроенных теплообменников относятся трубчато-решетчатые тарелки (рис. III. 36). Это тарелки провального типа, выполненные из труб, по которым пропускают теплоноситель

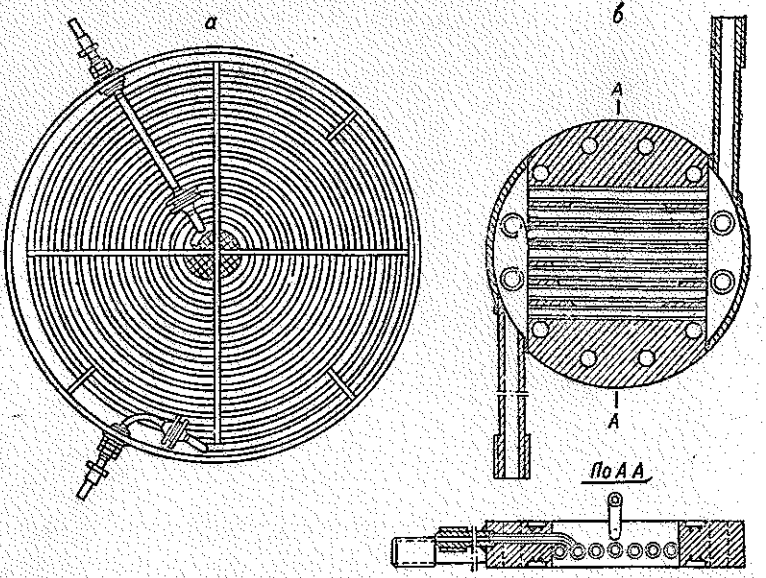


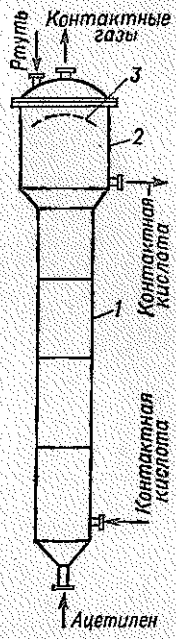
Рис. III. 36. Трубчато-решетчатые тарелки из трубы, изогнутой в спираль (*а*), и из трубок, собранных в коллекторы (*б*).

или хладоагент. Трубчато-решетчатые тарелки удобны для реакторов, работающих в условиях невысокого слоя жидкости на тарелке, а также при пенном режиме, используемом в пенных аппаратах.

Реакторы барботажного типа

Наиболее простым и весьма распространенным типом реактора для систем газ — жидкость является реактор барботажного типа. Он представляет собой полую колонну (рис. III. 37), заполненную раствором катализатора. Газ подается в аппарат снизу через распылитель, обеспечивающий равномерное распределение газа по сечению аппарата, барботирует через слой жидкости, попадает в расширитель *2*. Здесь скорость его снижается, он освобождается от капель жидкости и выводится из аппарата.

Реактор заполнен определенным объемом катализаторного раствора и для замены последнего требует периодических остановок. Чаще, однако, осуществляются непрерывная подача свежего катализатора снизу и отвод отработанного катализатора сверху. Именно по такой схеме работает реактор для гидратации ацетилена. Во многих случаях продуктом реакции является не газ, а жидкость. Так, при алкилировании бензола (рис. III. 38) целевой продукт — реакционная масса, содержащая наряду с катализатором смесь алкилбензолов; при окислении уксусного альдегида кислородом (или воздухом) получается уксусная кислота, при окисле-



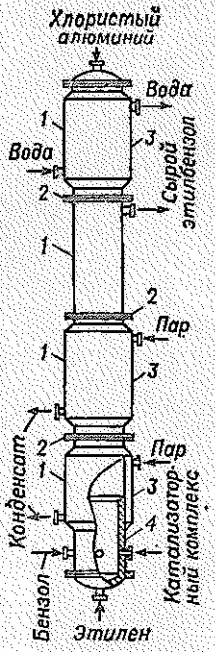


Рис. III. 37. Схема реактора барботажного типа для получения уксусного альдегида (гидрататора):
1—корпус; *2*—расширитель; *3*—каплеотбойник.

Рис. III. 38. Реактор барботажного типа для получения этилбензола (алкилатор):
1—царга; *2*—фланец; *3*—водяная рубашка; *4*—кислотоупорная футеровка.

нии изопропилбензола — его гидроперекись и т. д. В этих случаях жидкость непрерывно подается снизу и отводится сверху.

Барботажные реакторы особенно пригодны для осуществления реакций, протекающих в кинетической области, что характерно для большинства органических реакций. Вместе с тем равномерное распределение газа по сечению аппарата обеспечивает достаточно развитую поверхность контакта между фазами, а непрерывный барботаж газа через слой катализатора — перемешивание его.

Все эти положительные качества обусловили широкое распространение барботажных реакторов в производствах основного органического синтеза.

При конструировании и эксплуатации реакторов рассматриваемого типа следует принимать во внимание, что при диаметре аппарата более 3—4 м трудно обеспечить равномерное распределение газа по сечению реактора. Высота слоя катализатора в реакторе определяет гидравлическое сопротивление системы. Для процессов, при которых по каким-либо причинам нельзя создать высокий напор газа, поступающего на реакцию, это обстоятельство может ограничивать объем реактора. Пуск барботажных аппаратов, работающих при температурах, отличных от нормальной, сопряжен

с необходимостью разогрева или охлаждения больших масс жидкости. Обычно требуемую температуру создают в реакторе предварительно, а затем уже начинают пропускание газа.

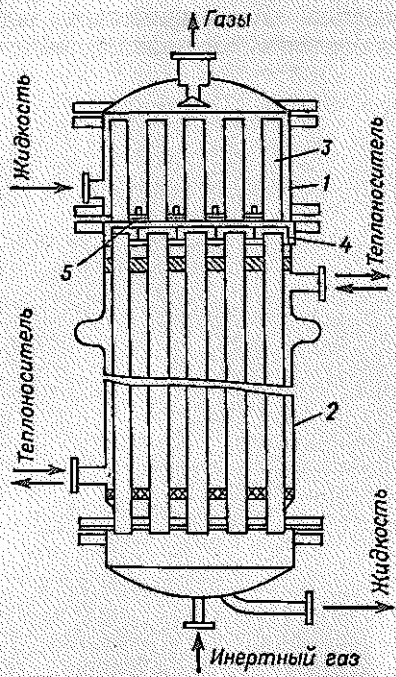
Поддержание заданной температуры в реакторе обеспечивают различными методами. Аппараты могут снабжаться рубашками, выносными и встроенными теплообменниками. Кроме того, тепло, необходимое для проведения реакции, может вноситься с газовой смесью (это особенно выгодно, когда в состав смеси входит водяной пар), а отвод тепла реакции может осуществляться за счет испарения части реакционной массы с последующей конденсацией ее из отходящих газов и возвращением в реактор. Реакторы рассматриваемого типа применяются в производствах мономеров для синтетического каучука, в частности при получении винилацетилена и хлоропрена.

Реакторы пленочного типа

Высокая степень контакта между газом и жидкостью достигается в реакторах пленочного типа, в которых жидкость стекает тонкой пленкой по внутренней поверхности труб. Такие аппараты удобны для проведения процессов, протекающих в диффузионной области. Хотя, как уже отмечалось, это не свойственно для органических реакций, тем не менее иногда важно, чтобы в процессе синтеза диффузионные сопротивления были минимальными. В частности, таковы процессы, сопровождающиеся образованием летучих веществ, подлежащих удалению из реакционной среды. На рис. III. 39 изображен 19-трубный аппарат пленочного типа, успешно применяемый для синтеза алкоксисиланов из хлорсиланов и спиртов. Реактор состоит из реакционной камеры *1*, служащей одновременно распределительным устройством, и трубчатки *2*. В камере *1* протекает основное превращение, реакционная жидкость вытекает через калиброванные ниппели *5* в переливные камеры *4* (индивидуальные для каждой трубы) и далее равномерной пленкой стекает по внутренней поверхности рабочих труб. Навстречу пленке жидкости движется поток инертного газа, а в межтрубное пространство трубчатки подается теплоноситель. В результате создаются благоприятные условия для десорбции хлористого водорода и реакция завершается. Инертный газ вместе с хлористым водородом через газовыводящие трубы отводится из аппарата.

Реакторы пенного типа

Пенный способ, впервые предложенный Позиным для обработки газожидкостных систем, отличается от барботажного тем, что пузырьки газа не свободно всплывают в слое жидкости, а поступают в последнюю с большой скоростью. В результате происходит очень энергичное перемешивание реакционной массы и образование так называемой подвижной пены. Такая пенная система ха-



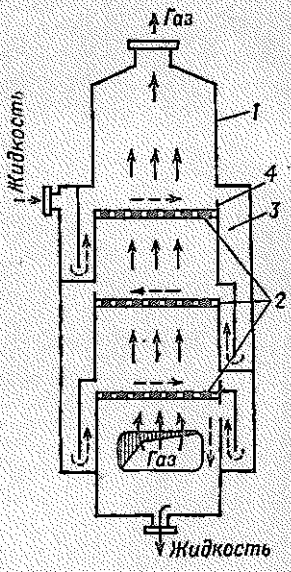


Рис. III. 39. Многотрубный пленочный аппарат для получения алкоксисиланов: *1* — реакционная камера; *2* — трубчатка (рабочие трубы); *3* — газовыводящие трубы; *4* — переливная камера; *5* — ниппель.

Рис. III. 40. Схема трехполочного пенного аппарата: *1* — корпус; *2* — решетки; *3* — переливное устройство; *4* — порог.

рактеризуется весьма малыми значениями диффузионных сопротивлений и, следовательно, должна быть очень эффективной для осуществления процессов, идущих в диффузионной области. В технологии ООС и СК такие процессы встречаются довольно редко. В связи с этим аппараты, работающие по пенному способу, пока еще не получили значительного распространения в качестве реакторов в этой промышленности. Известны случаи использования пенных аппаратов для окисления углеводородов и ряда других веществ кислородом воздуха.

Пенный аппарат (рис. III. 40) состоит из металлического корпуса *1*, имеющего прямоугольное сечение (в случае работы под давлением аппарат должен быть цилиндрическим), внутри которого на равном расстоянии друг от друга расположены перфорированные тарелки-решетки *2*, снабженные порогами *4*. Перелив жидкости с тарелки на тарелку осуществляется через переливные устройства *3*. Последние должны быть достаточно широкими, чтобы мгновенно выделяющиеся из разрушающейся пены газы не создавали газовых пробок и не препятствовали переливу. Газ поступает в аппарат снизу и проходит последовательно через все решетки, по

которым перекрестным током перемещается жидкость, подаваемая на верхнюю решетку и перетекающая сверху вниз. Слой жидкости на тарелках регулируется высотой порога *4*, что обеспечивает получение слоя пены требуемой высоты.

Пенные аппараты по конструкции очень мало отличаются от общеизвестных колонн с ситчатыми тарелками. Названием «пенный аппарат» подчеркиваются не конструктивные его особенности, а отличие осуществляемого в нем режима от барботажного.

Пенные аппараты компактны, стоимость их невелика и эксплуатационные затраты малы.

Реакторы типа эрлифта

Эрлифт широко известен как прибор для подъема жидкостей при помощи воздуха. В нефтяной промышленности он применяется для подъема нефти, в горной — для откачки грунтовых вод, в химической — для перекачки различных агрессивных жидкостей и т. д. В качестве аппарата для проведения химических реакций эрлифт применяется пока редко (синтез акрилонитрила, хлорирование этилена и т. п.), однако представляет несомненный интерес.

В реакторе типа эрлифта (рис. III.41) за счет подачи газа через распределитель *3* жидкость, заполняющая трубу *1*, поднимается вверх. В сепараторе *4* происходит отделение от жидкости основной части газа, выходящего из реактора, а жидкость с частью газа по циркуляционной трубе *2* возвращается в зону поступления свежего газа. В результате при непрерывной подаче газа происходит интенсивная циркуляция жидкости. Чем больше объем поданного газа, тем интенсивнее циркуляция. Реакция продолжается и в циркуляционной трубе за счет растворенного и циркулирующего газа. Таким образом, жидкость входит в зону поступления свежего газа с восстановленной способностью растворять газ. В реакторе осуществляется принцип прямотока газа и жидкости.

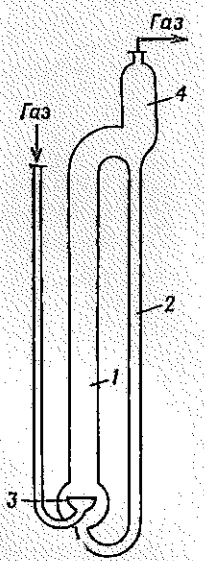
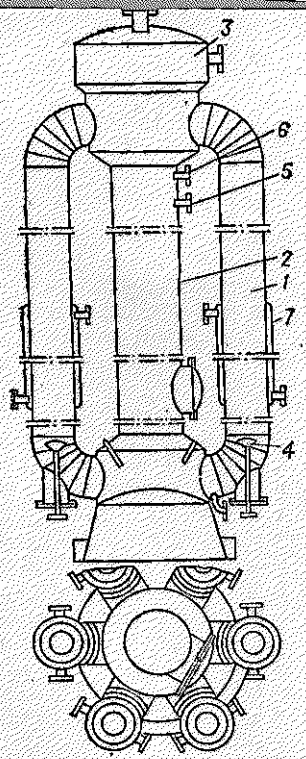
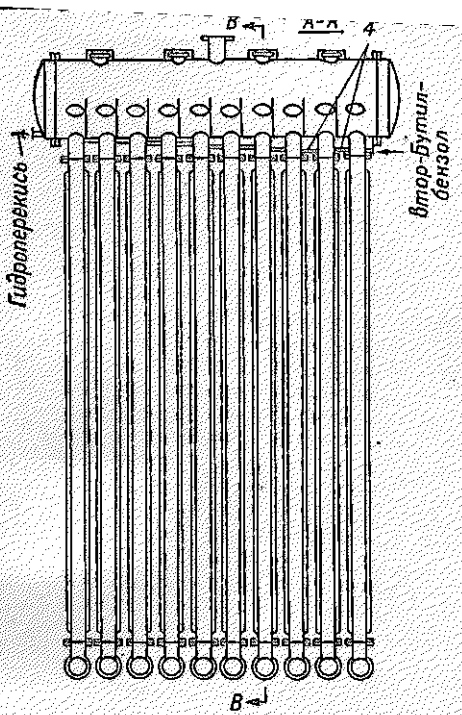


Рис. III.41. Схема простейшего реактора типа эрлифта:
1 — подъемная труба; *2* — циркуляционная труба; *3* — распределитель; *4* — сепаратор.

Хчеяном разработана конструкция реактора типа эрлифта (рис. III.42) с циркуляционным контуром. Подъемные трубы *1* расположены вокруг центральной циркуляционной трубы *2* по окружности, что создает полную гидродинамическую симметрию. В каждую подъемную трубу через барботер *4* подается газ. Для обеспечения отвода (или подвода) тепла на подъемных трубах предусмотрены рубашки *7*. Аппарат работает





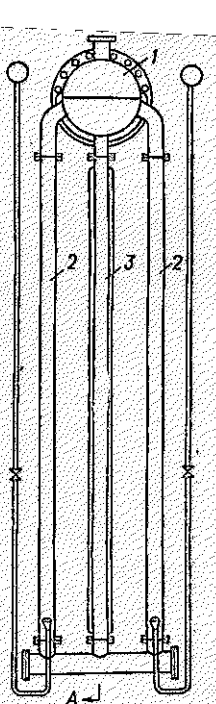


Рис. III. 42. Реактор типа эрлифта с циркуляционным контуром для одноступенчатого жидкофазного окисления:

1 — подъемная труба; *2* — циркуляционная труба; *3* — сепаратор; *4* — барботер; *5* — штуцер для ввода исходного углеводорода; *6* — штуцер для выхода продукта; *7* — рубашка.

Рис. III. 43. Реактор типа эрлифта для многоступенчатого жидкофазного окисления:

1 — барабан-сепаратор; *2* — подъемная труба; *3* — циркуляционная труба; *4* — переточные трубы.

непрерывно. Штуцер *6* для выхода продукта располагается выше штуцера *5* для загрузки сырья.

Описанный реактор разработан для жидкофазного окисления алкилбензолов, но, очевидно, он может быть успешно применен для проведения процессов окисления других углеводородов и вообще взаимодействия жидкостей с разбавленными газами.

Для процессов жидкофазного окисления, имеющих целью получение гидроперекисей (в частности, для получения гидроперекиси *втор*-бутилбензола), Хчеяном предложен многоступенчатый реактор (рис. III. 43), состоящий из горизонтального барабана-сепаратора *1* и десяти ступеней окисления. Каждая ступень окисления составлена из трех вертикальных труб, сообщающихся между собой и образующих таким образом замкнутую циркуляционную систему. В две крайние трубы *2* подается через барботер воздух. Средняя труба *3* является циркуляционной. Барботеры для распыления воздуха расположены ступенчато, с учетом изменения плотности реакционной массы по мере накопления в ней гидроперекиси. Такое расположение барботеров создает одинаковые гидростатические давления над уровнем ввода воздуха, а следовательно, и условия для равномерного распределения его по отдельным ступеням.

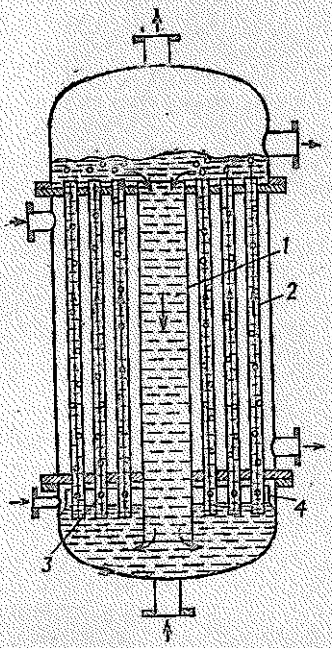
Переток реакционной массы из одной ступени окисления в другую происходит по трубам *4*, соединяющим циркуляционные трубы отдельных ступеней. Свежий углеводород поступает в верхнюю часть циркуляционной трубы первой ступени окисления. Равный объем реакционной смеси перетекает во вторую ступень окисления, из второй в третью, из третьей в четвертую и так до последней ступени. В последней ступени окисления реакционная масса покидает реактор с заданной концентрацией гидроперекиси.

Выход реакционной массы из каждой циркуляционной трубы расположен несколько выше входа. Такое устройство исключает возможность попадания жидкости в следующую ступень окисления до тех пор, пока она не пройдет всего реакционного пространства данной ступени, так как в циркуляционных трубах движение жидкости направлено только вниз.

Описанное устройство реактора приближает его к аппаратам идеального вытеснения. Интенсивная циркуляция жидкости и отсутствие мертвых пространств исключает местные перегревы и возможность образования очагов бурного разложения гидроперекиси.

Многоступенчатое окисление позволяет осуществлять дифференциальный тепловой режим, обеспечивая возможность применения более высоких температур на начальных стадиях процесса.

Идея эрлифта использована также в барботажных кожухотрубных реакторах, предложенных Соколовым и Геллисом (рис. III. 44). Аппарат представляет собой кожухотрубный теплообменник с центральной циркуляционной трубой *1* и барботажными трубками *2*, нижние концы которых находятся под трубной решеткой и имеют отверстия *3* для входа газа. Принцип работы аппарата ясен из рисунка.



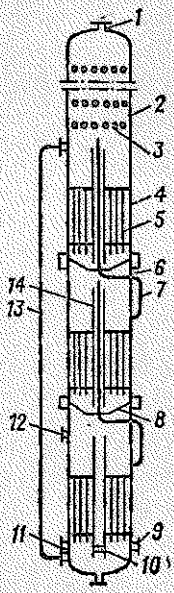


Рис. III. 44. Барботажный кожухотрубный реактор:
1 — циркуляционная труба; *2* — барботажная труба; *3* — отверстие для входа газа; *4* — кольцевая перегородка.

Рис. III. 45. Трехсекционный газлифтный реактор:
1, 9, 11, 12 — штуцер ввода ацетилена, бутанола, вывода ацетилено-паровой и реакционной смеси; *2* — тарельчатая колонна; *3* — трубчато-решетчатые тарелки; *4* — трубчатка; *5* — барботажная трубка; *6* — колонная часть; *7* — переточная труба; *8* — перегородка; *10* — диафрагма; *13, 14* — циркуляционная труба.

На основе описанного выше аппарата разработана конструкция высокоэффективного трехсекционного газлифтного реактора для синтеза винилбутилового эфира (рис. III. 45). Наличие трех секций обеспечивает проведение медленных реакций, так как создается достаточный объем реакционного пространства.

РЕАКТОРЫ ДЛЯ ПРОВЕДЕНИЯ РЕАКЦИЙ В ЖИДКОЙ ФАЗЕ И В ЭМУЛЬСИЯХ

Реакции, в которых все компоненты систем являются жидкостями, довольно часто встречаются в технологии ООС и СК. В качестве примеров можно привести альдолизацию уксусного альдегида, гидролиз этилсульфатов в производстве этилового спирта сернокислотным методом, сложноэфирную конденсацию уксусного альдегида, омыление хлористого бутила и хлористого амила, синтез многих ядохимикатов и т. п. Типичной реакцией в жидкой фазе является полимеризация или сополимеризация в растворах, являющаяся в настоящее время основным процессом в производстве

синтетических каучуков общего назначения (СКД, СКИ и др.). Наряду с гомогенными жидкофазными процессами зачастую приходится иметь дело с гетерогенными жидкофазными процессами. В этом случае реакция протекает в системе, представляющей собой эмульсию одного или нескольких компонентов в дисперсионной среде, в качестве которой чаще всего применяются вода или водные растворы различных веществ. Стабилизация такой системы обеспечивается соответствующими поверхностно-активными веществами. Процессы в эмульсиях особо широко используются в производствах синтетических каучуков путем радикальной полимеризации и сополимеризации (основные каучуки общего назначения СКС, СКМС, каучуки специального назначения СКН и др.). Иногда такие процессы находят применение и в технологии ООС, например при гидролизе алкилхлоридов.

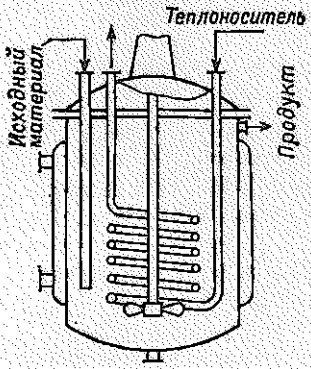
Гомогенные процессы в жидкой фазе отличаются от гетерогенных эмульсионных процессов главным образом кинетическими характеристиками. Технологическое же и аппаратурное их оформление весьма близко. Только в первом случае не нужно заботиться о стабильности системы, а во втором это необходимо. В обоих случаях обязательно перемешивание для обеспечения необходимого теплового режима и равномерного протекания реакции в объеме. Таким образом, вопрос гомогенизации эмульсии решается сам собой.

В промышленности ООС и СК реакции в жидкой фазе протекают обычно при невысоких температурах и с небольшой скоростью. Часто они оформляются в виде периодических процессов, которые проводятся в автоклавах или котлах с мешалками, снабженных рубашками, змеевиками или обратными холодильниками. Этот прием является удовлетворительным при небольших масштабах производства и при относительно большом времени реакции по сравнению со временем непроизводительного простоя реактора (загрузка, выгрузка, чистка и т. д.).

Современное крупное промышленное производство не удовлетворяют периодические процессы, и даже если длительность реакции составляет многие часы, оно должно быть непрерывным. Если реакцию невозможно осуществить в проточной системе, применив реактор полного вытеснения (например, трубу соответствующей длины), то для оформления непрерывного процесса применяют каскады емкостных реакторов (как правило, с мешалками), являющихся реакторами полного смешения.

Реакторы с мешалками

Основной тип реактора для проведения реакций в жидкой фазе — это аппарат с мешалкой. Он принципиально не отличается от обычных аппаратов для перемешивания, рассматриваемых в курсе «Процессы и аппараты химической технологии». При этом используются мешалки различных конструкций: лопастные, пропеллерные, турбинные, с диффузорами и без них. Реакционные



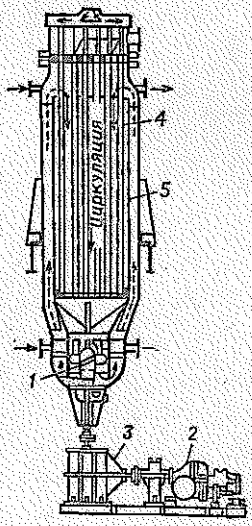
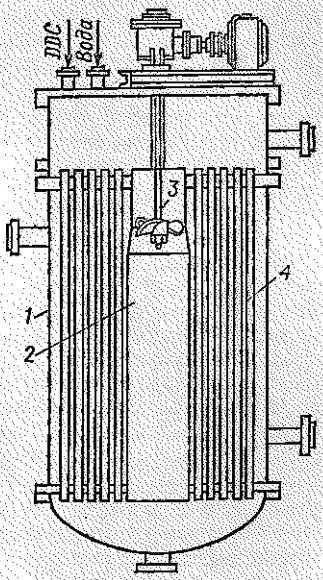


Рис. III. 46. Реактор с мешалкой, рубашкой и змеевиком.

Рис. III. 47 Дисперсионный контактор:
1 — мешалка; *2* — электромотор; *3* — редуктор; *4* — трубки; *5* — диффузор.



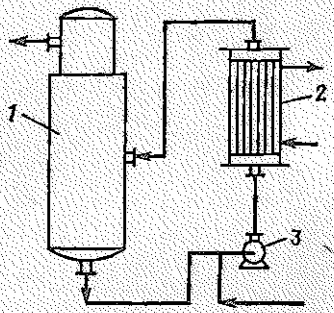


Рис. III. 48. Реактор для гидролиза диорганодихлорсиланов:
1 — корпус; *2* — диффузор; *3* — мешалка; *4* — трубки.

Рис III. 49. Схема агрегата для жидкофазных реакций:
1 — реактор; *2* — теплообменник; *3* — центробежный насос.

аппараты обязательно должны быть снабжены крышками, плотно закрывающими сосуд, а вал мешалки должен иметь сальниковое уплотнение.

Очень важно обеспечить необходимую температуру реакции — отвод или подвод тепла. Часто реактор снабжен рубашкой. Однако рубашка имеет ограниченную поверхность и не всегда способна поддержать требуемый теплообмен. В этих случаях прибегают к установке внутренних теплообменных элементов. Наиболее простым внутренним теплообменным элементом является змеевик, расположенный вокруг мешалки (рис. III. 46).

Такие змеевики применяются часто, но они очень неудобны, если из реакционной жидкости могут выделяться загрязнения, например при полимеризационных процессах. Чистка змеевиков очень сложна. В этих случаях применяют разборные змеевики, располагаемые вдоль стенок реактора.

Аппараты с мешалками существуют и в виде специальных разновидностей, представляющих комбинацию с теплообменником. На рис. III. 47 изображен так называемый дисперсионный контактор для сернокислотного алкилирования изобутилена в производстве изооктана. В цилиндрическом корпусе диффузора *5* размещен охладительный элемент *4*, состоящий из пучка труб. Реакционная масса циркулирует в аппарате с помощью мощной мешалки *1*, приводимой в движение от электромотора *2* через редуктор *3*. Подобную конструкцию имеет реактор для гидролиза хлорсиланов (рис. III. 48), принцип действия которого не нуждается в пояснениях.

Помимо реакторов с мешалками могут применяться реакционные аппараты, состоящие из полого реакционного сосуда, выносного перемешивающего устройства (обычно центробежного насоса) и выносного теплообменника. Этот агрегат (рис. III. 49) значительно проще в изготовлении и эксплуатации, а потому используется довольно часто. Он особенно удобен в тех случаях, когда необходим интенсивный теплообмен (например, при разложении гидроперекиси изопропилбензола), а также тогда, когда желательно расслоение эмульсии на два слоя, раздельно поступающие затем в соответствующие соседние агрегаты реакторной системы. При этом реактор одновременно служит отстойником.

Именно по такой схеме осуществляются извлечение изобутилена из фракции C_4, разделение углеводородов C_4 медноаммиачными растворами (один из вариантов технологического оформления процесса) и т. д.

Реакторы проточного типа

Недостатки непрерывных реакторов с мешалками, главными из которых являются громоздкость и большой расход электроэнергии на перемешивание, уже давно побуждали к созданию непрерывно действующих реакторов, работающих по принципу идеального вытеснения. Этот принцип может быть реализован, если

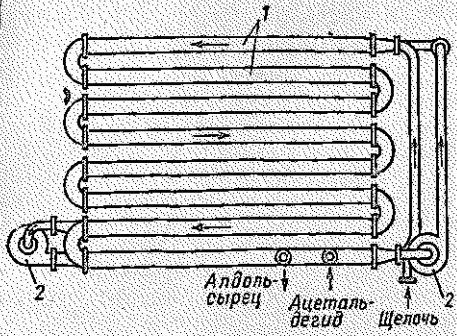


Рис. III.50. Схема реактора трубчатого типа с внутренней циркуляцией (альдолизатора):
1 — трубы; *2* — центробежные насосы.

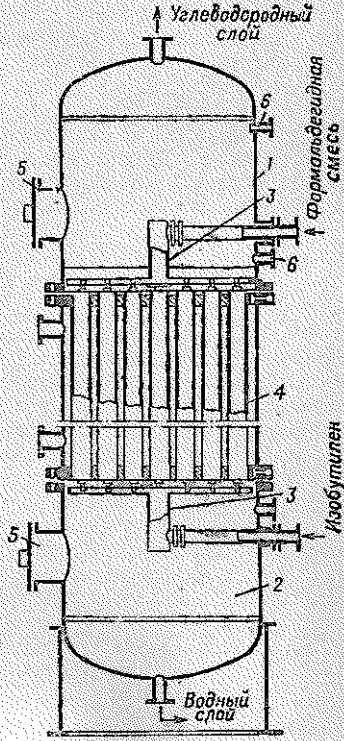


Рис. III.51. Реактор для получения диметилдиоксана:
1 — верхняя отстойная секция; *2* — нижняя отстойная секция; *3* — распределительные устройства; *4* — трубчатка; *5* — люки; *6* — штуцеры для присоединения регулятора границы раздела фаз.

выполнить аппарат в виде трубы достаточной длины. Теплообмен в такой трубе может осуществляться достаточно просто, если трубу снабдить рубашкой.

Главная причина, препятствующая применению таких аппаратов, — небольшие скорости реакции в жидкой фазе, что требует для достижения необходимой конверсии очень большой длины реакционной зоны.

Достаточно сказать, что непрерывно действующий проточный реактор для гидролиза дихлорэтана имеет длину труб ~ 1 км. Большая длина реактора связана также с необходимостью обеспечить достаточную скорость движения жидкости в аппарате, чтобы поток носил турбулентный характер. Только при этом условии достигаются требуемые режимы движения реакционной смеси и хорошая теплопередача.

В настоящее время достигнуты значительные успехи в применении проточных реакторов. Это связано не только с интенсификацией самих реакций, позволившей сократить их время и тем самым длину реакционной зоны, но и с использованием принципа внутренней циркуляции в реакторе.

Сущность этого приема заключается в том, что реагирующая смесь подается с небольшой скоростью в реактор, состоящий из секций труб с рубашками или из трубчатых теплообменников

(с большим соотношением длины и диаметра). Вследствие этого длина реактора получается сравнительно небольшой. Для обеспечения же перемешивания и хороших условий теплопередачи жидкость в каждой секции реактора подвергается циркуляции с помощью специальных циркуляционных насосов (рис. III. 50).

Кратность циркуляции выбирается такой, чтобы обеспечить турбулентный режим движения жидкости. Например, при проведении альдолизации уксусного альдегида кратность циркуляции достигает 20.

Для сравнительно быстрых реакций удобно применять реакторы с большим числом параллельно расположенных труб (рис. III. 51).

РЕАКТОРЫ ДЛЯ ПРОВЕДЕНИЯ ПРОЧИХ РЕАКЦИЙ

Представляют интерес и реакторы для проведения гомогенных газовых реакций, гетерогенных реакций в системе жидкость — жидкость, жидкость — твердое тело и газ — жидкость — твердое тело. Процессы в таких системах встречаются значительно реже, чем рассмотренные выше, однако некоторые из них имеют очень важное значение.

К гомогенным газофазным процессам относятся, например, крекинг и пиролиз углеводородов, ряд способов их окисления, галогенирования, нитрования.

В системах газ — жидкость — твердое тело осуществляются такие важные синтезы, как алкинольный (конденсация альдегидов с ацетиленовыми углеводородами), многочисленные процессы гидрирования. Реже всего приходится иметь дело с системами жидкость — твердое тело (например, осушка углеводородов твердыми адсорбентами).

Реакторы для гомогенных газовых реакций обычно представляют собой полые или трубчатые аппараты со змеевиками. Расчет их мало отличается от расчета аппаратов для гетерогенных газовых реакций, за исключением того, что здесь значительно проще может быть вычислено время реакции (из кинетического уравнения). Диффузионные факторы в данном случае отпадают. Что касается вопросов обеспечения теплообмена, то все сказанное ранее полностью остается в силе.

Реакторы для систем жидкость — жидкость имеют различные конструкции, принципиально не отличающиеся от экстракционных аппаратов.

Примером такого аппарата может служить реактор для получения диметилдиоксана из формальдегида и изобутилена (см. рис. III. 51). Он представляет собой вертикальный колонный аппарат с отстойными секциями внизу *2* и вверху *1*. Для поддержания необходимой температуры рабочая часть аппарата выполнена в виде трубчатки *4*. В межтрубное пространство подается паровой конденсат. Исходные продукты подаются через распределительные устройства *3* в трубки: изобутилен — снизу, водная фаза —

сверху. Аппарат работает при заполнении водной фазой. Диспергируемой фазой является жидкий изобутилен. Для защиты от коррозии отстойные секции имеют внутреннее защитное покрытие из меди; трубы и трубные решетки выполнены из меди.

Реакторы для систем жидкость — твердое тело весьма напоминают реакторы для газовых гетерогенных реакций. Ввиду малого распространения таких процессов реакторы данного типа рассматриваться не будут.

Реакторы для систем газ — жидкость — твердое тело, как правило, представляют собой полые колонны, заполненные катализатором, в которые отдельными потоками поступают газ и жидкость. Обычно реакции в указанных системах идут при повышенных давлениях, достигающих сотен атмосфер (например, при гидрировании альдоля или бутиндиола), и их проводят в соответствующих аппаратах (см. рис. III. 13).

Для многих процессов применяют реакторы с катализатором, взвешенным (суспендированным) в жидкости, заполняющей реактор. Суспендирование катализатора может достигаться за счет барботажа газа или с помощью мешалки.

Аппараты с мешалкой конструктивно не отличаются от рассмотренных выше емкостных аппаратов для жидкофазных реакций. Существенным при проектировании таких аппаратов является выбор мешалки (и двигателя к ней) для получения однородной суспензии. Необходимые расчеты можно произвести с помощью уравнения, предложенного Ластовцевым и Денисовым для аппаратов с наиболее распространенным соотношением $D/d_м = 3$ (D — диаметр аппарата):

$$V(C) = 51{,}3\tau^{-0{,}3} C_0^{0{,}7} \mu^{0{,}45} \left(\frac{d_т}{d_м}\right)^{-0{,}55} \left(\frac{\Delta\rho}{\rho}\right)^{0{,}65} Q^{-0{,}125} \qquad \text{(III. 16)}$$

где $V(C)$ — коэффициент неоднородности суспензии, %.

$$V(C) = \frac{100}{\overline{C}} \sqrt{\sum (\overline{C} - C_i)^2/(n-1)}$$

где $\overline{C} = \sum C_i/n$ — средняя концентрация твердых частиц, кг/м³; C_i — концентрация твердых частиц в пробе, кг/м³; n — число проб; τ — продолжительность суспендирования, с; C_0 — максимально возможная концентрация частиц, кг/м³; μ — вязкость жидкости, Н·с/м²; $d_т$ — диаметр частиц, м; $d_м$ — диаметр мешалки, м; $\Delta\rho = \rho_т - \rho$ ($\rho_т$ и ρ — плотность частиц и жидкости соответственно, кг/м³); Q — удельная мощность мешалки, кВт/м³.

С помощью уравнения (III. 16) рассчитывают удельную мощность мешалки, необходимую для достижения заданного коэффициента неоднородности суспензии для мешалок различных диаметров, и выбирают оптимальный вариант.

Расчеты реакционного объема рассматриваемых аппаратов возможны на основании математических моделей или эмпирических зависимостей и разработаны пока еще недостаточно. Вопросы теплообмена решаются обычными способами.

Для расчета и проектирования реакторов, для обеспечения эффективного ведения процессов и управления процессами, протекающими в реакторах, необходимо располагать совокупностью математических зависимостей, отражающих в явной форме сущность химического процесса и связывающих его физико-химические, режимные и управляющие параметры с конструктивными особенностями реакторов. Эта совокупность зависимостей называется математической моделью и обычно состоит из кинетических уравнений, описывающих основную и побочную реакции (с учетом зависимости от температуры, давления и других параметров), уравнений массо- и теплообмена, гидродинамики, материального и теплового балансов и т. п.

В наиболее общем виде математическая модель должна отражать как установившийся (статический), так и переходный (динамический) режимы процесса. При расчете и проектировании достаточно иметь математическую модель статики реактора.

Реальная математическая модель реактора, отражающая все перечисленные выше характеристики процесса, достаточна сложна и специфична для реакторов различных типов, в том числе и для реакторов, различающихся по фазовым состояниям перерабатываемых сред. Аппарат любой конструкции может быть охарактеризован идеальной моделью, отражающей закономерности только химических превращений и дающей зависимости изменения концентраций веществ во времени и локально, а также распределение частиц по времени пребывания в реакторе.

На основе идеальных моделей с различными дополнениями разработаны упрощенные методы расчета.

Реакторы периодического действия полного смешения

Реакторы такого типа представляют собой обычно емкостные аппараты с эффективным перемешиванием, в которые загружаются реагирующие вещества, после чего ведется реакция до достижения заданного результата.

Математическая модель такого реактора полностью определяется уравнением скорости реакции в замкнутой системе:

$$\frac{dC_i}{d\tau} = W_i \qquad \text{(III. 17)}$$

где C_i — концентрация i-го компонента реакционной массы, находящейся в реакторе; τ — время пребывания компонентов в реакторе; W_i — скорость реакции, определяемая по уравнениям формальной кинетики; $W_i = f(T, C)$.

Например, для изотермической необратимой реакции первого порядка

$$A \xrightarrow{k} B$$

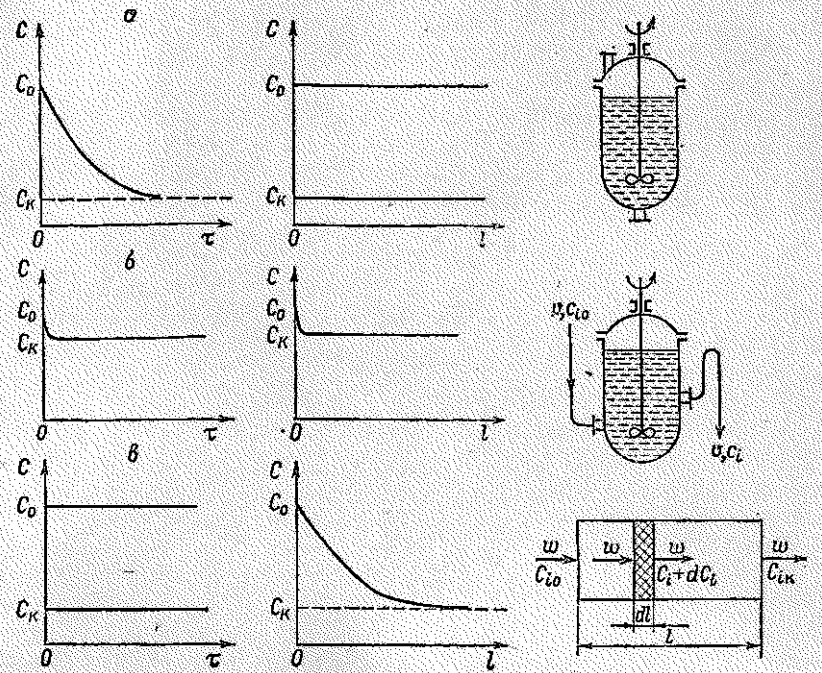


Рис. III. 52. Изменение концентрации компонента во времени и по длине в реакторах периодического действия (*а*), непрерывного действия полного смешения (*б*) и непрерывного действия полного вытеснения (*в*).

модель будет

$$\frac{dC_A}{d\tau} = -kC_A$$

При $\tau = 0$ $C_A = C_{A0}$; при $\tau = \tau_к$ $C_A = C_{Aк}$. Тогда

$$\ln \frac{C_{Aк}}{C_{A0}} = -k\tau_к \quad \text{и} \quad C_{Aк} = C_{A0}e^{-k\tau_к}$$

Обозначив через $f_i = C_i/C_{i0}$ долю непрореагировавшего i-го компонента, получим выражение, более удобное для расчетов:

$$f_A = \frac{C_{Aк}}{C_{A0}} = e^{-k\tau_к} \qquad \text{(III. 18)}$$

Изменение концентрации компонента в реакторе во времени показано на рис. III. 52, *а*.

Реактор непрерывного действия полного смешения

Реактор данного типа — проточный аппарат, например сосуд с мешалкой, в котором обеспечивается мгновенное полное смешение поступающих частиц с уже имеющимися в нем.

В результате концентрация исходных веществ в реакционной массе C_i будет ниже их концентрации на входе C_{i0} и равна концентрации в уходящем из реактора продукте (рис. III. 52, *б*).

Идеальная математическая модель для рассматриваемого реактора легко выводится из уравнения материального баланса:

$$C_i = C_{i0} + W_i\bar{\tau} \qquad \text{(III. 19)}$$

где $\bar{\tau}$ — среднее время пребывания компонентов в реакторе, определяемое как $\bar{\tau} = V/v$ (V — объем реактора; v — объемная скорость).

$$f_i = 1 + \frac{W_i\bar{\tau}}{C_{i0}} \qquad \text{(III. 20)}$$

Реактор непрерывного действия полного вытеснения

Реактор полного вытеснения — проточный аппарат, в котором каждое сечение потока движется строго параллельно самому себе, не смешиваясь (вследствие конвекции или диффузии) с соседними сечениями потока. Примером такого движения может служить перемещение поршня в трубе, почему рассматриваемый режим иногда называют поршневым. Концентрации исходного вещества в любом сечении реактора всегда постоянны, но изменяются по длине (рис. III. 52, *в*), что определяет сложность кинетической зависимости, из которой вытекает математическая модель. В качестве последней служит уравнение:

$$\frac{dC_i}{dl} = \frac{1}{w} W_i \qquad \text{(III. 21)}$$

где l — длина реактора; w — линейная скорость потока.

Заменив $l = w\tau$ и $dl = wd\tau$, получим уравнение

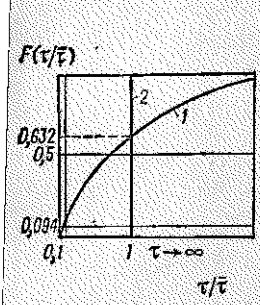
$$\frac{dC_i}{d\tau} = W_i$$

полностью идентичное уравнению материального баланса периодического реактора полного смешения.

Время пребывания частиц реагирующих веществ в реакторе

Для анализа и расчетов с помощью математических моделей необходимо знать среднее время пребывания частиц реагирующих веществ в реакторе. Очевидно, что для периодических реакторов полного смешения и для непрерывных реакторов полного вытеснения это время равно фактическому времени проведения реакции. Иное положение имеет место в проточных реакторах полного смешения и во всех типах реальных реакторов, занимающих промежуточное положение.

Поступающий в реактор поток смешивается с находящейся в нем средой, и в выходящем потоке оказываются как частицы, на-



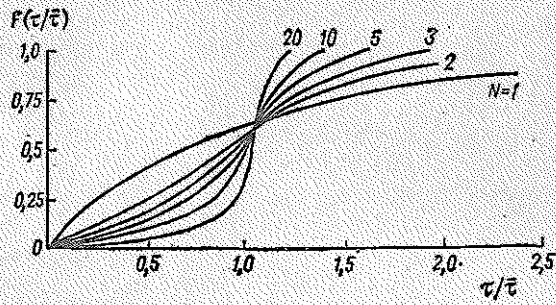


Рис. III. 53. Распределение времени пребывания частиц в реакторах полного смешения (*1*) и полного вытеснения (*2*).

Рис. III. 54. Распределение времени пребывания частиц в каскаде реакторов полного смешения.
N — числа реакторов в каскаде.

ходившиеся в объеме ранее, так и «свежие». Плановский показал, что соотношение между «старыми» и «свежими» частицами, покидающими реактор, составляет 0,632 : 0,368. Это соотношение носит статистический характер. Что же касается времени пребывания отдельных частиц в реакторе, то оно может колебаться в очень широких пределах и быть как меньше, так и больше среднего. Сказанное выражается уравнением:

$$F(\tau/\bar{\tau}) = C_{th}/C_{t0} = 1 - e^{-\tau/\bar{\tau}} \qquad \text{(III. 22)}$$

где $F(\tau/\bar{\tau})$ — интегральная функция распределения времени пребывания компонентов в аппарате; она представляет собой долю компонентов в выходящем потоке, которые находятся в аппарате в течение времени меньшего, чем τ (рис. III. 53).

Кривая *1* показывает, что незначительную долю среднего времени, например 0,1, в аппарате находятся почти все введенные частицы (0,906 из 1). В течение времени равного среднему, т. е. при $\tau/\bar{\tau} = 1$, в аппарате, как уже отмечалось, находится сравнительно небольшое количество частиц (0,368 из 1), в течение же времени более расчетного — еще меньше, и при $\tau \to \infty$ это количество равно нулю.

В аппарате полного вытеснения вновь поступающий объем реактантов полностью вытесняет прежний, и, следовательно, время пребывания отдельных частиц равно среднему времени τ (прямая *2*, параллельная оси ординат).

Каскад непрерывно действующих реакторов полного смешения

Неблагоприятное влияние эффекта полного смешения на распределение времени пребывания частиц в реакторе может быть уменьшено применением систем из нескольких последовательно соединенных реакторов (или секций), каждый из которых работает по схеме полного смешения, — каскада реакторов. С увеличением

числа ступеней каскада распределение времени пребывания в нем приближается к распределению в единичном реакторе полного вытеснения (рис. III. 54).

Функция распределения может быть вычислена по уравнению:

$$F(\tau/\bar{\tau}) = 1 - e^{-N\tau/\bar{\tau}}\left[1 + \frac{N\tau}{\bar{\tau}} + \frac{1}{2!}\left(\frac{N\tau}{\bar{\tau}}\right)^2 + \ldots \right.$$
$$\left. \ldots + \frac{1}{(N-1)!}\left(\frac{N\tau}{\bar{\tau}}\right)^{N-1}\right] \qquad \text{(III. 23)}$$

где N — число ступеней в каскаде.

Как видно из рис. III.54, при использовании каскада (батареи) реакторов полного смешения время пребывания отдельных частиц усредняется, стремясь к среднему с увеличением числа реакторов N.

Из сказанного очевидно, что в аппаратах полного смешения, так же как и в аппаратах промежуточных типов, конверсия при прочих равных условиях должна быть меньше, чем в аппаратах периодического действия.

Мак-Маллин и Вебер ввели понятие об эффективности непрерывно действующего аппарата (коэффициент полезного действия — к. п. д.), под которой подразумевали отношение времени пребывания частиц в реакционной зоне периодически действующего аппарата $\tau_{пер}$ ко времени их пребывания в реакционной зоне непрерывно действующего аппарата $\tau_{непр}$ (при условии достижения одинаковой конверсии исходного вещества и при равных объемах систем):

$$E = \left(\frac{\tau_{пер}}{\tau_{непр} N}\right)_{V,\, x} \qquad \text{(III. 24)}$$

Аналогичные расчеты были проделаны Плановским (рис. III. 55 и III. 56). Из графика на рис. III. 55 видно, что к. п. д. непрерывно действующего аппарата полного смешения тем выше, чем ниже порядок реакции и конверсия.

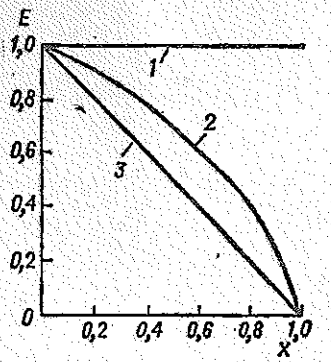


Рис. III. 55. Зависимость к. п. д. непрерывно действующих аппаратов E от конверсии и порядка реакции.

Реакции нулевого (1), первого (2) и второго (3) порядка.

Очевидно, что следует стремиться к устранению недостатков, свойственных непрерывным процессам. Это может быть достигнуто проведением их в следующих условиях:

1) обеспечивающих большую линейную скорость прохождения компонентов через реакционную зону; в этом случае работа аппарата приближается к схеме полного вытеснения и к. п. д. близок к единице;

2) обеспечивающих возможность естественного стекания жидких компонентов по насадочным телам или теплообменным элементам; в этих слу-

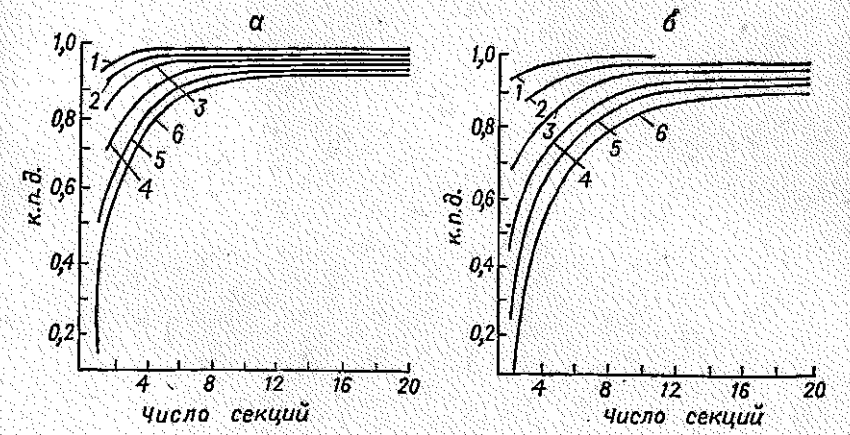


Рис. III.56. Влияние числа секций на к. п. д. многосекционного аппарата при минимальном времени пребывания частиц в аппарате:
а — реакции первого порядка; *б* — реакции второго порядка. Конверсия: *1* — 0,1; *2* — 0,2; *3* — 0,3; *4* — 0,4; *5* — 0,5; *6* — 0 6.

чаях аппарат работает также по схеме, близкой к схеме полного вытеснения;

3) с низкой степенью превращения исходного вещества; в этом случае реакционный аппарат при любой схеме его устройства будет работать с к. п. д. близким к единице;

4) в аппарате полного смешения с разделением его на несколько секций или ступеней; при наличии большого количества ступеней аппарат будет работать с к. п. д. близким к единице.

Кривые, приведенные на рис. III. 56, показывают, что к. п. д. многосекционного аппарата увеличивается с увеличением числа секций, со снижением конверсии и с уменьшением порядка реакции.

Выбор идеального реактора

Исходя из того, что в реакторах полного смешения реакции протекают медленнее, чем в реакторах полного вытеснения, а получить высокую конверсию затруднительно, следует применять такие реакторы для процессов, идущих со сравнительно невысокими скоростями. Реакторы вытеснения выгодно применять в случае относительно быстрых реакций.

Особое значение имеет правильный выбор типа реакторов при осуществлении сложных реакций, т. е. когда наряду с основной реакцией последовательно или параллельно протекает одна или несколько побочных. Как известно, эффективность таких сложных процессов оценивают величиной селективности (избирательности) γ, равной отношению количеств образовавшегося целевого и превращенного исходного компонентов.

Рассмотрим, как будет изменяться селективность процесса при последовательных и параллельных реакциях в реакторах

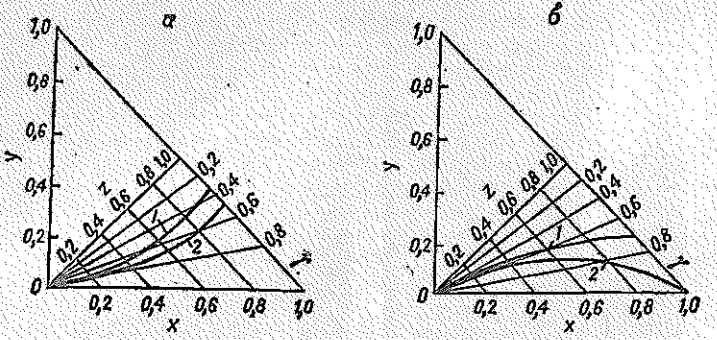


Рис III.57. Зависимость селективности последовательных (*а*) и параллельных (*б*) реакций от типа реактора:
1 — реактор полного смешения; *2* — реактор полного вытеснения.

различного типа. Для этого возьмем самые простые примеры, имея в виду, что в более сложных случаях характер закономерностей сохранится.

Для системы последовательных реакций

$$A_1 + A_2 \xrightarrow{k_1} A_1' + A_2'$$
$$A_1' + A_2 \xrightarrow{k_2} A_2' + A_3'$$

из которых первая является основной, а вторая побочной, обозначим через x конверсию исходного вещества A_1, а через y — относительное (к A_1) количество образовавшегося побочного вещества A_3'. Тогда количество образовавшегося целевого продукта A_1' будет равно $x - y$ и селективность

$$\gamma = \frac{x - y}{x}$$

Селективности, достигаемые в реакторах различных типов в зависимости от величин x и y при отношении констант скоростей $k_1/k_2 = 1$, показаны на рис. III.57. Очевидно, что с увеличением конверсии x селективность уменьшается в обоих типах реакторов, оставаясь всегда меньшей в реакторе полного смешения (рис. III.57, *а*) по сравнению с реактором полного вытеснения (например, при $x = 0{,}6$ селективность соответственно равна 0,4 и 0,61). Следовательно, для проведения таких реакций предпочтительнее пользоваться реакторами полного вытеснения.

Для системы параллельных реакций

$$A_1 + A_2 \xrightarrow{k_1} A_1' + A_2'$$
$$A_1 + 2A_2 \xrightarrow{k_2} 2A_2' + A_3'$$

величина селективности будет (при прежних обозначениях)

$$\gamma = \frac{x}{x + y}; \quad x + y = z$$

а зависимость ее от типа аппарата при различных x и y изобразится графиком (рис. III. 57, *б*). Из этого графика видно, что в данном случае селективность при применении реакторов полного смешения всегда выше, чем в реакторах полного вытеснения (например, при $x = 0{,}75$ селективность равна 0,87 и 0,7 соответственно). Следовательно, в данном случае реакторы первого типа предпочтительнее.

Неизотермические режимы идеальных реакторов

Математическое описание неизотермических реакторов представляет собой систему алгебраических и дифференциальных уравнений материального и теплового балансов, кинетики и теплообмена.

Для трубчатого реактора полного вытеснения, в котором протекает реакция первого порядка, изменения температуры и концентрации во времени описываются следующими уравнениями:

$$\frac{dT}{d\tau} = \frac{-K(T - T_т)\pi d}{f\rho c_p} + \frac{(-q)W_A}{\rho c_p} \qquad \text{(III. 25)}$$

$$\frac{dC_A}{d\tau} + W_A = 0 \qquad \text{(III. 26)}$$

$$W_A = f(T, C)$$

где K — коэффициент теплопередачи; T — температура в реакторе; $T_т$ — температура теплоносителя; d — диаметр аппарата (трубки); ρ — плотность; c_p — теплоемкость; f — площадь поперечного сечения потока; q — тепловой эффект реакции.

К этим двум уравнениям нужно добавить начальные условия:

$$C_A = C_{A0};\quad T = T_0;\quad T_т = T_{т0}\quad (\tau = 0)$$

Очевидно, первый член выражения (III. 25) теплового баланса описывает изменение температуры реакционной массы за счет теплопередачи через стенку, второй — в результате тепловыделения.

Следовательно, если процесс ведется адиабатически, то математическая модель упростится:

$$\frac{dT}{d\tau} = -\frac{qW_A}{\rho c_p}$$

$$\frac{dC_A}{d\tau} + W_A = 0;\quad W_A = f(C, T)$$

Начальные условия $C_A = C_{A0}$; $T = T_0$ $(\tau = 0)$.

Реальные реакторы

Режим в реальных реакторах существенно отличается от принятого для идеальных реакторов.

Во-первых, в реальных реакторах всегда существует продольное перемешивание, заключающееся в диффузионном и турбулентном перемещении частиц в направлениях параллельном (в том

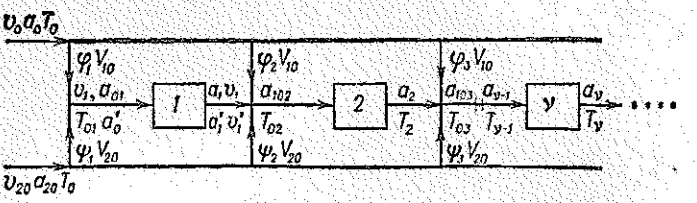


Рис. III.58. Схема модели полочного реактора с байпасированием газожидкостного потока по ступеням.

числе обратном) и перпендикулярном потоку реагирующих веществ. Продольное перемешивание приводит к тому, что распределение времени пребывания реагирующих веществ в реальных реакторах оказывается иным, чем в идеальных. Следовательно, глубина превращения и селективность процесса будут отличаться от рассчитанных по идеальной модели. Причины продольного перемешивания весьма различны. Оно может быть чисто гидродинамическим (конвективным); возможен перенос за счет молекулярной и турбулентной диффузии. Во-вторых, в реальных реакторах скорость химических превращений отлична от принимаемой в идеальных моделях, что связано с локальным тепло- и массопереносом. Чтобы учитывать это явление, необходимо в модель вместо уравнений формальной кинетики вводить соответствующие уравнения макрокинетики, учитывающие упомянутые явления.

Таким образом, модель реального процесса должна отражать не только закономерности собственно химических превращений, но и сопровождающие их явления массо- и теплопередачи с учетом гидродинамических условий и характера распределения времени пребывания компонентов реагирующей массы в реакционной зоне. Поэтому реальные модели должны быть конкретными для каждого процесса; математическая модель должна адекватно описывать процесс и, таким образом, быть основой для расчета оборудования, а также для анализа процесса и управления им.

В качестве примера реальных моделей, правда содержащих значительные упрощения, рассмотрим наиболее простую диффузионную модель адиабатического трубчатого реактора, а затем более сложный случай реактора с байпасированием, т. е. с подачей сырья в несколько точек по ходу процесса.

Диффузионная модель адиабатического трубчатого реактора. Для реакции первого порядка $A \rightarrow B$ на основе классических уравнений закона Фика и Фурье — Кирхгоффа, пренебрегая радиальным массо- и теплопереносом при установившемся состоянии и принимая одномерность системы, получаем математическую модель, включающую следующие уравнения:

для массы

$$D_L \frac{d^2C}{dx^2} - w\frac{dC}{dx} - kC_A e^{-E/RT} = 0 \qquad \text{(III.27)}$$

для энергии (теплоты)

$$\lambda_L \frac{d^2T}{dx^2} - w\rho g c_p \frac{dT}{dx} + (-q)\, kC_A e^{-E/RT} = 0 \qquad \text{(III. 28)}$$

Граничные условия, определяющие единственность решения приведенных выше дифференциальных уравнений для трубы конечной длины:

$$w\rho g c_p (T_0 - T) = -\lambda_L \frac{dT}{dx} \quad (x = 0)$$

$$w(C_0 - C) = -D_L \frac{dC}{dx} \quad (x = 0)$$

$$\frac{dC}{dx} = 0; \quad (x = l)$$

$$\frac{dT}{dx} = 0 \quad (x = l)$$

где D_L — коэффициент продольного переноса; C — концентрация реагента; w — линейная скорость потока; k — константа скорости реакции; T — температура; λ_L — коэффициент теплопроводности; $-q$ — тепловой эффект реакции; ρ — плотность; g — ускорение свободного падения; c_p — теплоемкость при постоянном давлении.

Эти уравнения приводят далее к обобщенному виду и решают с помощью ЭВМ.

Модель реактора с байпасированием. Реакторы с байпасированием реакционного потока наиболее характерны для современных сложных реакторов. Принципы их расчета на основе математической модели общие для сложных реакторов и имеют практическое значение.

Наиболее распространены две модели реакторов с байпасированием. Первая предусматривает подачу части исходного потока сырья в каждую секцию секционированного (например, полочного) реактора (рис. III. 58), вторая модель — с байпасированием части потока в виде короткозамкнутых циклов (рис. III. 59), она может применяться с равным успехом к секционированным реакторам и каскаду реакторов смешения.

Особенности модели с байпасированием рассмотрим на примере расчета реактора жидкофазного гидрирования 3,4-дихлорнитробензола в 3,4-дихлоранилин*. Реактор состоит из нескольких секций, заполненных твердым катализатором, через которые последовательно проходит газо-

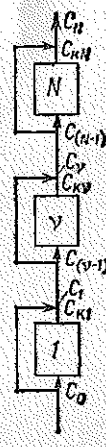


Рис. III. 59. Схема модели реактора с байпасированием части потока в виде короткозамкнутых циклов.

* *Безденежных А. А.* Математические модели химических реакторов. Киев, «Техніка», 1970. 176 с.

жидкостная реакционная смесь, причем часть свежей смеси вводится в каждую секцию. Сложность системы заставляет прибегать к упрощениям, главное из которых заключается в том, что система принимается квазигомогенной (а не трехфазной). Значения параметров и состояния системы — состава и температуры — до и после каждой ступени рассчитывают на основе уравнений материального и теплового балансов процессов смешения (реакционной массы и подпитки) и химического превращения соответственно.

Для определения размеров каждой из ступеней, в которых осуществляется адиабатическое гидрирование при прямоточном движении газожидкостной смеси, возможно использование квазигомогенной модели адиабатического реактора полного вытеснения непрерывного действия.

Для произвольной ν-й ступени N-ступенчатого реактора:

материальный баланс смешения

$$a_{0\nu}\sum_{i=1}^{\nu}\varphi_i = a_0\varphi_\nu + a_{i-1}\sum_{i=1}^{\nu-1}\varphi_i \qquad \text{(III. 29)}$$

материальный баланс гидрирования

$$a_\nu = a_{0\nu}(1 - x_\nu) \qquad \text{(III. 30)}$$

Тепловой баланс смешения при допущении, что изменение энтальпии жидкой фазы мало в сравнении с изменением энтальпии газовой фазы, а объем последней практически постоянен:

$$T_{0\nu} = T_{\nu-1}\frac{\sum_{i=1}^{\nu-1}\psi_i}{\sum_{i=1}^{\nu}\psi_i} + \frac{\psi_i}{\sum_{i=1}^{\nu}\psi_i}T_{xi} \qquad \text{(III. 31)}$$

Тепловой баланс ступени:

$$T_\nu = T_{0\nu} + m_\nu x_\nu$$

Изменение температуры смеси в ν-й ступени:

$$m_\nu = \frac{qa_{10\nu}v_{1\nu}}{c_{p1}\rho_1 v_{1\nu} + c_{p2}\rho_2 v_{2\nu}} \qquad \text{(III. 32)}$$

где

$$v_{1\nu} = v_{10}\sum_{i=1}^{\nu}\varphi_i \qquad \text{(III. 33)}$$

$$v_{2\nu} = v_{20}\sum_{i=1}^{\nu}\psi_i \qquad \text{(III. 34)}$$

$$v_{20} = \frac{qa_{10}v_{10} - c_{p1}\rho_1 v_{10}(T_к - T_н)}{\psi_1 c_{p2}\rho_2(T_к - T_н) + (1 - \psi_1)c_{p2}\rho_2(T_к - T_н)} \qquad \text{(III. 35)}$$

$$\sum_{i=1}^{N}\varphi_i = 1 \qquad \text{(III. 36)}$$

$$\sum_{i=1}^{N}\psi_i = 1 \qquad \text{(III. 37)}$$

где v_{10}, v_{20} — объемные скорости подачи исходной смеси нитросоединений и водорода, м³/с; $v_{1\nu}, v_{2\nu}$ — то же, но на входе в ν-ю ступень; φ_ν, ψ_ν — объемные доли подачи исходной смеси нитросоединений и водорода на ν-ю ступень; a_{10} — начальная концентрация гидрируемого вещества, кмоль/м³; $a_{10\nu}, a_\nu$ — концентрация гидрируемого вещества на входе и выходе ν-й ступени, кмоль/м³; $T_н$, $T_к$ — температура газожидкостного потока на входе в первую ступень и выходе из последней ступени реактора, °С; $T_х$ — температура захоложенного водорода, подаваемого под ступени реактора, кроме первой, °С; $T_{0\nu}$, T_ν — температура газожидкостного потока на входе и выходе ν-й ступени; m_ν — изменение температуры смеси в ν-й ступени, °С; x_ν — степень превращения гидрируемого вещества на ν-й ступени, мольные доли; $\nu = 1, 2, \ldots, i, \ldots, N$ — число ступеней в реакторе.

Пример III. 1. Процесс жидкофазного гидрирования 3,4-дихлорнитробензола (3,4-ДХНБ) в 3,4-дихлоранилин (3,4-ДХА) описывается суммарной реакцией:

$$C_6H_3Cl_2NO_2 + 3H_2 \longrightarrow C_6H_3Cl_2NH_2 + 2H_2O + 552{,}9 \text{ кДж/моль}$$

В кинетической области уравнение скорости гидрирования 3,4-ДХНБ в 3,4-ДХА W_ν [в кмоль/(с·м³ катализатора)] под давлением до 200 кгс/см² может быть записано в виде:

$$W_\nu = a_{10\nu}\frac{dx_\nu}{d\tilde{\tau}} = 2{,}15 \cdot 10^4 e^{-10\,600/RT_\nu} a_{10\nu}^{0{,}8}(1 - x_\nu)^{0{,}8} a_{20} \qquad \text{(III. 38)}$$

где $a_{10\nu}$ — концентрация 3,4-ДХНБ на входе ν-й ступени, кмоль/м³; a_{20} — концентрация растворенного водорода в жидкости, кмоль/м³; $\tilde{\tau} = V_\nu/v_{1\nu}$ — среднее время, с; V_ν — объем слоя катализатора в ν-й ступени, м³; $v_{1\nu}$ — объемная скорость растаора 3,4-ДХНБ в анилине через ν-ю ступень, м³/с.

Определить концентрацию, температуру, объемную скорость и длину слоя катализатора для каждой из ступеней реактора при продольно-поперечной подаче раствора 3,4-ДХНБ и газообразного водорода.

Исходные данные:

$v_{10} = 0{,}000225$ м³/с — $T_н = 60$ °С

$a_{10} = 1{,}7$ кмоль/м³ — $T_к = 90$ °С

$a_{20} = 0{,}116$ кмоль/м³ — $T_х = 20$ °С

$x_\nu \approx 1$ — $p = 200$ кгс/см²

$-q = 552{,}9 \cdot 10^3$ кДж/кмоль — $\rho_1 = 1120$ кг/м³

$c_{p1} = 2{,}093$ кДж/(кг·°С) — $\rho_2 = 14{,}9$ кг/м³ (при 55 °С)

$c_{p2} = 7{,}325$ кДж/(кг·°С) — $\rho_2 = 14{,}0$ кг/м³ (при 75 °С)

Решение. По технологическим соображениям принимаем число царг-ступеней $N = 3$ и диаметр $d_р = 0{,}48$ м.

Из условия равенства контактных нагрузок согласно выражению (III. 36) находим:

$$\varphi_1 = \varphi_2 = \varphi_3 = 0{,}333$$

По формуле (III. 33) определяем

$$v_{11} = v_{10}\varphi_1 = 2{,}25 \cdot 10^{-4} \cdot 0{,}333 = 0{,}75 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3/\text{с}$$

$$v_{12} = v_{10}(\varphi_1 + \varphi_2) = 2{,}25 \cdot 10^{-4}(0{,}333 + 0{,}333) = 1{,}50 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3/\text{с}$$

$$v_{13} = v_{10}(\varphi_1 + \varphi_2 + \varphi_3) =$$

$$= 2{,}25 \cdot 10^{-4}(0{,}333 + 0{,}333 + 0{,}333) = 2{,}25 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3/\text{с}$$

Величину разогрева на первой ступени целесообразно принимать равной максимально допустимой разности температур на входе в реактор и выходе из него:

$$m_1 = T_к - T_н = 90 - 60 = 30\ °C$$

Подставив m_1 в (III. 32) и решив относительно v_{21}, получим:

$$v_{21} = \frac{qa_{101}v_{11} - m_1c_{p1}\rho_1 v_{11}}{m_1 c_{p2}\rho_2} =$$

$$= \frac{552{,}9 \cdot 10^3 \cdot 1{,}7 \cdot 0{,}75 \cdot 10^{-4} - 30 \cdot 2{,}093 \cdot 1120 \cdot 0{,}75 \cdot 10^{-4}}{30 \cdot 7{,}325 \cdot 14} =$$

$$= 1{,}04 \cdot 10^{-2}\ м^3/с$$

Согласно равенству (III. 34)

$$\psi_1 = \frac{v_{21}}{v_{20}} = \frac{1{,}04 \cdot 10^{-2}}{v_{20}}$$

Подставив ψ_1 в уравнение (III. 35), получим:

$$v_{20} = \frac{552{,}9 \cdot 10^3 \cdot 1{,}7 \cdot 2{,}25 \cdot 10^{-4} - 2{,}093 \cdot 1120 \cdot 0{,}75 \cdot 10^{-4}\,(90-60)}{\frac{1{,}04 \cdot 10^{-2}}{v_{20}} 7{,}325 \cdot 14\,(90-60) + 7{,}325 \cdot 14{,}9\,(90-20)\left(1 - \frac{1{,}04 \cdot 10^{-2}}{v_{20}}\right)}$$

Отсюда $v_{20} = 1{,}906 \cdot 10^{-2}$ м^3/с. Следовательно

$$\psi_1 = \frac{1{,}04 \cdot 10^{-2}}{v_{20}} \frac{1{,}04 \cdot 10^{-2}}{1{,}906 \cdot 10^{-2}} = 0{,}546$$

$$\psi_2 = \psi_3 = \frac{1 - 0{,}546}{2} = 0{,}227$$

Отсюда

$$v_{21} = v_{20}\psi_1 = 1{,}906 \cdot 10^{-2} \cdot 0{,}546 = 1{,}04 \cdot 10^{-2}\ м^3/с$$

$$v_{22} = v_{20}(\psi_1 + \psi_2) = 1{,}906 \cdot 10^{-2}(0{,}546 + 0{,}227) =$$

$$= 1{,}47 \cdot 10^{-2}\ м^3/с$$

$$v_{23} = v_{20}(\psi_1 + \psi_2 + \psi_3) = 1{,}906 \cdot 10^{-2}(0{,}546 + 0{,}227 + 0{,}227) =$$

$$= 1{,}906 \cdot 10^{-2}\ м^3/с$$

Из равенств (III. 29) и (III. 30) с учетом условия $x_v \approx 1$ находим:

$$a_1 = a_2 = a_3 = 0$$

$$a_{101} = a_{10} = 1{,}7\ кмоль/м^3$$

$$a_{102} = \frac{\varphi_2}{\varphi_1 + \varphi_2} a_{10} = \frac{0{,}333 \cdot 1{,}7}{0{,}333 + 0{,}333} = 0{,}85\ кмоль/м^3$$

$$a_{103} = \frac{\varphi_3}{\varphi_1 + \varphi_2 + \varphi_3} a_{10} = \frac{0{,}333}{0{,}333 + 0{,}333 + 0{,}333} 1{,}7 = 0{,}567\ кмоль/м^3$$

По формуле (III. 32) находим:

$$m_2 = \frac{552{,}9 \cdot 10^3 \cdot 0{,}85 \cdot 1{,}50 \cdot 10^{-4}}{2{,}093 \cdot 1120 \cdot 0{,}54 + 7{,}325 \cdot 14 \cdot 53{,}05} = 21\ °C$$

$$m_3 = \frac{0{,}552 \cdot 10^3 \cdot 0{,}567 \cdot 0{,}81}{2{,}093 \cdot 1120 \cdot 0{,}81 + 7{,}325 \cdot 14 \cdot 68{,}6} = 16\ °C$$

Из выражений (III. 31) получим:

$$T_{01} = T_н = 60\ °C$$

$$T_1 = T_{01} + m_1 x_1 = 60 + 30 \cdot 1 = 90\ °C$$

$$T_{02} = \frac{\psi_1}{\psi_1 + \psi_2} T_1 + \frac{\psi_2}{\psi_1 + \psi_2} T_x =$$

$$= \frac{0{,}546}{0{,}546 + 0{,}227} 90 + \frac{0{,}227}{0{,}546 + 0{,}227} 20 = 69\ °C$$

$$T_2 = T_{02} + m_2 x_2 = 69 + 21 \cdot 1 = 80\ °C$$

$$T_{03} = \frac{\psi_1 + \psi_2}{\psi_1 + \psi_2 + \psi_3} T_2 + \frac{\psi_3}{\psi_1 + \psi_2 + \psi_3} T_x =$$

$$= \frac{0{,}546 + 0{,}227}{0{,}546 + 0{,}227 + 0{,}227} 90 + \frac{0{,}227}{0{,}546 + 0{,}227 + 0{,}227} 20 = 74\ °C$$

$$T_3 = T_к = T_{03} + m_3 x_3 = 74 + 16 = 90\ °C$$

Из-за незначительности D_L и λ_L (III. 27)—(III. 28) членами, учитывающими продольный перенос вещества и тепла, в первом приближении можно пренебречь и рассматривать реактор как аппарат полного вытеснения.

Тогда с учетом выражения (III. 38) получаем:

$$\frac{dx}{dl} = \frac{a_{20} F}{a_{10v}^{0,2} v_{1v}} 0{,}773 \cdot 10^8 e^{-10000/RT_v} (1 - x_v)^{0,8}$$

$$\frac{dT}{dl} = \frac{-q v_{1v} a_{10v}}{c_{p1}\rho_1 v_{1v} + c_{p2}\rho_2 v_{2v}} \frac{dx_v}{dl} \qquad \text{(III. 39)}$$

где $F = 0{,}785 d_p^2 = 0{,}785 \cdot 0{,}48^2 = 0{,}182$ м^2 — площадь царги; R — газовая постоянная.

Решение уравнений (III. 39) выполнено на МН-7. Результаты представлены в виде кривых на рис. III. 60. На рисунке видно, что процесс гидрирования на первой ступени заканчивается на длине слоя катализатора $l_1 = 0{,}4$; на второй — $l_2 = 0{,}5$; на третьей — $l_3 = 0{,}8$ м. При этих данных и $F = 0{,}182$ м^2 объемы слоев катализатора $V_1 = 0{,}073$; $V_2 = 0{,}091$; $V_3 = 0{,}146$ м^3. Переходя к контактным нагрузкам, получаем для первой ступени 1,2, для второй — 0,97; для третьей — 0,6 кг 3,4-ДХНБ на 1 л катализатора.

По данным экспериментальных исследований длительность работы катализатора без снижения активности при слое высотой 1 м, контактных нагрузках 0,2—0,28 кг 3,4-ДХНБ на 1 л катализатора, начальной температуре 60—90 °С, $x_0 = 1$ равна 2000 ч. При тех же условиях, но контактной нагрузке 1,1 кг 3,4-ДХНБ на 1 л катализатора и $x_0 = 0{,}5$—$0{,}8$ катализатор без снижения активности работает приблизительно 700 ч.

Следовательно, можно ожидать, что на первой ступени катализатор при $l_1 = 0{,}4$ будет работать 700 ч, на остальных — более длительно. По конструктивным соображениям целесообразно, чтобы слой катализатора на ступенях был одинаковым по высоте. Исходя из имеющихся типоразмеров для колонн, рассчитанных на работу под давлением до 320 кгс/см^2 и при температуре до 150 °С, принимаем при числе ступеней $N = 3$

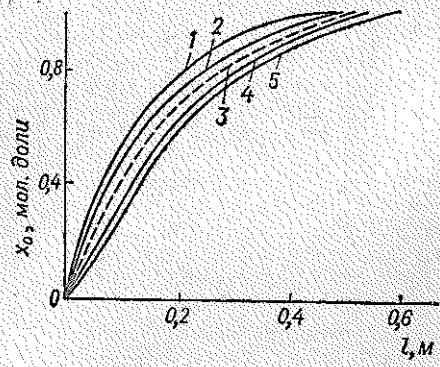


Рис. III. 60. Расчетные кинетические кривые для реакции гидрирования 3,4-дихлорнитробензола (x_0—конверсия).

высоту слоя катализатора в каждой из них 1,5 м. При этом контактная нагрузка на каждой из ступеней составит 0,336 кг 3,4-ДХНБ на 1 л катализатора; длительность работы слоя катализатора 2000 ч.

Поскольку теоретическая конверсия $x_0 = 1$ мол. доли возможна лишь при бесконечно большой высоте слоя катализатора, то в промышленных условиях целесообразно иметь четвертую ступень, в которой остатки 3,4-ДХНБ (10—20% от исходного количества) могли бы быть восстановлены до 0,998—0,999 (кривые *4*, *5* на рис. III. 60).

Окончательно для процесса гидрирования 3,4-ДХНБ в 3,4-ДХА принимаем 4 ступени с высотой слоя катализатора в каждой 1,5 м.

Статистические модели

Во многих случаях уровень знаний о механизме, кинетике и закономерностях процессов недостаточен для составления физически обоснованной математической модели. Тогда можно воспользоваться статистическими методами, позволяющими получить математическую модель, которая включает все существенные переменные, путем обработки данных больших серий специально спланированных экспериментов (активный эксперимент) или имеющихся в распоряжении результатов работы установок (пассивный эксперимент).

Математическое описание процесса на основе статистической обработки данных пассивного или активного эксперимента получают в виде функциональной зависимости, связывающей выходную величину процесса y (конверсия, выход, селективность, стоимость единицы продукции и т. п.) с переменными x, такими, как температура, давление, концентрация исходных продуктов в смеси и другие характеристики условий процесса:

$$y = \varphi(x_1, x_2, \ldots, x_n) \qquad \text{(III. 40)}$$

Величины x и y называют соответственно факторами и функцией отклика, геометрическое изображение которой в координатном пространстве с координатами $x_1, x_2, \ldots, x_n$ (факторное пространство) называется поверхностью отклика. Вид этой поверхности может быть различным (рис. III. 61) и соответственно разными оказываются пути достижения оптимума. В большинстве случаев аналитическое выражение функции отклика неизвестно и приходится ограничиваться представлением ее в некоторой точке факторного пространства с координатами x_{10}, x_{20}, ... полиномом n-й степени в виде уравнения регрессии:

$$y = b_0 + \sum_{i=1}^{n} b_i x_i + \sum_{i<j}^{n} b_{ij} x_i x_j + \sum_{i=1}^{n} b_{ii} x_i^2 + \cdots \qquad \text{(III. 41)}$$

где y — приближенное значение выходной величины; b_0, b_i, b_{ij}, b_{ii} — коэффициенты регрессии, причем b_0 — константа; b_i, b_{ij}, b_{ii} — соответственно эффекты первого порядка (линейные, взаимодействия, квадратичные).

Уравнение (III. 41) и служит основой для составления статистических моделей химических процессов. Существует ряд методов,

описанию которых посвящена обширная специальная литература. Наиболее распространены методы множественного регрессионного анализа, полного и дробного факторного эксперимента.

Регрессионный анализ. Этот метод используется, когда на результаты процесса влияет большое число входных переменных x_i, причем характер влияния каждой из них и совокупности на выходную величину y неизвестен.

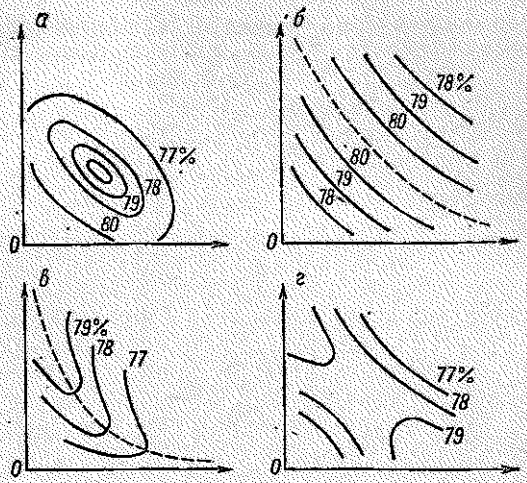


Рис. III.61. Типы поверхностей отклика: $y = \varphi(x_1\ x_2)$
а — «симметричная горка», *б* — «стационарное возвышение», *в* — «хребет»; *г* — «седло».

Предметом регрессионного анализа является определение коэффициентов в уравнении (III.41). Регрессионный анализ можно применять, если число членов уравнения (III.41) определено, а число экспериментов n больше числа коэффициентов.

Для определения коэффициентов регрессии применяют метод наименьших квадратов, минимизируя сумму квадратов отклонений F экспериментальных $y_э$ и рассчитанных $y_р$ величин:

$$F = \sum_{u=1}^{n} [y_{uэ} - (b_0 x_{0u} + b_1 x_{1u} + \ldots + b_k x_{ku})]^2 = \sum_{u=1}^{n} \left(y_{uэ} \sum_{i=0}^{k} b_i x_{iu} \right)^2 \qquad \text{(III. 42)}$$

где u — номер эксперимента; k — число переменных.

В качестве примера математических моделей, полученных методом регрессионного анализа данных эксплуатации промышленных установок, можно привести модель процесса синтеза винилацетилена, найденную Арунянцем и Агаповым:

$$y_1 = 16{,}6140 - 0{,}082617x_1 + 0{,}0308898x_2 - 0{,}0362547x_4 - 0{,}214403\,(x_2 - \bar{x}_2)\,(x_3 - \bar{x}_3) + 0{,}327725\,(x_2 - \bar{x}_2)\,(x_5 - \bar{x}_5) + 0{,}0205931\,(x_4 - \bar{x}_4)\,(x_5 - \bar{x}_5) + 1{,}267285\,(x_3 - \bar{x}_3)^2 \qquad \text{(III. 43)}$$

$$y_2 = 1{,}3357 - 0{,}01197569x_1 - 0{,}00207018x_4 + 0{,}114418x_3 + 1{,}687666x_6 - 0{,}02570156\,(x_2 - \bar{x}_2)\,(x_6 - \bar{x}_6) - 0{,}01934651\,(x_2 - \bar{x}_2)\,(x_3 - \bar{x}_3) + 0{,}01903758\,(x_3 - \bar{x}_3)^2 \qquad \text{(III. 44)}$$

где x_1 — расход ацетилена в реакторе, м³/ч; x_2 — температура, °С; x_3 — разность температур реакционной зоны и сырья; x_4 — давление над слоем катализатора, $x_4 \cdot 133{,}32$ Н/м²; x_5, x_6 — концентрация

соответственно винил- и дивинилацетилена в исходном газе, объемн.%; $\bar{x}_i$ — среднее значение линейного параметра; y_1, y_2 — концентрация соответственно винил- и дивинилацетилена в реакторном газе, объемн.%.

Другими исследователями для того же процесса получены другие уравнения регрессии, содержащие другие линейные параметры. Кантарджан и Даллакян приводят такие уравнения:

$$y_1 = 7{,}836 + 0{,}094x_2 - 0{,}00095x_1 - 2{,}021x_6 + 9{,}57x_6 + 1{,}7x_7 \quad \text{(III. 45)}$$

$$y_2 = 1{,}397 + 0{,}007x_2 - 0{,}00013x_1 + 0{,}326x_4 - 0{,}043x_5 + 0{,}233x_7 \quad \text{(III. 46)}$$

где x_1 — расход ацетилена в реакторе, м³/ч; x_2 — температура, °С; x_4 — pH катализатора; x_5 — кислотность катализатора, %; $x_6 \cdot 10^{-3}$ — плотность катализатора, кг/м³; x_7 — содержание винилацетилена в исходном газе, объемн.%.

Обе группы авторов указывают на адекватность моделей. Отсюда, если учесть различия в линейных параметрах, следует, что математическая модель, получаемая путем регрессионного анализа, носит формальный характер, ни в коем случае не вскрывает существа процесса и пригодна лишь для конкретного случая. Тем не менее такие конкретные случаи встречаются часто и применение модели рассматриваемого типа полезно.

Использование методов математической статистики для обработки результатов пассивного эксперимента с целью получения математической модели не всегда приводит к желаемым результатам. Дело в том, что имеющиеся в распоряжении данные не всегда точны, а диапазоны варьирования и даже ассортимент переменных могут быть недостаточными. Эти недостатки могут быть преодолены при выводе математической модели на основе активного, планируемого эксперимента.

Метод факторного эксперимента. Этот метод получения математической модели требует проведения экспериментов и широко распространен в практике технологических исследований. Поэтому знакомство с ним необходимо как для сознательной работы с литературой, так и для самостоятельной научно-инженерной работы. Для получения адекватной математической модели необходимо определить влияние на выходную величину всех существенных параметров — факторов и эффектов их взаимодействия. При этом желательно, чтобы число опытов было минимальным и вместе с тем достаточным. Указанная задача решается методом полного факторного эксперимента, а при учете большого количества факторов — методом дробных реплик.

Под полным факторным экспериментом понимают эксперимент, в котором все переменные (например, температура, давление, расходы и т. п.) варьируются на двух уровнях *. Эти уровни получают исходя из выбранного основного уровня переменной вели-

* Варьирование всех факторов на двух уровнях допустимо, так как исходит из предположения о линейности функции отклика (чтобы определить направление прямой, достаточно знать координаты двух точек).

чины x_i и шага варьирования Δx_i путем прибавления или вычитания для верхнего и нижнего уровней соответственно. Условно верхний и нижний уровень обозначают символами $+1$ и -1 или, проще, знаками плюс и минус.

При наличии n факторов, варьируемых в двух уровнях, очевидно, число необходимых экспериментов составит 2^n. Для примера, если варьируются два фактора, то все возможные комбинации опытов будут исчерпаны, если поставить четыре опыта. Зато при семи факторах число опытов достигает 128 и осуществление такой работы затруднительно. Поэтому полный факторный эксперимент редко проводят при числе факторов более трех.

Условия полного факторного эксперимента записывают в виде таблицы, называемой матрицей планирования. В первой графе этой таблицы записывают номер опыта, во второй — значения фиктивной величины $x_0 \equiv 1$ (она необходима для вычисления величины b_0 в уравнении регрессии), в третьей и последующих графах — значения переменных x_1, x_2 и т. д., далее записывают произведения факторов, необходимых для оценки эффектов взаимодействия между ними. Наконец, в последней графе указывают экспериментально полученные значения выходной величины y. Для примера приведем табл. III. 3, представляющую матрицу планирования опытов для двух факторов (полный факторный эксперимент типа 2).

Таблица III. 3

Полный факторный эксперимент типа 2

Номер опыта	Матрица планирования				Выходная величина y
	x_0	x_1	x_2	$x_1 \cdot x_2$	
1	+	+	+	+	y_1
2	+	−	−	+	y_2
3	+	+	−	−	y_3
4	+	−	+	−	y_4

Входящие в матрицу планирования переменные x_i связаны с исходными X соотношением:

$$x_i = \frac{X_i - X_{i0}}{\Delta X_i} \qquad \text{(III. 47)}$$

где X_i — верхний (нижний) уровень переменной.

Результаты эксперимента, проведенного по плану 2, можно выразить расчетным уравнением связи:

$$y = b_0 + b_1 x_1 + b_2 x_2 + \ldots + b_n x_n + b_{12} x_1 x_2 + b_{13} x_1 x_3 + \ldots$$

Коэффициенты b_0, b_1, b_2, ..., b_n вычисляют по формуле:

$$b_i = \frac{\sum_{q=1}^{N} x_{iq} y_q}{N}; \quad i = 0, 1, 2, \ldots, n \qquad \text{(III. 48)}$$

где x_{iq} — значение i-й переменной на q-й комбинации опытов при $i \neq 0$; $x_{iq} \equiv 1$; y_q — значение выходной величины на q-й комбинации опытов; N — число опытов.

Коэффициенты взаимодействия первого порядка определяются по формуле:

$$b_{ij} = \frac{\sum_{q=1}^{N} x_{iq} x_{jq} y_q}{N}; \quad i \neq j; \quad ij = 1, 2, \ldots, n \qquad \text{(III. 49)}$$

Подобным образом находят коэффициенты взаимодействия высших порядков. Оценка адекватности полученной математической модели осуществляется путем вычисления дисперсии результатов расчета и затем сравнения величины критерия Фишера $F = S_p^2 / S_э^2$ (где $S_э^2$ — экспериментально найденная дисперсия величины y) с критическим значением критерия Фишера $F_к$ для выбранного уровня значимости (табл. III. 4). Дисперсия результатов расчета определяется по формуле:

$$S_p^2 = \frac{\sum_{u=1}^{n} (y_{uэ} - y_{uр})^2}{f} \qquad \text{(III. 50)}$$

где $y_{uэ}$ — экспериментальное значение y в опыте u; $y_{uр}$ — расчетное значение y в опыте u; $f = N - n$ — число степеней свободы.

Таблица III. 4

Критерий $F_к$ для уровней значимости 5% (верхняя строка) и 1% (нижняя строка)

Число степеней свободы для меньшей дисперсии	Число степеней свободы для большей дисперсии				
	2	6	10	16	∞
2	19,00 99,01	19,33 99,33	19,39 99,40	19,43 99,44	19,50 99,50
6	5,14 10,92	4,28 8,47	4,06 7,87	3,92 7,52	3,67 6,88
10	4,10 7,56	3,22 5,39	2,97 4,85	2,82 4,52	2,54 3,91
16	3,63 6,23	2,74 4,20	2,49 3,69	2,33 3,37	2,01 2,75

Найденную величину F сравнивают с критическим значением критерия $F_к$ (Фишера) для выбранного уровня значимости (см. табл. III. 4). При $F_к > F$ уравнение регрессии можно считать адекватным. В противном случае следует проверить уравнение с большим числом коэффициентов.

При линейной зависимости y от $x_1, \ldots, x_n$ для характеристики связи y и переменных $x_1, \ldots, x_к$ используют коэффициент множественной корреляции R. Его рассчитывают по соотношению:

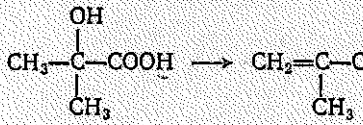
$$R = \sqrt{b_1 r_{x_1 y} + b_2 r_{x_2 y} + \ldots + b_к r_{x_к y}} \qquad \text{(III. 51)}$$

Значение R может лежать в пределах от -1 до $+1$. Чем ближе $|R|$ к 1, тем полнее учтены факторы, влияющие на y. Близость $|R|$ к нулю говорит об отсутствии связи между y и $x, \ldots, x_n$. Коэффициент $|R|$ можно считать значимым, т. е. отличным от нуля, если $(|R|\sqrt{n-1}) > 3$.

Если уравнение адекватно, проверяют значимость коэффициентов b_i, как описано на стр. 146.

Если коэффициент b_i окажется статистически незначимым, его заменяют нулем; это означает, что в исследованных экспериментальных условиях входная переменная x_i не влияет на выходную переменную y.

Пример III. 2. Выход метакриловой кислоты при получении ее дегидратацией α-окиснзомасляной кислоты (ИМК) по реакции



зависит от температуры, концентрации изомасляной кислоты в водном растворе и объемной скорости подачи последнего в реактор.

Составить математическую модель процесса, применяя полный факторный эксперимент.

Обозначим: y_1 — выход метакриловой кислоты, % (от теоретического); x_1 — температура, °С; x_2 — концентрация ИМК, %; x_3 — объемная скорость, л/(л катализатора·ч).

Р е ш е н и е. Функция отклика

$$y = \varphi(x_1, x_2, x_3)$$

Уровни факторов и интервалы их варьирования

Факторы	Уровни факторов			Интервал варьирования
	основной	верхний	нижний	
Температура	255	270	240	15
Концентрация ИМК . . .	20	30	10	10
Объемная скорость . . .	0,5	0,6	0,4	0,1

Матрица планирования и результаты экспериментов 2^3

Номер опыта	Уровень факторов				y_1
	x_0	x_1	x_2	x_3	
1	+	−	−	−	53,0
2	+	+	−	−	65,3
3	+	+	+	−	76,1
4	+	+	+	+	77,0
5	+	−	−	+	72,7
6	+	+	−	+	56,1
7	+	−	+	+	81,0
8	+	+	+	+	74,1

Вычисляем коэффициенты $b_0, b_1, \ldots, b_{123}$ уравнения регрессии:

$$y = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_{12}x_1x_2 + b_{13}x_1x_3 + b_{23}x_2x_3 + b_{123}x_1x_2x_3$$

Пользуясь формулами III. 48, III. 49, получаем все величины, например:

$$b_0 = \frac{\sum_{q=1}^{N=8} x_{0q}y_{1q}}{N} =$$

$$= \frac{1\cdot 53{,}0 + 1\cdot 65{,}3 + 1\cdot 76{,}1 + 1\cdot 77{,}02 + 1\cdot 72{,}7 + 1\cdot 56{,}1 + 1\cdot 81{,}0 + 1\cdot 74{,}1}{8} = 69{,}41$$

В результате этих расчетов получаем после подстановки найденных коэффициентов следующую математическую модель:

$$y_1 = 69{,}41 + 1{,}26x_1 + 7{,}62x_2 + 1{,}56x_3 - 0{,}21x_1x_2 - \\ - 4{,}70x_1x_3 - 0{,}94x_2x_3 + 2{,}60x_1x_2x_3$$

Проверяем адекватность модели. Рассчитываем величины y и находим соответствующие квадраты разностей:

y_{pq}	$(y_q - y_{pq})^2$	y_{pq}	$(y_q - y_{pq})^2$
40,52	155,50	70,12	6,66
68,06	7,60	57,46	1,85
73,26	8,06	78,70	13,70
79,56	6,56	76,60	6,25

Число степеней свободы

$$f_1 = N - n = 8 - 3 = 5$$

По формуле (III. 50) находим

$$S_p^2 = \frac{\sum_{q=1}^{8} (y_{uэ} - y_{uр})^2}{f_1} = \frac{155{,}50 + 7{,}60 + \ldots + 6{,}25}{5} = 41{,}2$$

По экспериментальным данным ошибка опыта $S_э^2 = 3{,}24$; $f_2 = 3$. Критерий Фишера

$$F = \frac{41{,}2}{3{,}24} = 12{,}7$$

Табличное значение $F_к$ при $f_1 = 5$, $f_2 = 3$ и $p = 0{,}95$ равно 9,00 *. Следовательно, $F > F_к$, т. е. условие адекватности не выполняется. Однако расхождение незначительно и им можно пренебречь.

Проверка условий значимости с помощью критерия Стьюдента (Ч. Хикс). Дисперсия коэффициентов

$$S_b^2 = \frac{S_э^2}{N} = \frac{3{,}24}{8} = 0{,}405; \quad S_b = 0{,}64$$

При $f_к = N - 1 = 8 - 1 = 7$ и $p = 0{,}95$ критерий Стьюдента $t = 1{,}9$ $t_S(в) = 1{,}9 \cdot 0{,}64 \approx 1{,}2$.

Таким образом, за исключением b_{12} и b_{23}, все остальные коэффициенты значимы.

С учетом значимости коэффициентов уравнение запишется в виде:

$$y_1 = 69{,}41 + 1{,}26x_1 + 7{,}62x_2 + 1{,}56x_3 - 4{,}70x_1x_3 + 2{,}60x_1x_2x_3$$

---

* *Хикс Ч.* Основные принципы планирования эксперимента. М., «Мир», 1967. 181 с.

Для перехода к уравнению в натуральных единицах измерения вместо x_i подставляем правую часть из равенства (III.47) с числовыми значениями X_{i0} и ΔX_i для основного уровня и шага варьирования.

Полученная математическая модель может быть использована для дальнейших расчетов, в частности для вычисления объема катализатора.

Как отмечалось выше, число опытов, необходимых для нахождения математической модели методом полного факторного эксперимента, растет с возрастанием числа факторов по показательной функции. Для сокращения числа опытов предложен метод дробных реплик, при котором определение коэффициентов уравнения регрессии проводят на основе лишь части полного факторного эксперимента. Так, в случае трех переменных можно вместо восьми опытов поставить четыре, применив полуреплику — факторный эксперимент для двух переменных с включением в него третьей переменной таким образом, чтобы $x_3 = x_1x_2$ или $x_3 = -x_1x_2$. Равенства такого типа называют генерирующими соотношениями.

При изучении влияния большого числа переменных — четырех, пяти, шести и т. д. — можно применять четверть реплики и т. д. Для обозначения дробных реплик, в которых p линейных эффектов приравнены к эффектам взаимодействия, принято пользоваться записью типа 2^{n-p}. Соответственно полуреплика обозначается 2^{n-1}, четвертьреплика 2^{n-2} и т. д.

Метод дробных реплик приводит практически к таким же результатам, как и рассмотренный выше метод полного факторного эксперимента. Он подробно излагается в многочисленных руководствах по планированию эксперимента.

Факторный эксперимент и дробные реплики позволяют получить явный вид функции отклика, но это выражение может быть далеким от оптимума. Чтобы найти оптимальный вариант математической модели, необходимо провести дополнительные эксперименты.

Расчет реакторов для систем газ — твердый катализатор

Основными задачами расчета реакторов для систем газ — твердый катализатор являются: определение объема катализатора, необходимого для достижения заданной степени превращения, определение высоты слоя катализатора, наивыгоднейшего числа реакторов и, наконец, диаметра труб или эквивалентного диаметра межтрубного пространства (если используется реактор трубчатого типа).

Для полного и обоснованного расчета реактора рассматриваемого типа, как, впрочем, и любого другого, необходимо составление реальной математической модели, включающей всю систему уравнений кинетики, макрокинетики, гидродинамики и теплообмена. Наличие такой модели и необходимых численных коэффициентов — кинетических констант, коэффициентов диффузии, тепло- и

массообмена позволяет получить требуемое решение — определить оптимальные размеры реактора и условия ведения процесса.

Наиболее простой и распространенной формой реальной модели является диффузионная модель, в основе которой лежит допущение о том, что реакционный объем является квазигомогенным, а вещество и тепло переносятся за счет диффузии и теплопроводности.

В ряде случаев диффузионная модель требует уточнения с целью более полного учета гидродинамической обстановки в слое катализатора. В частности, необходимо бывает учитывать существование в слое катализатора застойных зон.

Диффузионная модель достаточно точно характеризует перенос в реакторах с малым диаметром и большой высотой, и ее можно с успехом применять для расчета трубчатых реакторов. Для других типов реакторов, в том числе емкостных, где могут возникать крупномасштабные циркуляционные потоки, эта модель может применяться лишь с ограничениями.

Для расчета проточных реакторов, особенно секционированных, разработана так называемая ячеечная модель. В основу ее положена формальная замена реального проточного реактора системой ячеек — реакторов, эквивалентных каскаду из N последовательно соединенных реакторов полного смешения. Наконец, имеются модели сложных реакторов, в которых желаемая конверсия и избирательность достигаются за счет усложнения структуры потока. Наиболее распространенные варианты таких реакторов — комбинация реактора смешения с реактором вытеснения, реакторы с байпасированием части реакционного потока и ввода его в различных точках по высоте реактора, реакторы с рециркуляцией.

Математический аппарат и методика составления моделей реакторов рассмотрены выше (стр. 126—145). Составление достаточно достоверной (адекватной) математической модели процесса является сложной научной работой и зачастую не может быть выполнено при проектировании, особенно эскизном. Поэтому для определения ориентировочных размеров аппарата сохраняют значение различные упрощенные методы, основанные на ряде допущений и не требующие обычно сложных вычислений.

Упрощенные методы расчета основаны на тех же физических представлениях, что и полные, исходящие из математических моделей. Однако, как говорит само название — «упрощенные», эти методы предусматривают исключение некоторых факторов, в результате чего получают выражения, легко решаемые аналитически или графоаналитически. Приближенно найденные размеры аппаратов обычно оказываются достаточно точными оценками, которые важны для технологического (а иногда, и рабочего) проектирования.

Метод Фальковского. Метод основан на модели идеального реактора с теплообменом и предусматривает соответственно учет только кинетики реакции и тепловых режимов. Явлениями диффузии пренебрегают.

Адиабатические реакторы для процессов, протекающих в кинетической области. Фальковский полагает, что в интервале изменения температур в зоне реакции $\Delta t = \pm 25$ °С с достаточной для технических расчетов точностью можно допустить существование линейной зависимости между константой скорости реакции k и температурой t:

$$k = a + bt \qquad \text{(III. 52)}$$

где a и b — постоянные.

Зависимость температуры реакционного газа t от конверсии x выражается следующим уравнением (полученным из теплового баланса):

$$t = t_н + \left(\frac{n_1 q}{G c_p}\right)(x - x_н) \qquad \text{(III. 53)}$$

где $t_н$ — начальная температура газовой смеси; n_1 — начальное число молей реагирующего вещества (определяющего компонента), подаваемого в единицу времени в реактор; q — средний тепловой эффект реакции (со знаком минус при эндотермической реакции); G — массовая скорость газовой смеси; c_p — средняя теплоемкость смеси реагентов; x — конечная конверсия; $x_н$ — начальная конверсия.

Произведя подстановку выражения для t (III. 53) в (III. 52), а затем полученного преобразованного (III. 52) в дифференциальные кинетические уравнения реакции, Фальковский после интегрирования получил при $x_н = 0$ уравнения, связывающие конверсию x и длину слоя катализатора l (табл. III. 5).

Подобным же путем могут быть получены уравнения для случаев, когда $x_н \neq 0$. Эти зависимости необходимы при расчете многоступенчатых реакторов.

Реакторы с теплообменной поверхностью, имеющей постоянную температуру по высоте катализаторного слоя (охлаждаемые кипящей жидкостью или нагреваемые конденсирующимся паром). При постоянной температуре поверхности теплообмена по всей высоте слоя катализатора тепловой баланс можно выразить для элементарного участка приближенным уравнением:

$$n_1 q\, dx = \alpha S_l (t - t_{ст})\, dl \qquad \text{(III. 54)}$$

где α — коэффициент теплоотдачи от реагирующего газа к стенке; S_l — удельная поверхность теплообмена на единицу высоты; $t_{ст}$ — температура стенки, практически равная температуре кипящего или конденсирующегося теплоносителя.

Уравнение (III.54) справедливо тогда, когда тепло, используемое на изменение температуры реакционного газа, незначительно по сравнению с теплом, которое передается через стенку, и температурный градиент в поперечном сечении контактного слоя невелик.

Решая уравнение (III. 54) совместно с основными дифференциальными кинетическими уравнениями необратимых реакций с

Таблица III. 5

Кинетические уравнения основных типов необратимых каталитических реакций для адиабатических условий при $\Delta t = \pm 25$ °С

f — сечение контактного слоя; β — разность стехиометрических коэффициентов конечных и начальных продуктов реакции; m — относительное содержание второго компонента (в моль) по отношению к первому, принятому за единицу; $A = a + bt_0$; $B = bn_1q/Gc_p$.

Тип реакции	Кинетическое уравнение в дифференциальном виде	Зависимость длины слоя катализатора от конверсии
Реакция нулевого порядка	$\frac{n_1\,dx}{f\,dl} = k$	$\frac{fl}{n_1} = \frac{1}{B}\ln\frac{A+Bx}{A}$
Реакция первого порядка (реагент адсорбируется слабо)	$\frac{n_1\,dx}{f\,dl} = k\frac{1-x}{1+\beta x}$	$\frac{fl}{n_1} = \frac{B-\beta A}{B(A+B)}\ln\frac{A+Bx}{A} + \frac{1+\beta}{A+B}\ln\frac{1}{1-x}$
Реакция с торможением продуктами реакции (реагент адсорбируется слабо, а продукт сильно)	$\frac{n_1\,dx}{f\,dl} = k\frac{1-x}{x}$	$\frac{fl}{n_1} = \frac{1}{A+B}\ln\frac{1}{1-x} + \frac{A}{B(A+B)}\ln\frac{A}{A+Bx}$
Бимолекулярная реакция	$\frac{n_1\,dx}{f\,dl} = k(1-x)(m-x)$	$\frac{fl}{n_1} = \frac{B}{(A+B)(A+Bm)}\ln\frac{A+Bx}{A} + \frac{1}{(A+B)(m-1)}\ln\frac{1}{(1-x)} - \frac{1}{(A+B)(m-1)}\ln\frac{m}{m-x}$

учетом (III. 52) и (III. 53), Фальковский получил зависимости температуры реакционного газа и высоты контактного слоя от конверсии (табл. III. 6).

Реакторы, охлаждаемые или нагреваемые внешним движущимся теплоносителем. Зависимость между температурой прямоточно движущегося внешнего теплоносителя и конверсией, если тепло, идущее на нагрев самого реакционного газа, незначительно, описывается уравнением, аналогичным (III. 53):

$$t_т = t_н + \left(\frac{n_1 q}{G_т c_т}\right)x \qquad \text{(III. 55)}$$

где $t_н$, $t_т$ — температура теплоносителя в начале контактной зоны и на участке со степенью превращения x соответственно; $G_т$ — массовая скорость теплоносителя; $c_т$ — его теплоемкость.

Таблица Ш. 6

Кинетические уравнения основных типов необратимых гетерогенных реакций в случае теплообменной поверхности, имеющей постоянную температуру по высоте катализаторного слоя

$C = \alpha S_l / fq; \quad D = C(a + bt_{ст}); \quad E = C - bm; \quad F = b(1 + m)$

Тип реакции	Зависимость температуры реакционного газа от конверсии для интервала $\Delta t = \pm 25°$ С	Зависимость длины катализаторного слоя от конверсии
Реакция нулевого порядка	$t = \frac{afq + \alpha S_l t_{ст}}{\alpha S_l - bfq}$	$\frac{fl}{n_1} = \frac{x}{a + bt}$
Реакция первого порядка	$t = \frac{(a + Ct_{ст}) + x(\beta C t_{ст} - \alpha)}{(C - b) + x(b + \beta C)}$	При $\beta = 0$ $\frac{Dfl}{n_1} = -bx + C \ln \frac{1}{1 - x}$
Реакция с торможением продуктами реакции	$t = \frac{a + x(Ct_{ст} - a)}{-b + x(C + b)}$	$\frac{Dfl}{n_1} = -(C + b)x + C \ln \frac{1}{1 - x}$
Бимолекулярная реакция с большим избытком второго реагента	$t = \frac{(Ct_{ст} + am) - a(1 + m)x}{(C - bm) + b(1 + m)x}$	$\frac{Dfl}{n_1} = \frac{E + Fm}{m - 1} \ln \frac{m - x}{m} + \frac{E + F}{m - 1} \ln \frac{1}{1 - x}$

Уравнение теплопередачи для элементарного участка:

$$n_1 q \Delta x = K S_l \Delta l (t - t_т) \qquad \text{(III. 56а)}$$

или

$$\frac{dx}{dl} = \frac{K S_l}{n_1 q} \left[t - t_н - \left(\frac{n_1 q}{G_т c_т} \right) x \right] \qquad \text{(III. 56б)}$$

где K — коэффициент теплопередачи.

Решая уравнение (III. 56б) совместно с дифференциальными кинетическими уравнениями наиболее важных реакций, можно установить зависимости температуры реакционного газа от конверсии (табл. III. 7).

Рассмотренные выше закономерности и уравнения действительны только в случаях, когда сырье, поступающее в реактор, имеет температуру, отвечающую расчетной температуре реакции. На практике это условие часто не соблюдается и реагирующий газ поступает в аппарат с перегревом или недогревом. В этих случаях необходимо комбинировать различные варианты расчета. Так, если исходные реагенты имеют температуру ниже реакционной (при экзотермической реакции), то начальная зона реактора — до того момента, когда температура достигнет заданной, — должна быть рассчитана (приближенно), как в случае адиабатических реакторов.

Таблица Ш. 7

Кинетические уравнения основных типов необратимых каталитических реакций в случае теплообменной поверхности, обогреваемой или охлаждаемой движущимся внешним теплоносителем

$$C = \frac{KS_l}{fq}; \quad L = \frac{n_1 q}{G_т c_т}; \quad l = \frac{CLb}{C-b}; \quad M = Lb; \quad N = C - bm$$

Тип реакции	Зависимость температуры реакционного газа от конверсии	Зависимость длины контактного слоя от конверсии
Реакция нулевого порядка	$t = \frac{a + C(t_н + Lx)}{C - b}$	$\frac{fl}{n_1} = \frac{1}{l} \ln \frac{A + Mx}{A}$
Реакция первого порядка без изменения объема	$t = \frac{(-a - Ct_н) + x(a - CL)}{(b - C) - bx}$	$\frac{fl}{n_1} = -\frac{L(b-C) + A}{LC(A+M)} \ln \frac{A+Mx}{A} + \frac{1}{A+M} \ln \frac{1}{1-x}$
Реакция с торможением продуктами реакции	$t = \frac{-a + x(a - Ct_н) - CLx^2}{b - x(b + C)}$	$\frac{fl}{n_1} = \frac{b^2L + A(b+C)}{CM(A+M)} \ln \frac{A+Mx}{A} + \frac{1}{A+M} \ln \frac{1}{1-x}$
Бимолекулярная реакция с избытком второго реагента	$t = \frac{(Ct_н + am) + [CL - a(1+m)] + ax^2}{(C - bm) + b(1+m)x - bx^2}$	$\frac{fl}{n_1} = \frac{MN - b(1+m)A}{C(Mm+A)(M+A)} \ln \frac{A+Mx}{A} + \frac{C+b}{C(M+A)(m-1)} \ln \frac{1}{1-x} - \frac{C+bm^2}{C(Mm+A)(m-1)} \ln \frac{m}{m-1}$

Пример III. 3 *. Рассчитать трубчатый контактный аппарат для экзотермической реакции, тепло которой отводится кипящей водой.

Исходная смесь подается в количестве $G = 0{,}286$ кг/с, в том числе 1,40 моль/с основного реагента. Необходимо достигнуть значения конверсии 0,84. Температура исходной смеси $t_0 = 135$ °С, температура t в зоне реакции не должна превышать 155 °С. Тепловой эффект реакции $q = 186{,}7$ кДж/моль. Физические свойства реакционной смеси в условиях процесса: средняя теплоемкость $c_p = 9{,}55$ кДж/(кг·°С); динамическая вязкость $\mu = 1 \cdot 10^{-5}$ Н·с/м²; средний размер зерен катализатора $d_э = 7$ мм.

Реакция протекает по кинетическому уравнению первого порядка без существенного изменения объема реакционной смеси ($\beta = 0$). Константа скорости реакции k при 135 °С равна 1,07 моль·м³/с, а при 150 °С — 2,13 моль·м³/с.

Р е ш е н и е. Определим ориентировочно объем катализатора, считая, что процесс проходит при постоянной температуре 150 °С. Согласно кинетическому уравнению реакции первого порядка (табл. III. 5)

$$\int dl = \frac{n_1}{k}\left(\frac{1+\beta x}{1-x}\right)dx$$

при $\beta = 0$ после интегрирования

$$fl = \frac{n_1}{k}\ln\frac{1}{1-x}$$

или

$$V_р = fl = \frac{1{,}4}{2{,}13}\,2{,}3\lg\frac{1}{1-0{,}84} \approx 1{,}196 \text{ м}^3$$

Полученное ориентировочное значение объема катализатора позволяет выбрать размеры трубчатки.

Исходя из расхода газа, выбираем аппарат с числом трубок $n = 211$, внутренний диаметр которых равен 33 мм. Катализатор загружается в трубки. Высота заполнения

$$\frac{V_р}{0{,}785 d_{тр}^2 n} = \frac{1{,}196}{0{,}785 \cdot 0{,}033^2 \cdot 211} = 6{,}65 \text{ м}$$

Для определения температурных перепадов в контактной зоне находим значения коэффициентов линейного уравнения константы скорости реакции $k = a + bt$ из двух уравнений

$$a + b \cdot 150 = 2{,}13$$
$$a + b \cdot 135 = 1{,}07$$

откуда $a = -8{,}47$; $b = 0{,}071$.

При максимально допустимом повышении температуры реагентов со 135 до 155 °С в начальной зоне, рассматриваемой приближенно как адиабатическая, конверсия составит при $x_н = 0$ по (III. 53):

$$x = \frac{Gc_p(t - t_0)}{n_1 q} = \frac{0{,}286 \cdot 9{,}55 \cdot 20}{1{,}40 \cdot 186{,}7} = 0{,}21$$

Максимальной температуры реакционная смесь достигнет в момент, когда тепло, выделяемое реакцией, сможет полностью отводиться через теплообменную поверхность, благодаря созданию достаточного температурного напора. В этом случае зависимость температуры реагентов от конверсии при $\beta = 0$ выражается уравнением (табл. III. 6):

$$t = \frac{a + Ct_{ст} - ax}{C - b + bx}$$

---

* *Фальковский В. Б.* Оборудование производств основного органического синтеза. (Конспект лекций для студентов-заочников.) Куйбышев, 1961. 72 с.

Подставив в это уравнение значения $x = 0{,}21$ и $t = 155\,°C$, находим искомую температуру стенки:

$$t_{ст} = \frac{(C - b + bx)\,t - a\,(1 - x)}{C} =$$

$$= \frac{(1{,}12 - 0{,}071 + 0{,}071 \cdot 0{,}21) \cdot 155 + 8{,}47 \cdot 0{,}79}{1{,}12} = 149\,°C$$

Этой температуре соответствует давление насыщенного пара 4,8 кгс/см². Значение коэффициента C в этом уравнении найдено по табл. III. 6.

$$C = \frac{\alpha S_l}{fq} = \frac{1714 \cdot 122}{186\,700} = 1{,}12$$

при этом

$$\frac{S_l}{f} = \frac{4}{d_{тр}} = \frac{4}{0{,}033} = 122\ м^2/м^3$$

Коэффициент теплоотдачи от контактируемой смеси к стенке равен 1714 Вт/(м²·с).

Высоту адиабатической зоны находят по уравнению (табл. III. 5) при $\beta = 0$:

$$l_1 = \frac{n_1}{f(A + B)} \ln \frac{A + Bx}{A\,(1 - x)} =$$

$$= \frac{1{,}4}{0{,}18\,(1{,}11 + 6{,}84)}\, 2{,}3 \lg \frac{1{,}11 + 6{,}84 \cdot 0{,}21}{1{,}11\,(1 - 0{,}21)} = 1{,}07\ м$$

где

$$A = a + bt_0 = -8{,}47 + 0{,}071 \cdot 135 = 1{,}11$$

$$B = \frac{bn_1 q}{Gc_p} = \frac{0{,}071 \cdot 1{,}4 \cdot 186{,}7}{0{,}286 \cdot 9{,}55} = 6{,}84$$

Высоту зоны реакции для достижения значения конверсии от 0,21 до 0,84 определяют из уравнения (табл. III. 6):

$$l_2 = \frac{n_1}{fD}\left[-b\,(x_2 - x_1) + C \ln \frac{1 - x_1}{1 - x_2}\right] =$$

$$= \frac{1{,}4}{0{,}18 \cdot 2{,}01}\left[-0{,}071\,(0{,}84 - 0{,}21) + 1{,}12 \cdot 2{,}3 \lg \frac{0{,}79}{0{,}16}\right] \approx 5{,}5\ м$$

где $D = C(a + bt_{ст}) = 1{,}12(-8{,}47 + 0{,}071 \cdot 149) = 2{,}01$.

Общая высота контактного слоя составит: $1{,}07 + 5{,}5 = 6{,}57$ м. Принимаем 7 м. Температура реакционной смеси на выходе из катализаторного слоя равна:

$$t = \frac{a + Ct_{ст} - ax}{C - b + bx} = \frac{-8{,}47 + 1{,}12 \cdot 149 + 8{,}47 \cdot 0{,}84}{1{,}12 - 0{,}071 + 0{,}071 \cdot 0{,}84} \approx 150\,°C$$

Метод единичного реактора. Метод основан на определении высоты реакторной единицы (высоты единицы контактного слоя) или единичного реактора, под которой понимают высоту слоя катализатора, необходимую для достижения равновесного превращения. Упрощения, связанные с этим методом, заключаются в том, что решаются совместно уравнения только кинетики и диффузии. Теплообмен не учитывается, что в ряде случаев, особенно в изотермических реакторах, допустимо.

Следует иметь в виду и учитывать при расчетах, что для реакций, протекающих в диффузионной и кинетической областях, расчетные уравнения существенно различаются. Для реакций, проте-

кающих в диффузионной области, суммарная скорость процесса определяется интенсивностью переноса массы к поверхности катализатора, т. е. скоростью диффузии. Все реакции, идущие в этой области, имеют первый порядок по концентрации реагирующих веществ при постоянном общем давлении.

Диффузионная область протекания химической реакции обычно наблюдается при высоких температурах, давлениях и малых скоростях газового потока. Указанные условия благоприятствуют увеличению истинной скорости гетерогенной реакции и замедлению диффузии. Это объясняется тем, что, например, при повышении температуры скорость химической реакции возрастает в большей степени, чем скорость диффузии.

Для определения высоты H слоя катализатора в случае реакций, протекающих в диффузионной области, нет необходимости в совместном решении уравнений диффузии и кинетики. Достаточно решить с помощью уравнения материального баланса уравнение диффузии, чтобы получить выражение для высоты слоя катализатора в реакторе.

Не останавливаясь на выводе*, приведем для реакций общего вида

$$\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 + \ldots + \nu_m A_m \rightleftarrows \nu_1' A_1' + \nu_2' A_2' + \ldots + \nu_n' A_n' \qquad \text{(III. 57)}$$

конечный результат:

$$H = \left(\frac{G}{M_{\text{ср}} k_{\text{м}} S_a p_{A_i\,\text{ср}}}\right)_{\text{ср}} \int_{(p_{A_i})_2}^{(p_{A_i})_1} \frac{p_{A_i\,\text{ср}}}{(p + p_{A_i} m)(p_{A_i} - p_{A_i\,\text{гр}})}\, dp_{A_i} \qquad \text{(III. 58)}$$

Здесь G — массовая скорость газа; $M_{\text{ср}}$ — средний молекулярный вес газовой смеси; $k_{\text{м}}$ — коэффициент массопередачи; S_a — площадь каталитической активной поверхности в единице объема катализатора; $p_{A_i\,\text{ср}}$ — среднее парциальное давление компонента A_i

$$p_{A_i\,\text{ср}} = \frac{(p + p_{A_i} m) - (p + p_{A_i\,\text{гр}} m)}{\ln \dfrac{p + p_{A_i} m}{p + p_{A_i\,\text{гр}} m}} \qquad \text{(III. 59)}$$

где p_{A_i} — парциальное давление компонента A_i в потоке; p — общее давление; $p_{A_i\,\text{гр}}$ — парциальное давление компонента A_i у границы раздела фаз; $m = \dfrac{\nu_1' + \nu_2' + \ldots + \nu_n' - \nu_1 - \nu_2 - \ldots - \nu_m}{\nu_i}$ — изменение числа молей газового потока на один моль реагирующего вещества A_i ($\nu_1, \nu_2, \ldots, \nu_m, \nu_1', \nu_2', \ldots, \nu_n'$ — стехиометрические коэффициенты в уравнении реакции).

---

* *Нагиев М. Ф.* Химия, технология и расчет процессов синтеза моторных топлив. Изд. АН СССР, 1955. 542 с.

Первый член правой части уравнения (III. 58), имеющий размерность длины, назван высотой единицы переноса массы

$$H_м = \left(\frac{G}{M_{ср} k_м S_a p_{A_1\,ср}}\right)_{ср} \qquad \text{(III. 60)}$$

Второй член, безразмерный, назван числом единиц переноса массы

$$N_{A_1} = \int_{(p_{A_1})_2}^{(p_{A_1})_1} \frac{p_{A_1\,ср}}{(p + p_{A_1} m)(p_{A_1} - p_{A_1\,гр})} dp_{A_1} \qquad \text{(III. 61)}$$

Таким образом, высота реактора определяется простым умножением высоты единицы переноса массы на число таких единиц:

$$H = H_м N_{A_1} \qquad \text{(III. 62)}$$

Значение $H_м$ может быть определено из эмпирических выражений, получаемых путем обработки экспериментальных данных методами теории подобия.

Так, для области значений $Re < 350$ получено выражение

$$S_a H_м = 0{,}549\, Re^{0{,}51} (Pr')^{2/3} \qquad \text{(III. 63)}$$

для значений $Re > 350$

$$S_a H_м = 1{,}011\, Re^{0{,}41} (Pr')^{2/3} \qquad \text{(III. 64)}$$

В этих формулах

$$Re = \frac{d_э G}{\mu}; \quad Pr' = \frac{\mu}{\rho D}$$

где μ — вязкость газа; ρ — плотность газа; $d_э$ — эквивалентный диаметр частиц катализатора (диаметр шаровой частицы, имеющей поверхность, равную поверхности частицы средних размеров); D — коэффициент молекулярной диффузии.

Значение N_A может быть определено приближенно графическим интегрированием либо аналитическими методами, основанными на различных допущениях, упрощающих расчет.

Для реакций, протекающих в диффузионной области без существенного изменения объема, Фальковский вывел критериальные уравнения, аналогичные выражениям (III. 63), (III. 64) и позволяющие непосредственно рассчитать высоту слоя катализатора H

Для ламинарного режима при $Re < 30$

$$\frac{H S_a}{V_{св} N} = 1{,}38\, Re^{0{,}53} (Pr')^{0{,}67} \qquad \text{(III. 65)}$$

Для турбулентного режима при $Re > 30$

$$\frac{H S_a}{V_{св} N} = 2{,}54\, Re^{0{,}36} (Pr')^{0{,}67} \qquad \text{(III. 66)}$$

где $V_{св}$ — свободный объем катализаторного слоя; N — число реакторных единиц

$$N = \ln \frac{1}{1-x} \quad \text{или} \quad N = \ln (y_н/y_к)$$

($y_н$ и $y_к$ — концентрация реагирующего вещества на входе и выходе из реактора соответственно).

Отношение H/N названо автором высотой, эквивалентной реакторной единице, и равно высоте контактного слоя, при которой концентрация реагирующего вещества изменяется в e раз ($e = 2{,}718$).

В тех случаях, когда реакция протекает в кинетической области или в условиях, когда необходимо учитывать и диффузионный, и кинетический факторы, уравнение (III. 58) уже неприменимо. В этих случаях высота слоя в реакторе может быть определена по формулам, выведенным путем совместного решения уравнений кинетики и диффузии.

Для обратимой мономолекулярной реакции общего вида $A \rightleftarrows A'$ получено выражение, аналогичное по структуре (III. 58):

$$H = \left[\frac{G}{kp\left(1+\frac{1}{K}\right)M_{ср}\rho_{нас}} + \frac{G}{M_{ср}k_м p S_а}\right] \times$$

$$\times \left(1+\frac{1}{K}\right)\int_{y_{A_2}}^{y_{A_1}} \frac{dy_A}{y_A - y_A^*} \qquad \text{(III. 67)}$$

где k — константа скорости реакции; K — константа равновесия реакции; $\rho_{нас}$ — насыпная плотность катализатора; y_A — текущая концентрация компонента A в потоке, мольные доли; $y_A^* = y_A/K$.

Остальные обозначения те же, что и в уравнении (III. 58).

В выражении (III. 67) каждое слагаемое в квадратных скобках имеет размерность длины, первое называется высотой каталитической единицы

$$H_к = \frac{G}{kp\left(1+\frac{1}{K}\right)M_{ср}\rho_{нас}} \qquad \text{(III. 68)}$$

а второе — уже известной нам высотой единицы переноса массы $H_м$.

Все выражение, заключенное в квадратные скобки и представляющее собой сумму высот каталитической единицы и единицы переноса массы, названо высотой реакторной единицы:

$$H_р = H_к + H_м$$

По аналогии с уравнением (III. 58) второй, безразмерный, член уравнения (III. 67) назван числом единичных реакторов:

$$N = \left(1+\frac{1}{K}\right)\int_{y_{A_2}}^{y_{A_1}} \frac{dy_A}{y_A - y_A^*} \qquad \text{(III. 69)}$$

Таким образом, высота реактора может быть определена из выражения

$$H = H_p N \qquad \text{(III.70)}$$

Приведенные выражения могут быть использованы для расчета реакторов как непосредственно, так и с помощью формул, найденных эмпирически и обработанных методами теории подобия. Однако при этом существует ряд ограничений: во-первых, эти уравнения выведены для обратимых мономолекулярных реакций; во-вторых, интегрирование было проведено при условии постоянства температуры и давления в реакторе. Подобные уравнения могут быть выведены и для более сложных случаев, однако они получаются весьма громоздкими. Уравнение (III. 67) может быть с достаточной точностью применено и к так называемым псевдомономолекулярным реакциям. К таким реакциям относятся, например, реакции второго порядка, протекающие при большом избытке одного из реагентов. Псевдомономолекулярными могут быть и некоторые сложные реакции, если в реакционной смеси все реагенты, кроме одного, присутствуют в больших количествах.

Если адсорбция одного из продуктов реакции вызывает уменьшение ее скорости, то при вычислении величины H_p необходимо вводить поправку на торможение

$$H_p = (1 + p_{A'} K_{A'})(H_к + H_м) \qquad \text{(III. 71)}$$

где K'_A — коэффициент торможения реакции продуктом A'; $p_{A'}$ — парциальное давление продукта реакции A'.

Величина $K_{A'}$ в значительной степени зависит от температуры. Обычно эта зависимость определяется эмпирически.

Как было отмечено ранее, для расчета реактора недостаточно определить высоту слоя катализатора. Нужно еще знать объем последнего или площадь поперечного сечения реакционной зоны.

Практически при расчетах по изложенному методу следует задаваться линейной скоростью движения газа в свободном сечении катализаторного пространства. В соответствии с принятым значением скорости будет находиться и массовая скорость газа G, входящая в уравнения (III. 58) и (III. 67). Следовательно, может быть найдена высота реактора при данной линейной скорости. Зная же линейную скорость и заданный расход начальной газовой смеси, нетрудно подсчитать площадь поперечного сечения реакционной зоны и объем катализатора.

После всех расчетов необходимо убедиться, обеспечивают ли найденные размеры аппарата требуемый теплообмен.

Расчет реакторов на основе вычисления времени контакта. Для обратимой реакции общего вида

$$\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 + \ldots \rightleftarrows \nu'_1 A'_1 + \nu'_2 A'_2 + \ldots \qquad \text{(III. 72)}$$

объем реактора может быть выражен уравнением:

$$V_p = \int_0^\tau v_r \, d\tau \qquad \text{(III. 73)}$$

где $V_р$ — объем реактора (реакционной зоны); $v_г$ — объемная скорость газа, проходящего через аппарат; τ — время контакта.

Для решения уравнения (III. 73) необходимо знать вид функций $v_г = f(x, t)$ и $\tau = f'(x, t)$, где x — конверсия, а t — температура реакции.

Если реакция идет без изменения объема или при незначительном его изменении, что встречается довольно часто, уравнение (III. 73) можно записать в виде:

$$V_р = v_0 \int_0^{\tau} d\tau \qquad \text{(III. 74)}$$

где v_0 — начальная объемная скорость газа.

В этом случае задача сводится к определению $d\tau$, т. е. вида функции $\tau = f'(x, t)$.

Существуют два метода расчета: графический Бореskова и аналитический Нагиева. Оба метода предусматривают реакции, сопровождающиеся изменением объема, однако способы решения уравнения (III. 73) несколько различны.

Расчет объема реакционной зоны графическим методом. Объемная скорость газа, проходящего через катализатор, при конверсии x* равна

$$v_x = (1 + \gamma x)\, v_0 \qquad \text{(III. 75)}$$

где γ — относительное увеличение объема реакционной смеси при полной конверсии

$$\gamma = \frac{\Delta v C^0_{A_i}}{v_1 \sum C^0_{A_i}} = \frac{\left(\sum v'_i - \sum v_i\right) C^0_{A_i}}{v_1 \sum C^0_{A_i}} \qquad \text{(III. 76)}$$

где $C^0_{A_i}$ — начальная концентрация вещества A_i. Тогда

$$V_р = v_0 \int_0^{\tau} (1 + \gamma x)\, d\tau \qquad \text{(III. 77)}$$

Как следует из уравнения (III. 77), при определении $V_р$ задача сводится к определению τ.

Основные теоретические положения определения τ по описываемому методу рассмотрим для случая, когда объем постоянен:

$$V_р = v_0 \int_0^{\tau} d\tau$$

---

* Здесь, как и раньше, степень превращения вычисляют по изменению концентрации того из исходных компонентов, который находится в недостатке. Принимают, что этому требованию удовлетворяет компонент A.

Скорость реакции может быть представлена как функция конверсии и температуры

$$\frac{dx}{d\tau} = f(x, t) \qquad \text{(III. 78)}$$

откуда

$$d\tau = \frac{dx}{f(x, t)}; \quad \tau = \int_{x_1}^{x_2} \frac{dx}{f(x, t)} \qquad \text{(III. 79)}$$

Для решения (III. 79) должна быть дополнительно задана зависимость температуры от конверсии:

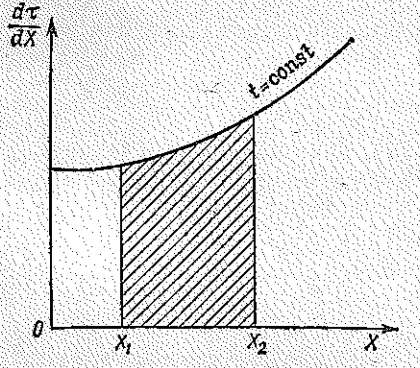
$$t = f(x) \qquad \text{(III. 80)}$$

Эта зависимость, очевидно, определяется условиями теплообмена в процессе контактирования. Если эти условия заданы, то (III. 79) дает однозначное решение.

Определение τ по уравнению (III. 79) проводится методом графического интегрирования с помощью диаграммы $(d\tau/dx) - x$.

Изотермический процесс. В этом случае величина τ согласно (III. 79) равна площади, ограниченной соответствующей изотермой, осью абсцисс и ординатами x_1 и x_2 (рис. III. 62). Если экспериментальные данные представлены в виде кривых $x - \tau$, то в построении диаграммы $(d\tau/dx) - x$ нет необходимости, так как значения τ могут быть найдены непосредственно по заданным кривым (рис. III. 63).

Адиабатический процесс. При адиабатическом контактировании, т. е. при отсутствии теплообмена с окружающей средой, в случае экзотермических реакций температура будет непрерывно повышаться с увеличением конверсии, а в случае эндотермических реакций — понижаться.



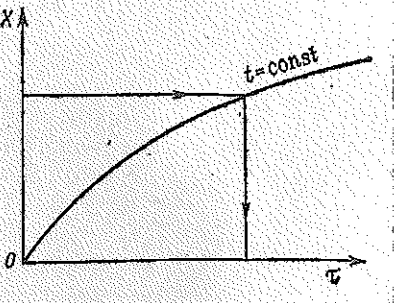


Рис. III. 62. Диаграмма $(d\tau/dx) - \bar{x}$ для изотермического процесса.

Рис. III. 63. Зависимость конверсии x от времени τ при постоянной температуре.

Изменение температуры с изменением конверсии определяется уравнением теплового баланса:

$$t \sum n_i c_i = t_0 \sum n_{i0} c_{i0} + n_1 x q \qquad \text{(III. 81)}$$

где n_{i0} и c_{i0} — число молей и мольная теплоемкость компонентов реакционной смеси до начала реакции; n_i и c_i — то же при конверсии x; t_0 — начальная температура реакционной смеси; t — температура при конверсии x; n_1 — число молей компонента A_1 в исходной смеси; q — теплота реакции на 1 моль компонента A_1.

Если изменения теплоемкости, конверсии, а также теплоты реакции с температурой невелики, то изменение температуры определяется линейным соотношением:

$$t = t_0 \pm \lambda x \qquad \text{(III. 82)}$$

где λ — коэффициент, зависящий от начального состава газовой смеси и равный изменению температуры при полной конверсии.

Таким образом, в этом случае изменение температуры в зависимости от конверсии изображается на графике $t - x$ прямой, пересекающей ось ординат в точке t_0. Тангенс угла наклона прямой равен λ.

Если теплоемкость газа резко меняется с изменением температуры и конверсии, то линия, изображающая процесс на диаграмме $t - x$, будет искривлена и ее следует строить, пользуясь уравнением (III. 81).

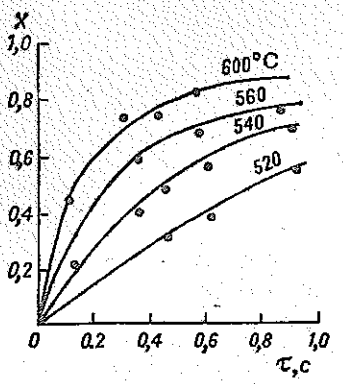
Для перенесения построенной на диаграмме $t - x$ линии на диаграмму $(d\tau/dx) - x$ (см. рис. III. 66) определяют значение конверсии при температурах изотерм диаграммы $(d\tau/dx) - x$. Откладывают найденные значения на оси абсцисс этой диаграммы, восстанавливают перпендикуляры до пересечения с соответствующими изотермами и, соединяя полученные точки между собой, получают кривую, отображающую данный адиабатический процесс. Искомое время контакта равно площади, ограниченной такой кривой, осью абсцисс и ординатами x_1 и x_2.

Общий случай. Чаще всего процесс контактирования проводят с отводом (экзотермические реакции) или с подводом (эндотермические реакции) тепла, стремясь при этом приблизиться к оптимальному температурному режиму.

Для определения времени контакта также строят линию, отображающую данный процесс на диаграмме $t - x$, и затем переносят ее на диаграмму $(d\tau/dx) - x$, как описано выше для адиабатического процесса. Необходимое время контакта также равно площади на диаграмме $(d\tau/dx) - x$, ограниченной кривой, изображающей данный процесс, осью абсцисс и ординатами x_1 и x_2.

Если реакция сопровождается значительным изменением объема, то объем катализатора, необходимый для изменения конверсии от x_1 до x_2, находится интегрированием (III. 77):

$$V_p = v_0 \int_{x_1}^{x_2} (1 + \gamma x)\, d\tau = v_0 \int_{x_1}^{x_2} \frac{(1 + \gamma x)}{f(x, t)}\, dx \qquad \text{(III. 83)}$$



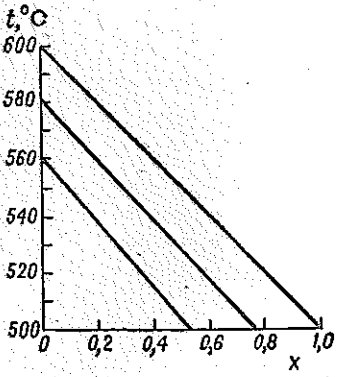


Рис. III.64. Зависимость конверсии x изопропилбензола от времени контакта τ при различных температурах (разбавление водяным паром 1 : 3 по массе).

Рис. III.65. Зависимость температуры t от конверсии x при адиабатическом дегидрировании изопропилбензола (разбавление водяным паром 1 : 3 по массе).

Расчет ведется совершенно так же, как и в случае постоянного объема, только вместо диаграммы $(d\tau/dx) - x$ необходимо пользоваться специально построенной диаграммой $(1 + \gamma x)\frac{d\tau}{dx} - x$.

Пример III.4. Рассчитать объем адиабатического реактора для дегидрирования изопропилбензола в α-метилстирол, если известны следующие данные: подача реакционной смеси при массовом соотношении изопропилбензола к водяному пару 1 : 3 равна 8 м³/с; конверсия составляет 0,45; начальная температура дегидрирования равна 580 °С.

Решение. Для расчета воспользуемся экспериментальными данными Шендрик и Борескова (рис. III.64, III.65).

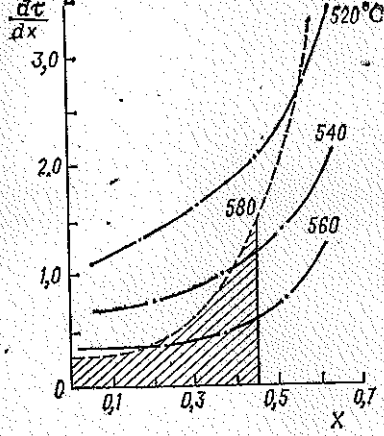
Так как реакция сопровождается незначительным изменением (увеличением) объема, при расчетах будем пользоваться диаграммой $(d\tau/dx) - x$. С помощью диаграммы $x - \tau$ (см. рис. III.64) наносим на диаграмму $(d\tau/dx) - x$ (рис. III.66) изотермы, соответствующие температурам 560, 540 и 520 °С, находя $d\tau/dx$ по тангенсу угла наклона касательных к изотермам в координатах $x - \tau$.

Строим на диаграмме $(d\tau/dx) - x$ адиабату (рис. III.66), отвечающую заданной температуре начала реакции (580 °С), с помощью изотерм, нанесенных на эту диаграмму, и адиабаты, соответствующей начальной температуре 580 °С на диаграмме $t - x$. Для начальной температуры реакции 580 °С по рис. III.65 находим, что температуре 560 °С соответствует значение конверсии 0,19, 540 °С — 0,38, а 520 °С — 0,56. Затем на изотерме 560 °С (см. рис. III.66) наносим точку, соответствующую $x = 0{,}19$; на изотерме 540 °С — точку, соответствующую $x = 0{,}38$, на изотерме 520 °С — точку, где $x = 0{,}56$. Соединив кривой эти точки, получаем адиабату, отвечающую начальной температуре реакции 580 °С. Находим время контакта как величину площади, ограниченной построенной адиабатой, осью абсцисс и ординатами, соответствующими значениям $x = 0$ и 0,45. Время контакта равно 0,26 с. Отсюда объем реактора (рабочей части, заполненной катализатором) равен:

$$V_р = \eta\tau v_0 = 1{,}5 \cdot 0{,}26 \cdot 8 = 3{,}12 \text{ м}^3$$

где $\eta = 1{,}5$ (принятый коэффициент запаса).

Дальнейшим развитием графоаналитического метода расчета реакторов Борескова является метод, предложенный Фальковским для контактных аппаратов с внутренней теплообменной поверх-



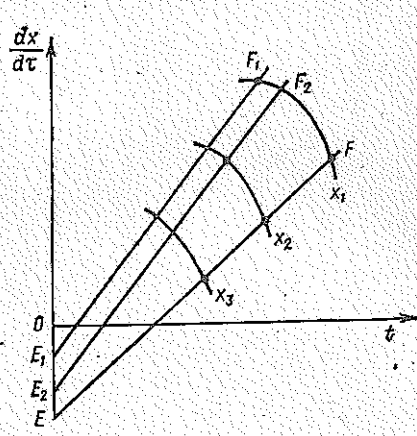


Рис. III.66. Диаграмма $(d\tau/dx) - x$ для процесса дегидрирования изопропилбензола:
— · — изотерма; ———— адиабата.

Рис. III.67. Графоаналитический расчет контактного аппарата с теплообменной поверхностью.

ностью, охлаждаемой или нагреваемой кипящим, конденсирующимся или движущимся прямотоком или противотоком жидким или газообразным теплоносителем в случае сложных параллельных и последовательных обратимых и необратимых реакций.

При теплообмене с внешней средой, имеющей постоянную температуру, тепловой баланс элементарного участка можно выразить приближенным уравнением (III. 54), справедливым, если тепло, используемое на изменение температуры реакционного газа, незначительно по сравнению с теплом, передаваемым через стенку, а температурный градиент в поперечном сечении контактного слоя невелик.

Умножая правые и левые части уравнения (III. 54) на $22{,}4/(f\,dl)$, преобразуем его к виду

$$\frac{22{,}4n_1\,dx}{f\,dl} = \frac{22{,}4\alpha S_l}{fq}(t - t_{ст})$$

или

$$\frac{dx}{d\tau} = Dt - E \qquad \text{(III. 84)}$$

где

$$d\tau = \frac{f\,dl}{22{,}4n_1};\quad D = \frac{22{,}4\alpha S_l}{fq};\quad E = \frac{22{,}4\alpha S_l t_{ст}}{fq}$$

Эта зависимость характеризуется прямой (рабочей линией) в координатах $(dx/d\tau) - t$ (рис. III. 67), причем отрезок на оси ординат OE равен свободному члену уравнения E, а тангенс угла наклона этой прямой — коэффициенту D. При эндотермических реакциях, когда знак теплового эффекта реакции отрицателен, значение отрезка OE является положительным, а углового коэффициента D — отрицательным.

Точки пересечения прямой EF с кривыми равных значений конверсии дают искомую зависимость $t = f(x)$ для данного случая теплообмена (см. рис. III. 67) и позволяют построить график вспомогательной зависимости — обратная скорость реакции $d\tau/dx = f(x)$, графическим интегрированием которой легко находится искомое время контакта (а следовательно, и объем катализатора).

В случае теплообмена реагирующего газа с прямоточно движущимся и изменяющим свою температуру теплоносителем уравнение теплопередачи (III. 56б) преобразуется к виду:

$$\frac{22{,}4n_1\,dx}{f\,dl} = \frac{22{,}4KS_l}{fq}\left(t - t_н - \frac{n_1 q}{G_т c_т}x\right)$$

или

$$\frac{dx}{d\tau} = It - L_0 \qquad \text{(III. 85)}$$

где

$$I = \frac{22{,}4KS_l}{fq};\quad L_0 = \frac{22{,}4KS_l}{fq}\left(t_н + \frac{n_1 q}{G_т c_т}x\right)$$

Полученная зависимость характеризуется прямыми L_1F_1, L_2F_2 (на рисунке, подобном III. 67) в системе линейных координат $(dx/d\tau) - t$. Эти прямые имеют одинаковый угловой коэффициент I, но специфический для каждой степени превращения свободный член L_0, равный отрезку, отсекаемому на оси ординат. Точки пересечения построенных прямых с соответствующими кривыми равных значений конверсии дают искомую зависимость $t = f(x)$ для данного случая теплообмена и позволяют построить известным способом и графически проинтегрировать зависимость $d\tau/dx = f(x)$ с целью определения необходимого времени контакта.

При противотоке реагентов и внешнего теплоносителя значение коэффициента L_0 равно:

$$L_0 = \frac{22{,}4KS_l}{fq}\left(t_к - \frac{n_1 q}{G_т c_т}x\right) \qquad \text{(III. 86)}$$

где $t_к$ — конечная температура теплоносителя, с которой он покидает реактор, °С.

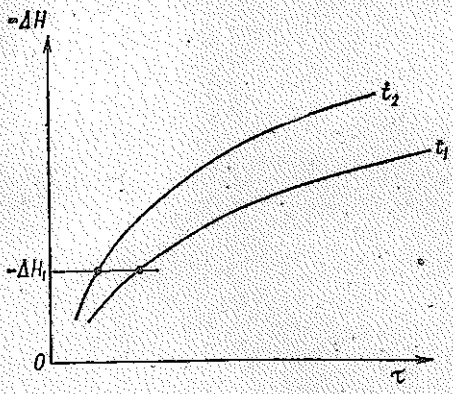
Расчет аппарата проводят аналогично предыдущему случаю.

Фальковским предложен также более точный графоаналитический метод определения времени контакта, учитывающий тепло, идущее на изменение температуры реагентов.

При теплообмене с внешним теплоносителем, если теплоноситель сохраняет постоянную температуру, тепловой баланс для элементарного участка можно выразить также уравнениями, которые являются более точными, чем соответствующие уравнения (III. 54) и (III. 56а)

$$-n_1 d\,\Delta H = \alpha S_l\,dl\,(t - t_{ст}) \qquad \text{(III. 87)}$$

где ΔH — теплота образования реакционной смеси из элементарных веществ, отнесенная к одному молю исходного основного реагента при данных температуре и давлении, кДж/кмоль (пропорциональна конверсии).



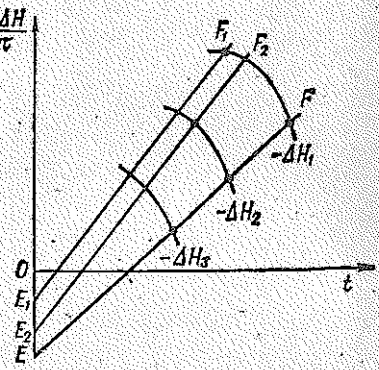


Рис. III.68. Изменение энтальпии (теплоты образования) реакционной смеси при различных температурах в зависимости от времени контакта.

Рис. III.69. Зависимость $-d\Delta H/d\tau$ от t.

При теплообмене с прямоточно движущимся и изменяющим свою температуру теплоносителем

$$-n_1 d\,\Delta H = KS_l\,dl\,(t - t_\tau) \qquad \text{(III. 88)}$$

Изменение теплоты образования продуктов экзотермической реакции имеет отрицательное значение, поэтому в левой части уравнений (III. 87), (III. 88) стоит знак минус.

Температура теплоносителя t_τ в уравнении (III. 88) определяется уравнением:

$$G_\tau c_\tau (t_\tau - t_н) = -n_1 (\Delta H_0 - \Delta H) \qquad \text{(III. 89)}$$

где ΔH_0 — теплота образования исходных продуктов, отнесенная к одному молю основного реагента, кДж/кмоль.

Умножая правые и левые части уравнений (III. 87) и (III. 88) на $22{,}4/f\,dl$ и подставляя в (III. 88) температуру теплоносителя из (III. 89), получаем соответственно

$$-\frac{d\,\Delta H}{d\tau} = Dt - E \qquad \text{(III. 90)}$$

где

$$D = \frac{22{,}4\alpha S_l}{f};\quad E = \frac{22{,}4\alpha S_l}{f}\,t_{ст};\quad d\tau = \frac{f\,dl}{22{,}4n_1}$$

и

$$-\frac{d\,\Delta H}{d\tau} = D't - N \qquad \text{(III. 91)}$$

где

$$D' = \frac{22{,}4KS_l}{f}$$

$$N = \frac{22{,}4KS_l}{f}\left[t_н - \frac{n_1(\Delta H - \Delta H_0)}{G_\tau c_\tau}\right]$$

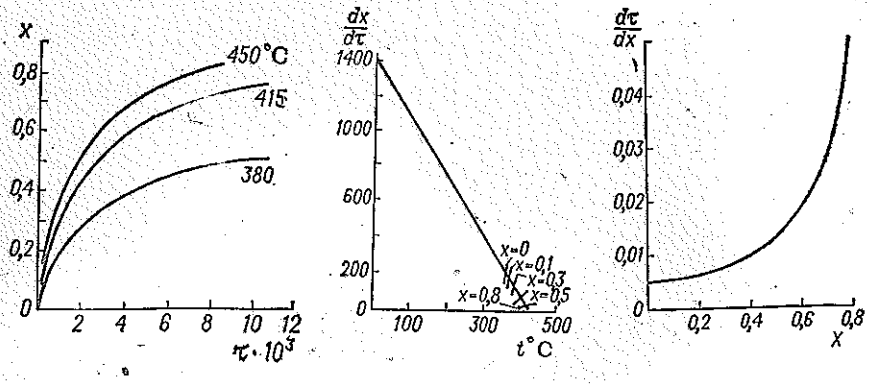


Рис. III.70. Изотермы дегидратации этанола на окиси алюминия.

Рис. III.71. Построение рабочей линии при расчете трубчатого контактного аппарата для дегидратации этанола.

Рис. III.72. Графический расчет времени контакта в трубчатом контактном аппарате для дегидратации этанола.

При противотоке реагентов и теплоносителя

$$N = \frac{22{,}4KS_l}{f}\left[t_к + \frac{n_1(\Delta H - \Delta H_0)}{G_1 c_т}\right]$$

Уравнение теплового баланса в этом случае имеет вид:

$$G_1 c_т (t_к - t_т) = -n_1(\Delta H - \Delta H_0) \qquad \text{(III. 92)}$$

По экспериментальным данным строят изотермы в системе координат $-\Delta H - \tau$ (рис. III. 68).

На основании полученного графика строят линии равных теплот образования в прямоугольных координатах $(-d\Delta H/d\tau) - t$ (рис. III. 69). Величину $-d\Delta H/d\tau$ определяют как тангенс угла наклона касательной к данной точке изотермы на рис. III. 68.

Пример III. 5 *. Определить графоаналитическим методом объем катализатора для дегидратации 0,606 моль/с этанола на окиси алюминия до степени превращения 0,80 в трубчатом контактном аппарате с постоянной температурой стенки 420 °С и эффективностью теплообмена $\alpha S_l/f = 1{,}86$ Вт/(м².°С). Тепловой эффект реакции равен —43960 кДж/кмоль. Известны для данной реакции (на основании экспериментальных данных) изотермы (рис. III. 70) зависимости конверсии от времени контакта при 380, 415 и 450 °С. Известны также при указанных температурах теплоты образования из элементов этилена, этанола и воды (в кДж/моль):

	380 °С	415 °С	450 °С
Этилен	43500	42790	42200
Этанол (пар) . .	—247240	—248080	—248790
Вода (пар) . . .	—245360	—245690	—245990

* *Фальковский В. Б.* Оборудование производств основного органического синтеза. (Конспект лекций для студентов-заочников.) Куйбышев, 1961. 72 с.

Решение. Рассчитываем коэффициенты линейного уравнения $dx/d\tau = Dt - E$

$$D = \frac{22{,}4\alpha S_l}{fq} = \frac{22{,}4 \cdot 1{,}86 \cdot 3600}{-43\,960} = -3{,}4$$

$$E = Dt_{ст} = -3{,}4 \cdot 420 = -1420$$

и строим рабочую линию (рис. III. 71).

По данным рис. III. 70 строим кривые равных значений конверсии x в системе координат $(dx/d\tau) - t$ (рис. III. 71). Построение проводим по тангенсам углов наклона касательных к изотермам для значений конверсии 0; 0,1; 0,3; 0,5; 0,8.

Из рис. III. 71 видно, что при повышении конверсии от 0 до 0,8 температура в реакционной зоне возрастает от 360 до 418 °С.

Время контакта определяют графическим интегрированием — по площади (рис. III. 72), ограниченной кривой зависимости обратной скорости реакции $d\tau/dx$ от конверсии, построенной по точкам предыдущего графика (рис. III. 71).

Измерение площади дает значение времени контакта $11 \cdot 10^{-3}$ ч. Объем катализатора теперь можно вычислить:

$$fl = 22{,}4 n_1 \tau = 22{,}4 \cdot 2{,}18 \cdot 11 \cdot 10^{-3} = 0{,}536 \text{ м}^3$$

Расчет реакторов с движущимся катализатором

Расчет реакционного объема аппаратов с движущимся катализатором принципиально не отличается от приведенных выше расчетов для неподвижного слоя. При этом для установок с гранулированным катализатором, ввиду малой скорости его движения, можно принимать, что реактор работает с неподвижным слоем постоянного объема. Для расчета реакторов с псевдоожиженным слоем необходимо иметь соответствующие кинетические зависимости, которые существенно отличаются от зависимостей для неподвижного слоя.

Кроме того, необходимо определить условия образования псевдоожиженного слоя, его характеристики, гидродинамическую обстановку в реакторе и условия теплообмена.

Скорость потока, при которой происходит образование псевдоожиженного слоя $w_{кр}$, и скорость, при которой слой начинает разрушаться и частицы уносятся током газа ($w_{ун}$ — скорость уноса), по данным Акопяна и Касаткина, могут быть определены из графика, приведенного на рис. III. 73.

По оси абсцисс на этом графике отложены значения ψ Ar, которые необходимо рассчитать предварительно, а по оси ординат — значения Re, из которых нетрудно вычислить искомые скорости.

Здесь приняты следующие обозначения:

$$\text{Re} = \frac{w d_э \rho_c}{\mu_c}; \quad \text{Ar} = \frac{d_э^3 \rho_c^2 g}{\mu^2} \frac{\rho_в - \rho_c}{\rho_c} \qquad \text{(III. 93)}$$

Для скорости псевдоожижения

$$\psi = \frac{\varepsilon^3}{(1-\varepsilon)\varphi_ф} \qquad \text{(III. 94)}$$

Для скорости уноса

$$\psi = 1/\varphi_ф \qquad \text{(III. 95)}$$

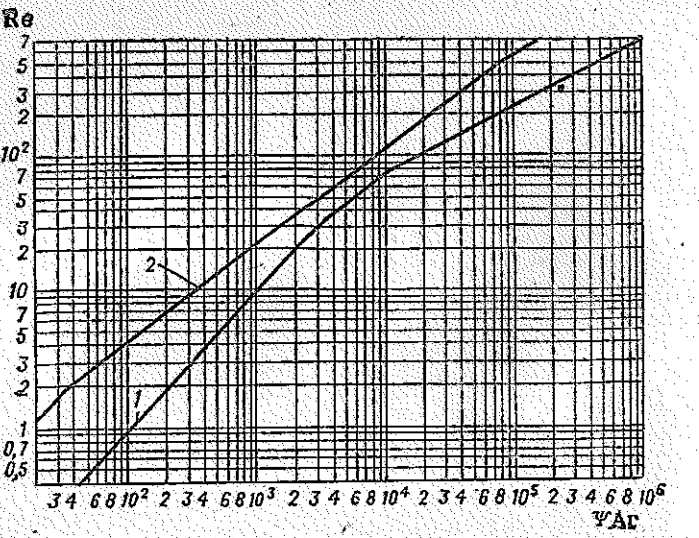


Рис. III.73. Зависимость Re от ψ Ar:
1 — кривая начала псевдоожижения; *2* — кривая начала уноса.

В этих выражениях: w — скорость газа, $w_{кр}$ или $w_{ун}$, отнесенная к свободному сечению аппарата; $d_э$ — диаметр зерна; $\rho_с$ — плотность газа; $\mu_с$ — вязкость газа; $\rho_э$ — плотность зернистого материала; ε — порозность слоя, равная $(V - V_0)/V$ (где V и V_0 — соответственно объем слоя и суммарный объем всех частиц); $\varphi_ф$ — коэффициент формы, определяемый экспериментально.

Таблица III. 8

Коэффициенты формы различных материалов

Материал	$d_э$, мм	$\varphi_ф$	Материал	$d_э$, мм	$\varphi_ф$
Сталь	2	1	Песок морской . .	1	4,15
Органическое стекло	2	1,15		0,556	4,76
Алюмосиликагель . .	0,25	3,05		0,374	1,9
	2,5	5,46	Полихлорвиниловые		
	3,5	3,7	шарики	0,19	1,47
	4,5	7,05	Силикагель	0,296	5,5
Дробь свинцовая . .	1,35	1,2	Насадка (кольца		
Уголь	1,5	2,0	Рашига)		
Стеклянные шарики	0,21	2,63	15×15×2 мм . . .	—	52
	2,287	1,8	25×25×3 мм . . .	—	44
	5,2	3,66			

Ряд значений $\varphi_ф$, определенных Акопяном и Касаткиным, приведены в табл. III. 8.

Действительная скорость газа определяется из выражения

$$w_0 = w/\varepsilon \qquad \text{(III. 96)}$$

Предложен ряд эмпирических формул для расчета критической скорости псевдоожижения. В частности, удобны формулы, выведенные Тодесом.

Критическая линейная скорость псевдоожижения может быть оценена с точностью до ±30% по формуле:

$$Re_{кр} = \frac{Ar}{1400 + 5{,}22\sqrt{Ar}} \qquad (III.97)$$

где значения $Re_{кр}$ и Ar те же, что и в выражении (III. 93).

Грубая оценка этой величины может быть произведена по простой формуле:

$$w_{кр} = \frac{1{,}595 \cdot 10^5 \rho_c^{1,1} (\rho_э - \rho_c)^{0,9} d_э}{\mu_c} \qquad (III.98)$$

Для устойчивой работы аппарата с псевдоожиженным слоем катализатора необходимо, чтобы линейная скорость потока газа $w_г$ была в пределах между $w_{кр}$ и скоростью уноса $w_{ун}$, равной скорости витания частиц $w_{вит}$. Обычно последняя превышает $w_{кр}$ на 1,5—2 порядка. Поэтому отношение $w_г/w_{кр}$, называемое числом псевдоожижения, принимают равным 3—5. Скорость витания можно рассчитать по формуле:

$$Re_{вит} = \frac{Ar}{18 + 0{,}6\sqrt{Ar}} \qquad (III.99)$$

где значения $Re_{вит}$ и Ar те же, что и в (III. 93), но в первый входит $w_{вит}$, или как описано на стр. 174—175.

Расширение псевдоожиженного слоя можно определить по простой формуле:

$$\frac{h}{h_0} = \left(\frac{w_г w_{кр}}{w_{вит} - w_{кр}}\right)^{0,8} \qquad (III.100)$$

Для более точной оценки высоты псевдоожиженного слоя при заданной скорости газа или скорости, необходимой для получения псевдоожиженного слоя заданной высоты, можно воспользоваться следующими формулами Ерковой и Смирнова:

$$Re = A f^m Ar^n \varepsilon^p \qquad (III.101)$$

или

$$\varepsilon = B f^q Re^r Ar^s \qquad (III.102)$$

где ε — порозность псевдоожиженного слоя, вычисляемая по формуле

$$\varepsilon = 1 - \frac{h_э}{h}(1 - \varepsilon_0) \qquad (III.103)$$

Здесь h_0 — начальная высота неподвижного слоя; h — высота псевдоожиженного слоя; f — симплекс формы частиц, вычисляемый по формуле

$$f = \frac{F_ш}{F_ч} \qquad (III.104)$$

где $F_ч$ — поверхность данной частицы; $F_ш$ — поверхность равной ей по объему шаровой частицы.

Значения коэффициентов A и B, показателей степеней m, n, p, q, r, s зависят от режима движения и приведены в табл. III. 9.

Таблица Ш. 9

Значения коэффициентов и показателей степеней в уравнениях (III. 101) и (III. 102)

Режим движения	A	B	m	n	p	q	r	s
Ламинарный	0,0472	1,842	2	1	5	—0,4	0,2	—0,2
Турбулентный	1,15	0,946	—	0,5	2,5	—	0,4	—0,2
Переходный	0,110	1,760	1,3	0,78	3,9	—0,33	0,26	—0,2

Ламинарный режим имеет место при значении $Ar\,\varepsilon^5 \leqslant 60$; турбулентный — при $Ar\,\varepsilon^5 \geqslant 5000$ и переходный — при $60 \leqslant Ar\,\varepsilon^5 \leqslant 5000$.

В случае шарообразных частиц (для которых $f = 1$) для определения скорости или высоты псевдоожиженного слоя, кроме

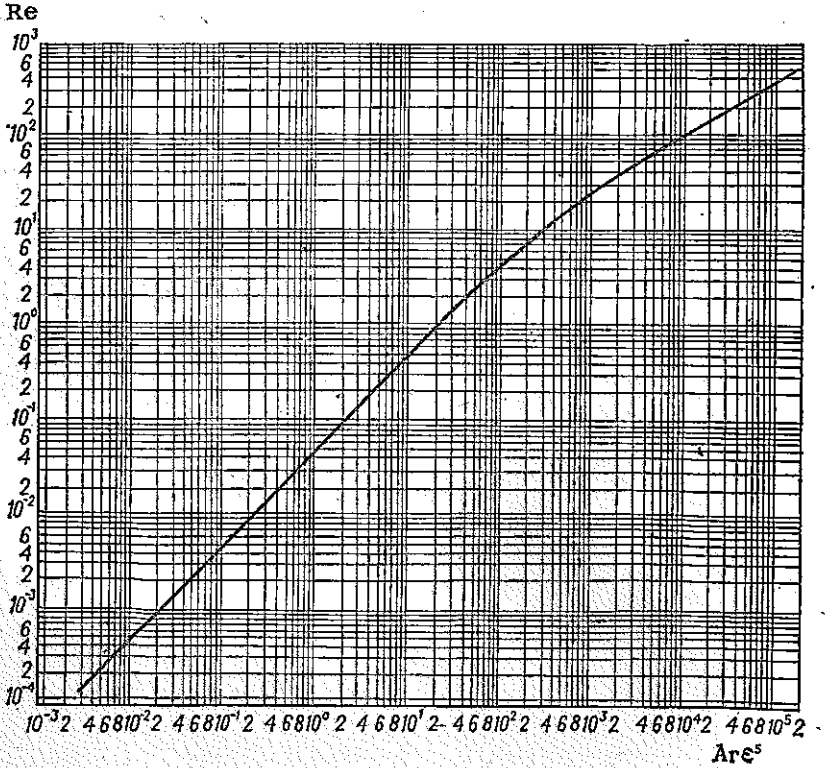


Рис. III.74. Зависимость Re от $Ar\,\varepsilon^5$ для шарообразных частиц.

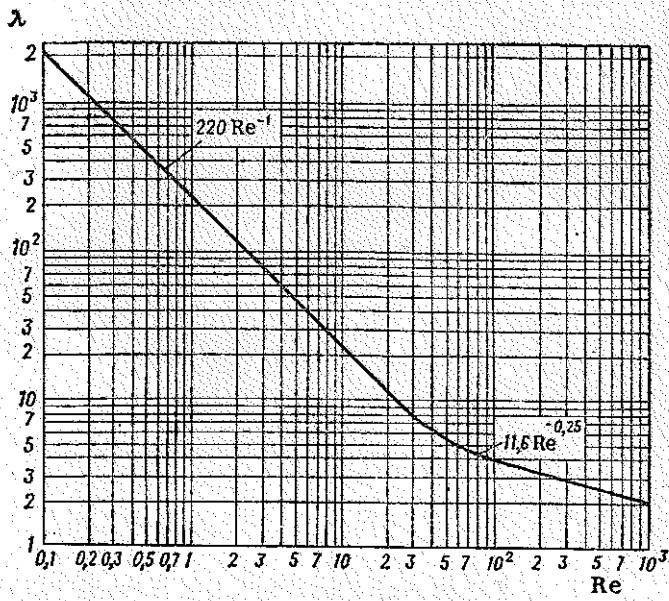


Рис. III.75. Зависимость коэффициента трения λ для шарообразных частиц от Re.

приведенных формул (III.101), (III.102), можно воспользоваться графиком зависимости критерия Re от $Ar\varepsilon^5$ (рис. III.74).

Гидравлическое сопротивление псевдоожиженного слоя может быть определено по уравнению Акопяна и Плановского:

$$\Delta p = \frac{\lambda h}{d_э} \frac{w_r^2 \rho_c}{2} \frac{(1-\varepsilon)^2}{\varepsilon^3} \varphi_ф \qquad \text{(III.105)}$$

где Δp — потеря давления; λ — коэффициент трения.

Коэффициент трения для шарообразных частиц может быть определен из графика в зависимости от значения Re (рис. III.75).

При небольшом увеличении высоты слоя гидравлическое сопротивление с достаточной для технических расчетов точностью может быть принято равным

$$\Delta p = (1-\varepsilon_0)(\rho_э - \rho_c) g h_э \qquad \text{(III.106)}$$

где ε_0 — начальная порозность слоя частиц; остальные обозначения те же, что и в уравнениях (III.93) и (III.102).

Значительное влияние на качество псевдоожижения оказывает гидравлическое сопротивление газораспределительной решетки ($\Delta p_р$). Его минимальное значение можно определить по формуле:

$$(\Delta p_р)_{мин} = \Delta p \frac{n^2}{n^2-1} \frac{\varepsilon_{ср} - \varepsilon_0}{1-\varepsilon_{ср}} \qquad \text{(III.107)}$$

где $n = w_r/w_{кр}$ — число псевдоожижения

$$\varepsilon_{ср} = \left(\frac{18\,Re + 0{,}36\,Re^2}{Ar}\right)^{0{,}21} \qquad \text{(III.108)}$$

От гидродинамической обстановки в реакторе зависит унос из реактора катализатора, а также межполочный перенос его, что отрицательно сказывается на работе аппарата. Для предотвращения этого необходимо иметь некоторое надслоевое пространство. Высота такого пространства $h_{сеп}$ может быть вычислена по формуле:

$$h_{сеп} = 1{,}2 \cdot 10^3 h_0 \, Re^{1{,}55} \, Ar^{-1{,}1} \qquad \text{(III. 109)}$$

Чтобы снизить высоту $h_{сеп}$, в многосекционных аппаратах рекомендуется устанавливать над каждым слоем стабилизирующую решетку, выравнивающую поле скоростей газа в надслоевой области и тем самым снижающую высоту подброса частиц. По данным Мухленова с соавторами оптимальными свойствами обладает перфорированная стабилизирующая решетка с долей свободного сечения $S_0 = 35\%$ и диаметром отверстий 5—7 мм. Высота такой решетки над газораспределительной определяется по формуле:

$$h_р = h_0 \left(\frac{w_г}{w_{кр}} \right)^{0{,}6} \qquad \text{(III. 110)}$$

При наличии стабилизирующей решетки

$$h_{сеп} = 0{,}73 \cdot 10^3 h_0 \, Re^{1{,}45} \, Ar^{-1{,}1} \qquad \text{(III. 111)}$$

В зависимости от назначения и конструкции аппарата возникает необходимость расчета теплоотдачи от псевдоожиженного слоя к стенке аппарата (или теплообменного устройства, помещенного в аппарат) или к потоку газа.

Для расчета коэффициента теплоотдачи от псевдоожиженного слоя к стенке аппарата можно воспользоваться формулами, предложенными Мухленовым, Трабером и Саркицем. Коэффициент теплоотдачи α зависит от скорости потока w, сначала возрастая с увеличением скорости, а затем уменьшаясь (рис. III. 76).

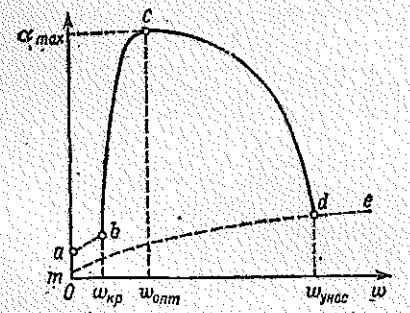


Рис. III.76. Влияние скорости газа w на коэффициент теплоотдачи α от псевдоожиженного слоя к теплообменной поверхности:
ab — теплообмен в фильтрующем слое; *bcd* — теплообмен в псевдоожиженном слое; *me* — теплообмен в аппарате без твердой фазы (без изменения режима движения потока).

Такое изменение коэффициента теплоотдачи с увеличением скорости авторы объясняют следующим. При переходе от фильтрующего слоя к псевдоожиженному увеличение скорости газа будет вызывать вначале сравнительно небольшое расширение слоя и значительный рост пульсационных скоростей частиц, вследствие этого коэффициент теплоотдачи с ростом скорости газа должен увеличиваться. Однако при дальнейшем увеличении скорости газа происходит про-

грессивно нарастающее расширение слоя, сопровождающееся уменьшением пульсационных скоростей твердых частиц, что приводит к снижению коэффициента теплоотдачи. Для определения скорости $w_{\alpha_{макс}}$, соответствующей максимальному коэффициенту теплоотдачи, Мухленов, Трабер, Саркиц рекомендуют следующие критериальные уравнения:

для ламинарного режима

$$Re_{\alpha_{макс}} = 0{,}2\,Ar^{0{,}5} \qquad \text{(III. 112)}$$

для турбулентного режима

$$Re_{\alpha_{макс}} = 0{,}66\,Ar^{0{,}5} \qquad \text{(III. 113)}$$

где $Re_{\alpha_{макс}} = w_{\alpha_{макс}} d_э/\nu$ и $Ar = d_э^3 g \rho_{нас}/\nu^2\rho_г$; $d_э$ — диаметр частиц; ν — кинематический коэффициент вязкости; $\rho_{нас}$ — насыпная плотность частиц; $\rho_г$ — плотность газовой фазы.

Если найденная по этим уравнениям скорость $w_{\alpha_{макс}}$ может быть принята за рабочую скорость в данном аппарате (с учетом не только тепловых, но и других технологических и экономических факторов), то $\alpha_{макс}$ авторы рекомендуют находить по следующим уравнениям:

для ламинарного режима

$$Nu_{макс} = 0{,}0087\,Ar^{0{,}42}\,Pr^{0{,}33}\left(\frac{c_{тв}}{c_г}\right)^{0{,}45}\left(\frac{d}{d_э}\right)^{0{,}16}\left(\frac{h_0}{d_э}\right)^{0{,}45} \qquad \text{(III. 114)}$$

для турбулентного режима

$$Nu_{макс} = 0{,}019\,Ar^{0{,}5}\,Pr^{0{,}33}\left(\frac{c_{тв}}{c_г}\right)^{0{,}1}\left(\frac{d}{d_э}\right)^{0{,}13}\left(\frac{h_0}{d_э}\right)^{0{,}16} \qquad \text{(III. 115)}$$

где $Nu_{макс} = \alpha_{макс} d_э/\lambda_г$; $Pr = c_г\mu/\lambda_г$; $c_г$ и $c_{тв}$ — теплоемкость газовой и твердой фаз соответственно; d — диаметр аппарата; $d_э$ — диаметр частиц; $\lambda_г$ — теплопроводность газа; μ — вязкость газа; h_0 — начальная высота неподвижного слоя.

Для скоростей газа, значительно отличающихся от $w_{\alpha_{макс}}$, коэффициент теплоотдачи можно рассчитать по уравнениям:

для ламинарного режима

$$Nu = 0{,}0133\,Re^{0{,}41}\,Ar^{0{,}27}\,Pr^{0{,}33}\left(\frac{c_{тв}}{c_г}\right)^{0{,}45}\left(\frac{d}{d_э}\right)^{0{,}16}\left(\frac{h_0}{d_э}\right)^{0{,}45} \qquad \text{(III. 116)}$$

$$Nu = 0{,}00705\,Re^{-0{,}14}\,Ar^{0{,}43}\,Pr^{0{,}33}\left(\frac{c_{тв}}{c_г}\right)^{0{,}45}\left(\frac{d}{d_э}\right)^{0{,}16}\left(\frac{h_0}{d_э}\right)^{0{,}45} \qquad \text{(III. 117)}$$

для турбулентного режима

$$Nu = 0{,}0528\,Re^{0{,}35}\,Ar^{0{,}25}\,Pr^{0{,}33}\left(\frac{c_{тв}}{c_г}\right)^{0{,}1}\left(\frac{d}{d_э}\right)^{0{,}13}\left(\frac{h_0}{d_э}\right)^{0{,}16} \qquad \text{(III. 118)}$$

$$Nu = 0{,}018\,Re^{-0{,}12}\,Ar^{0{,}56}\,Pr^{0{,}33}\left(\frac{c_{тв}}{c_г}\right)^{0{,}1}\left(\frac{d}{d_э}\right)^{0{,}13}\left(\frac{h_0}{d_э}\right)^{0{,}16} \qquad \text{(III. 119)}$$

При этом для скоростей газа меньше $w_{\alpha_{макс}}$ расчет ведется по уравнению (III. 116) или (III. 118), а для скоростей газа, превышающих $w_{\alpha_{макс}}$, используется уравнение (III. 117) или (III. 119).

Расчеты с помощью приведенных зависимостей достаточно просты и не нуждаются в иллюстрации.

Для теплообмена между газом и слоем предложено следующее выражение:

$$\psi = 0{,}145\ \mathrm{Fr}^{-0{,}24}\left(1 - 1{,}12^{-h_0/d}\right)\left(\frac{\rho_э - \rho_г}{\rho_г}\right)^{0{,}4} \qquad \text{(III. 120)}$$

где $\psi = \delta T/\Delta T_0$; $\delta T = T'_г - T''_г$ — перепад температур теплоносителя; $\Delta T_0 = T'_г - T_э$ — температурный напор; $\mathrm{Fr} = \frac{\omega^2}{gd}$ — критерий Фруда.

Из этого выражения и анализа экспериментальных данных вытекает, что высота слоя влияет на теплообмен только при низких псевдоожиженных слоях ($h_0/d < 40$) и, таким образом, увеличение высоты слоя не всегда будет способствовать улучшению теплообмена между газом и катализатором-теплоносителем.

При расчете реакторов с псевдоожиженным слоем важным является определение условий транспортирования псевдоожиженного катализатора по трубопроводу между аппаратами.

Для расчета перемещения частиц катализатора в стояке пневматического транспортера необходимо знать скорость потока газа и требуемый перепад давлений.

Скорость потока газа должна быть больше скорости витания и может быть рассчитана из равенства скоростей осаждения и витания.

$$\omega_{вит} = \omega_{ос} \qquad \text{(III. 121)}$$

Скорость осаждения частицы $\omega_{ос}$ (а следовательно, и $\omega_{вит}$) можно определить по следующим формулам, представляющим собой преобразованные формулы Стокса, Аллена, Ньютона — Риттингера:

для ламинарного режима

$$\mathrm{Re} = 0{,}0556\ \mathrm{Ar}\ (\mathrm{Re} < 1) \qquad \text{(III. 122)}$$

для переходной области

$$\mathrm{Re} = 0{,}2613\ \mathrm{Ar}^{2/3}\ (\mathrm{Re} = 2 \div 300) \qquad \text{(III. 123)}$$

для турбулентного режима

$$\mathrm{Re} = 1{,}414\ \mathrm{Ar}^{0{,}5}\ (\mathrm{Re} \geqslant 1000) \qquad \text{(III. 124)}$$

где

$$\mathrm{Re} = \frac{\omega_{ос} d_э \rho_с}{\mu_с}; \quad \mathrm{Ar} = \frac{d_э^3 \rho_с^2 g}{\mu_с^2} \cdot \frac{(\rho_э - \rho_с)}{\rho_с}$$

или по графику зависимости Re от Ar (рис. III. 77).

Формулы (III. 122) — (III. 124) выведены для шарообразных частиц. График на рис. III. 77 составлен тоже для этого случая. Если частица не может быть принята за шаровую, необходимо учесть коэффициент формы $\varphi_ф$.

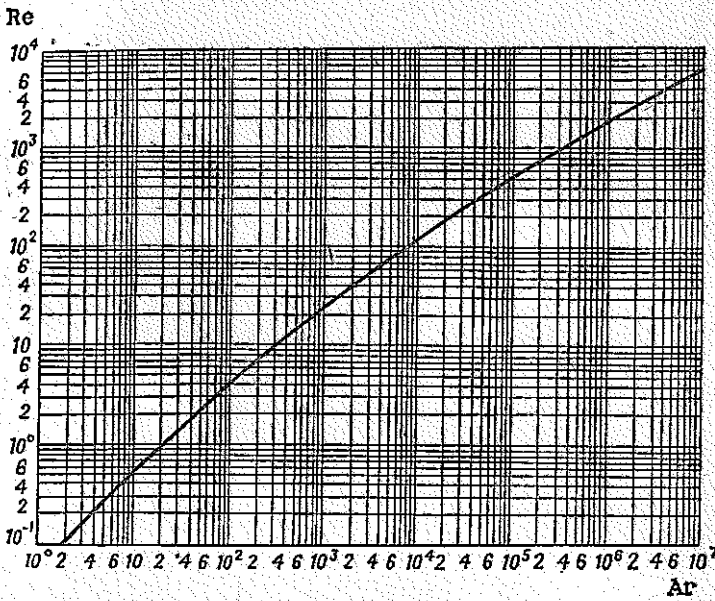


Рис. III.77. Зависимость Re от Ar для шарообразных частиц.

Скорость витания определяют также по формуле Тодеса (см. стр. 169).

Чтобы частицы катализатора увлекались струей газа по стояку транспортера, скорость потока должна быть больше $w_{вит}$ на некоторую величину:

$$w_г = a w_{вит}$$

Величина a находится экспериментально. Практически для приближенных расчетов можно пользоваться значением $a = 1{,}5$.

Потеря давления Δp в трубопроводе пневмотранспортера складывается из потерь давления на трение газа о стенки Δp_1, на преодоление силы тяжести частиц Δp_2 и на трение частиц о стенки трубы Δp_3:

$$\Delta p = \Delta p_1 + \Delta p_2 + \Delta p_3 \qquad \text{(III. 125)}$$

Величина Δp_1 подсчитывается обычным способом, Δp_2 — по формуле

$$\Delta p_2 = H_{тр} (1 - V_{св}) \rho_з g \qquad \text{(III. 126)}$$

где $H_{тр}$ — высота трубы; $V_{св}$ — свободный объем.

Определение величины Δp_3 вызывает наибольшие затруднения, так как до сих пор еще нет достаточно надежных расчетных формул. Однако следует учитывать, что в основном потеря напора приходится на долю величины Δp_2 и, в некоторой степени, Δp_1. Поэтому для практических расчетов достаточно пользоваться только

этими величинами, несколько увеличивая полученную сумму. Другими словами, можно пользоваться формулой

$$\Delta p = a_1 (\Delta p_1 + \Delta p_2) \qquad \text{(III. 127)}$$

где a_1 можно принимать в пределах от 1,05 до 1,1.

Расчет реакторов для систем газ — жидкость

Из рассмотрения реакторов различных типов видно, что основное значение для проведения реакций в системе газ — жидкость имеют реакторы барботажного типа и реакторы типа эрлифта. Поэтому мы остановимся на методах расчета только этих аппаратов.

Расчет возможен на основе математической модели процесса. Однако в рассматриваемых случаях возможности составления адекватной модели еще меньше, чем для реакторов газ — твердое тело. Поэтому будут рассмотрены расчеты на основе приближенных методов.

Расчет реакторов барботажного типа. Расчет проводится различными способами в зависимости от того, протекает процесс в диффузионной области или кинетической.

Немцов провел анализ кинетики рассматриваемых процессов, на основании которого можно судить о том, в какой области протекает процесс.

Для реакции

$$A + B \longrightarrow C$$

протекающей в объеме жидкой фазы, когда компоненты A и C находятся в жидкой фазе, а компонент B переходит из газовой фазы (т. е. для наиболее общего случая), Немцов вывел следующее кинетическое уравнение:

$$-\frac{dC_A}{d\tau} = k_D \beta p_B \frac{s}{1 + \frac{k_D}{kC_A} s} \qquad \text{(III. 128)}$$

где C_A — концентрация компонента A в жидкой фазе; τ — время; k — константа скорости химической реакции; β — коэффициент растворимости; p_B — парциальное давление компонента B в газовой фазе; s — поверхность раздела фаз; k_D — константа скорости диффузии.

Последняя величина не тождественна коэффициенту скорости молекулярной диффузии D и введена автором для характеристики скорости диффузии при наличии подвижных фаз. Она может меняться в зависимости от характера и интенсивности движения потоков у границы раздела фаз.

Трудности в определении величин поверхности раздела фаз и константы скорости диффузии не позволяют в общем виде количественно описать процесс, однако для барботажных реакторов воз-

можно приближенное решение. Во всем интервале практически приемлемых скоростей газовой фазы можно принять, что поверхность раздела фаз s является линейной функцией скорости газа:

$$s = a\omega \qquad \text{(III. 128а)}$$

где a — коэффициент пропорциональности; ω — линейная скорость газа, рассчитанная на единицу полного сечения колонны.

Подставляя это выражение в (III. 128), получаем уравнение, описывающее скорость реакции в зависимости от скорости подачи дисперсной фазы

$$-\frac{dC_A}{d\tau} = k_D a \beta p_B \frac{\omega}{1 + \frac{k_D a}{kC_A}\omega} \qquad \text{(III. 129)}$$

которое во многих случаях достаточно точно описывает кинетику процесса в широком диапазоне изменения его параметров.

Рассмотрение уравнения (III. 129) приводит к следующим выводам.

1. При весьма малых скоростях подачи газовой фазы величина $(k_D a/kC_A)\omega \ll 1$, и ею можно пренебречь. Тогда уравнение (III. 129) приобретает вид

$$-\frac{dC_A}{d\tau} = k_D a \beta p_B \omega \qquad \text{(III. 130)}$$

т. е. в этом случае скорость реакции прямо пропорциональна скорости подачи газа и практически не зависит от величины константы скорости химической реакции k, а также от концентрации вещества A в реакционной жидкости. Этот частный случай отвечает чисто диффузионной области протекания процесса, когда скорость реакции определяется только скоростью физического растворения вещества B в реакционной жидкости.

2. При достаточно больших скоростях подачи газовой фазы, когда $(k_D a/kC_A)\omega \gg 1$, уравнение (III. 129) имеет вид:

$$-\frac{dC_A}{d\tau} = k\beta p_B C_A \qquad \text{(III. 131)}$$

В этом случае скорость реакции уже не зависит от скорости подачи газовой фазы, а также от величины k_D и изменяется прямо пропорционально величинам константы скорости химической реакции и концентрации вещества A в реакционной жидкости. Уравнение (III. 131) описывает скорость реакции в кинетической области.

3. При средних значениях скорости подачи газовой фазы зависимость скорости реакции от ω приближенно описывается полным уравнением (III. 129), охватывающим также промежуточную диффузионно-кинетическую область протекания процесса.

В соответствии с уравнениями (III. 129), (III, 130) и (III. 131) во всех случаях скорость реакции прямо пропорциональна парциальному давлению реагирующего вещества B и коэффициенту его растворимости в реакционной жидкости.

Дальнейший анализ уравнения (III. 129) показывает, что выход в кинетическую область затрудняется при повышении концентрации вещества A в реакционной жидкости. Так как при повышении температуры скорость химической реакции возрастает, то для выхода в кинетическую область необходимо увеличение линейной скорости газа w. Количественная взаимосвязь между величиной минимальной линейной скорости газовой фазы $w_{мин}$, необходимой для вывода реакции в кинетическую область, и другими параметрами процесса может быть выражена уравнением:

$$w_{мин} = NC_A \qquad \text{(III. 132)}$$

где N — коэффициент пропорциональности, постоянный для данного типа реакционного устройства в достаточно широком интервале изменения параметров процесса; он легко может быть определен по экспериментальной кривой зависимости скорости реакции от подачи газовой фазы; зависимость минимальной линейной скорости газа от температуры T выражается уравнением

$$w_{мин} = Ce^{-E/RT} \qquad \text{(III. 133)}$$

в котором коэффициент пропорциональности C также определяют с помощью экспериментальной кривой для какой-либо одной температуры, а величину энергии активации химической реакции E находят прямыми измерениями в кинетической области ведения процесса.

Характер указанных зависимостей сохраняется и в случае более сложных кинетических зависимостей химических превращений.

Все сказанное в равной мере относится и к реакциям между двумя жидкостями, из которых одна является непрерывной, а другая — дисперсной фазой.

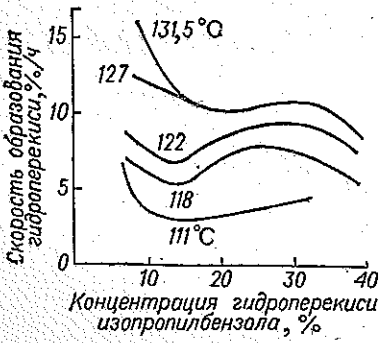


Рис. III.78. Зависимость скорости образования гидроперекиси изопропилбензола от ее концентрации в реакционной массе и температуры при $p_{O_2} = 0{,}135$ кгс/см².

Определив, в какой области протекает процесс, можно приступить к расчету. Если установлено, что реакция идет в диффузионной области, то расчет сводится к определению требуемой поверхности массообмена и, таким образом, не отличается от расчета обычных диффузионных аппаратов, например абсорберов. Если оказывается, что процесс идет в кинетической области (более распространенный случай), необходимо вычислить объем ре-

актора. При этом проще всего дело обстоит, когда известна производительность катализатора, которая обычно выражается в килограммах продукта, получаемого с 1 м³ катализатора. Вычисление объема реактора, очевидно, не представляет труда.

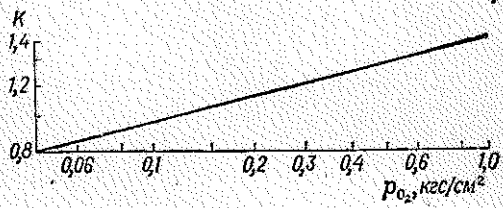


Рис. III.79. Зависимость скорости образования гидроперекиси изопропилбензола от парциального давления кислорода.
K — отношение скоростей при атмосферном и данном давлении.

В ряде случаев объем реактора удается рассчитать исходя из экспериментально определенных данных о кинетике процессов. Из кинетического уравнения легко найти время контакта τ, необходимое для достижения заданной конверсии. В дальнейшем объем реактора определяется различно для двух случаев:

1) когда в реакции участвуют только газообразные вещества, объем катализатора определяется исходя из количества газа $v_г$, подаваемого в реактор:

$$V_р = v_г\tau \qquad \text{(III. 134)}$$

2) когда жидкая фаза участвует в образовании продукта реакции, реакционный объем определяется исходя из количества поступающей свежей жидкости $v_ж$:

$$V_р = v_ж\tau \qquad \text{(III. 135)}$$

Пример III. 6. Изучение процесса окисления изопропилбензола до гидроперекиси показало, что скорость образования зависит от концентрации ее в реакционной массе и температуры (рис. III. 78), а также от парциального давления кислорода (рис. III. 79).

Определить объем секции колонны окисления $V_с$, необходимый для достижения увеличения концентрации гидроперекиси от 10 до 13%, если температура в секции составляет 118 °С, а парциальное давление кислорода 0,4 кгс/см². Газосодержание барботажного слоя $\varphi = 0{,}2$, плотность реакционной массы $\rho_{ж} = 850$ кг/м³. Расход реакционной массы, поступающей в секцию, $G = 1{,}1$ кг/с.

Решение. Воспользуемся уравнением (III. 135), преобразовав его для нашего случая:

$$V_с = v_ж\tau = \frac{G\tau}{(1-\varphi)\,\rho_ж}$$

где τ — время пребывания реакционной массы в секции. Оно может быть найдено из выражения

$$\tau = \frac{\Delta C}{\omega_{0,135}K}$$

где $K = \omega/\omega_{0,135}$, и определяется по графику рис. III. 79.

Пользуясь этим графиком и рис. III. 78, находим $K = 1{,}25$; $\omega_{0,135} = 5{,}5\%$/ч. Тогда

$$\tau = \frac{3{,}0 \cdot 3600}{5{,}5 \cdot 1{,}25} = 1584 \text{ с}$$

и объем секции

$$V_с = \frac{1{,}1 \cdot 1584}{(1-0{,}2) \cdot 850} = 2{,}56 \text{ м}^3$$

Результатом расчета должны являться конкретные данные о высоте и диаметре реактора. Для этого после нахождения реакционного объема следует задаться диаметром аппарата, который, как мы уже отмечали, ограничен, и определить начальную высоту слоя жидкости.

В рабочих условиях жидкость в реакторе будет занимать большую высоту вследствие наличия в ней пузырьков барботируемого газа. Для определения высоты слоя жидкости с учетом его расширения за счет барботируемого газа предложен ряд формул. Так, Касаткин приводит следующее, весьма приближенное выражение

$$H = (1{,}4 \div 1{,}6)\, h_0 \qquad \text{(III. 136)}$$

где h_0 — начальная высота слоя жидкости; H — высота столба газожидкостной смеси при барботаже.

Хчеян рекомендует при расчете барботажных аппаратов формулы для определения высоты подъема жидкости $h_п$ и средней объемной доли $\delta_{ср}$ жидкости в смеси:

$$h_п = h_0 \frac{w}{w_{пуз}} \qquad \text{(III. 137)}$$

$$\delta_{ср} = (1 - \varphi) = \frac{2{,}3 p w_{пуз}}{w_0 (p - 1)} \lg \frac{w_0 + w_{пуз}}{(1/p)\, w_0 + w_{пуз}} \qquad \text{(III. 138)}$$

где w — скорость газа, рассчитанная на полное сечение аппарата; $w_{пуз}$ — скорость подъема газовых пузырьков (относительная); p — давление газа при входе в аппарат; w_0 — скорость газа при выходе из жидкости.

Азизян и Смирнов вывели следующие критериальные уравнения:

для барботажного режима

$$\varepsilon = 2{,}1\, \mathrm{Re}^{0{,}8}\, \mathrm{Ar}^{-0{,}45}\, \mathrm{We}^{-0{,}2} \Gamma_1^{0{,}24} \Gamma_2^{0{,}85} \Gamma_3^{-1} \qquad \text{(III. 139)}$$

$$w = 0{,}475\, \mathrm{Re}^{-0{,}8}\, \mathrm{Ar}^{0{,}45}\, \mathrm{We}^{0{,}2}\, \Gamma_1^{-0{,}24}\, \Gamma_2^{-0{,}85}\, \Gamma_3^{-2} \qquad \text{(III. 140)}$$

для смешанного барботажно-струйного режима

$$\varepsilon = 3{,}8\, \mathrm{Re}^{0{,}375}\, \mathrm{Ar}^{-0{,}225}\, \mathrm{We}^{-0{,}2} \Gamma_1^{0{,}25} \Gamma_2^{0{,}85} \Gamma_3^{-1{,}3} \qquad \text{(III. 141)}$$

$$w = 0{,}261\, \mathrm{Re}^{-0{,}375}\, \mathrm{Ar}^{0{,}205}\, \mathrm{We}^{0{,}2} F_1^{-0{,}25} \Gamma_2^{-0{,}85} \Gamma_3^{1{,}3} \qquad \text{(III. 142)}$$

где $\varepsilon = 1 - \dfrac{h_0}{H}$; $\mathrm{Re} = \dfrac{d_0 w_г \rho_ж}{\mu_ж}$; $\mathrm{Ar} = \dfrac{d_0^3 \rho_ж^2 g}{\mu_ж^2} \dfrac{\rho_ж - \rho_г}{\rho_г}$; $\mathrm{We} = \dfrac{\sigma}{d_0^2 \rho_ж g}$;

$\Gamma_1 = \dfrac{d_э}{n}$; $\Gamma_2 = \dfrac{n d_0}{d_{ап}}$; $\Gamma_3 = \dfrac{d_{ап}}{d_{р.т}}$;

$$w = \frac{(w_S)_{ср}}{w_г} + 1 \qquad \text{(III. 143)}$$

где $(w_S)_{ср}$ — средняя скорость всплывания пузырьков газа; $w_г$ — скорость газа в свободном сечении распределительной тарелки;

$\rho_ж$, $\mu_ж$ — плотность и вязкость жидкости соответственно; $\rho_г$ — плотность газа; σ — поверхностное натяжение на границе фаз; n — число отверстий в распределительной тарелке; $d_{ап}$ — диаметр колонны; d_0 — диаметр отверстия; $d_{р.т}$ — диаметр распределительной тарелки.

Переход от барботажного к барботажно-струйному режиму имеет место при

$$Re^{0,425}Ar^{-0,225}\Gamma_1^{-0,01} = 1,82$$

Расчет реакторов типа эрлифта. Объем реакционной жидкости (без газа) рассчитывается аналогично барботажным реакторам. Высота подъемных и циркуляционных труб может быть рассчитана по формулам, предложенным Хчеяном. Для реакторов типа эрлифта (рис. III. 80) справедливо следующее равенство:

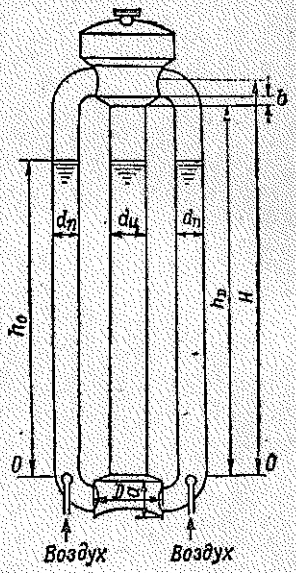


Рис. III. 80. Одноступенчатый реактор.

$$h_D - H\delta_{ср}^{0-H} = \frac{(\omega'_ж)^2}{2g} + \Delta h_1 + \frac{\omega_{см}^2}{2g} + \Delta h_2 \quad (III.144)$$

где $h_D - H\delta_{ср}^{0-H}$ — гидравлический напор в реакторе; $\frac{(\omega'_ж)^2}{2g} + \Delta h_1$ — сумма сопротивлений в циркуляционной и соединительной трубах; $\omega_{см}^2/2g + \Delta h_2$ — сумма сопротивлений в подъемных трубах (как показали расчеты, она не превышает 0,3 м); $\delta_{ср}^{0-H}$ — средняя объемная доля жидкости в смеси (по высоте от нулевого уровня — уровня подачи газа — до уровня H); $\omega'_ж$ — скорость жидкости в циркуляционной трубе; $\omega_{см}$ — средняя скорость движения смеси в подъемной трубе.

Отсюда

$$h_D - H\delta_{ср}^{0-H} = \frac{(\omega'_ж)^2}{2g} + \Delta h_1 + 0,3 = \sum \Delta h \quad (III.145)$$

$\sum \Delta h$ — сумма сопротивлений трения и местных сопротивлений.

Во время работы реактора уровень жидкости в циркуляционной трубе повышается и устанавливается на высоте h_D. Подъем уровня жидкости в циркуляционной трубе ($h_D - h_0$) происходит за счет части жидкости, вытесняемой газом из подъемных труб. При этом уровень жидкости в последних понижается до высоты

$$h_0 - \frac{h_D - h_0}{n}\frac{d_ц^2}{d_п^2}$$

где n — число подъемных труб; $d_ц$ — диаметр циркуляционной трубы; $d_п$ — диаметр подъемных труб.

Разность высот столбов жидкости в циркуляционной трубе и жидкости (без газа) в подъемных трубах будет равна:

$$h_D - \left(h_0 - \frac{h_D - h_0}{n} \frac{d_ц^2}{d_п^2}\right)$$

За счет этой разности преодолеваются гидравлические сопротивления в реакторе. Поэтому при установившемся режиме циркуляции жидкости будет иметь место следующее равенство:

$$h_D - \left(h_0 - \frac{h_D - h_0}{n} \frac{d_ц^2}{d_п^2}\right) = \sum \Delta h$$

Отсюда высота циркуляционной трубы не должна быть меньше

$$h_0 + \frac{n d_п^2}{n d_п^2 + d_ц^2} \sum \Delta h$$

Очевидно, справедливо также равенство:

$$H\delta_{ср}^{0-H} = h_0 - \frac{h_D - h_0}{n} \frac{d_ц^2}{d_п} \qquad \text{(III. 146)}$$

Отсюда высота подъемных труб будет равна:

$$H = \frac{1}{\delta_{ср}^{0-H}} \left(h_0 - \frac{h_D - h_0}{n} \frac{d_ц^2}{d_п}\right) \qquad \text{(III. 147)}$$

Значение $\delta_{ср}^{0-H}$ может найдено по формуле:

$$\delta_{ср}^{0-H} = \frac{w_ж + w_{отн}}{w_{ср} + w_ж + w_{отн}} \qquad \text{(III. 148)}$$

где $w_ж$ — скорость жидкости в подъемных трубах, рассчитанная на полное сечение труб; $w_{ср}$ — средняя скорость газа в подъемных трубах, рассчитанная на полное сечение труб; $w_{отн}$ — относительная скорость газа в подъемных трубах.

Пример III. 7*. Определить основные размеры окислительного реактора производительностью 0,111 кг/с оксидата, если известны следующие данные:

Продолжительность окисления, ч	8
Температура окисления, °С	130
Плотность реакционной массы при 130 °С, кг/м³	920
Расход воздуха, м³/с	0,167
Относительная скорость воздуха в подъемных трубах, м/с	0,2

Решение. 1. Объем реакционной жидкости (без воздуха):

$$\frac{0{,}111 \cdot 3600 \cdot 8}{920} = 3{,}5 \text{ м}^3$$

2. Устанавливаем реактор с четырьмя окислительными трубами, расположенными по окружности, с одной циркуляционной трубой. Принимаем (см. рис. III. 80) $d_п = d_ц = 0{,}4$ м; $D = 0{,}8$ м; $a = 0{,}5$ м; радиус закруглений подъемных труб $R = 0{,}42$ м.

* Пример взят из статьи: *Хчеян Х. Е.* Труды НИИСС, 1958, вып. 1, с. 242.

3. Емкость нижнего коллектора и четырех колен до уровня ввода воздуха 0—0:

$$\frac{\pi D^2}{4} a + n \cdot 0{,}25 \cdot 2\pi R \frac{\pi d_{\text{п}}^2}{4} = 0{,}785 \cdot 0{,}8^2 \cdot 0{,}5 +$$

$$+ 4 \cdot 0{,}25 \cdot 2 \cdot 3{,}14 \cdot 0{,}42 \cdot 0{,}785 \cdot 0{,}4^2 = 0{,}585 \text{ м}^3$$

4. Высота слоя реакционной массы над уровнем 0—0

$$h_0 = \frac{3{,}5 - 0{,}585}{5 \cdot 0{,}785 \cdot 0{,}4^2} = 4{,}65 \text{ м}$$

5. Скорость реакционной массы в циркуляционной трубе $w'_{\text{ж}}$ принимаем равной 2 м/с.

6. Гидравлические сопротивления

$$\sum \Delta h = \frac{(w'_{\text{ж}})^2}{2g} \left(1 + \lambda \frac{h_D}{d_{\text{ц}}} + \xi_1 + \xi_2\right) + \frac{(w''_{\text{ж}})^2}{2g} (\xi_3 + \xi_4) + 0{,}3$$

где λ — коэффициент трения (принимаем равным 0,025); ξ_1 — коэффициент местного сопротивления при внезапном расширении потока в нижнем коллекторе (принимаем равным 0,25); ξ_2 — коэффициент местного сопротивления при резком повороте (принимаем равным 1,5); ξ_3 — коэффициент местного сопротивления в коленах (принимаем равным 0,005); ξ_4 — коэффициент местного сопротивления при сужении потока у барботеров (принимаем равным 0,2); $w''_{\text{ж}}$ — скорость жидкости в коленах; $w''_{\text{ж}} = \frac{w'_{\text{ж}}}{n} = \frac{2}{4} = 0{,}5$ м/с (n — число окислительных труб).

Принимаем h_D ориентировочно равным 6 м.

Таким образом:

$$\sum \Delta h = \frac{2^2}{2 \cdot 9{,}81} \left(1 + 0{,}025 \frac{6}{0{,}4} + 0{,}25 + 1{,}5\right) +$$

$$+ \frac{0{,}5^2}{2 \cdot 9{,}81} (0{,}0005 + 0{,}2) + 0{,}3 = 0{,}937 \text{ м}$$

Принимаем $\sum \Delta h = 1{,}0$ м.

7. Динамическая высота

$$h_D = h_0 + \frac{n d_{\text{п}}^2}{n d_{\text{п}}^2 + d_{\text{ц}}^2} \sum \Delta h = 4{,}65 + \frac{4 \cdot 0{,}4^2}{4 \cdot 0{,}4^2 + 0{,}4^2} = 5{,}45 \text{ м}$$

Принимаем окончательно $h_D = 5{,}7$ м.

8. Давление воздуха:

на уровне 0—0

$$p = \frac{h_D \rho g}{10 \cdot 9{,}81} + 1 = \frac{5{,}7 \cdot 920 \cdot 9{,}81}{10 \cdot 1000 \cdot 9{,}81} + 1 = 1{,}53 \text{ кгс/см}^2$$

на уровне слива жидкости в сепаратор

$$p_H + \frac{\rho g \sum \Delta h}{10 \cdot 9{,}81} + 1 = \frac{920 \cdot 1 \cdot 9{,}81}{10 \cdot 1000 \cdot 9{,}81} + 1 = 1{,}092 \text{ кгс/см}^2$$

среднее давление воздуха в окислительных трубах

$$p_{\text{ср}} = \frac{1{,}53 + 1{,}092}{2} = 1{,}311 \text{ кгс/см}^2$$

9. Средняя скорость воздуха в окислительных трубах

$$w_{ср} = \frac{0{,}167\ (273 + 130)}{4 \cdot 273 \cdot 1{,}311 \cdot 0{,}785 \cdot 0{,}4^2} = 0{,}377 \text{ м/с}$$

10. Скорость жидкости в окислительных трубах

$$w_{ж} = \frac{w'_{ж} d_{ц}^2}{4 d_{п}^2} = \frac{2 \cdot 0{,}4^2}{4 \cdot 0{,}4^2} = 0{,}5 \text{ м/с}$$

11. Значение δ^{0-H}

$$\delta_{ср}^{0-H} = \frac{w_{ж} + w_{отн}}{w_{ср} + w_{ж} + w_{отн}} = \frac{0{,}5 + 0{,}2}{0{,}377 + 0{,}5 + 0{,}2} = 0{,}65$$

Расчет реакторов для процессов в жидкой фазе

При расчете этих реакторов необходимо, так же как и в других случаях, определение реакционного объема и требуемой поверхности теплообмена.

Расчет периодических реакторов не представляет труда. Следует из кинетического уравнения определить время, необходимое для достижения желаемой конверсии, после чего, исходя из заданной производительности, подсчитать объем реактора. Затем, проведя тепловые расчеты, проверить, достаточна ли в аппарате поверхность теплообмена (например, рубашки). Если оказывается, что рубашка мала, можно:

1) увеличить число оборотов мешалки, что улучшит условия теплопередачи;

2) повысить скорость движения теплоносителя или хладоагента в рубашке, поставив спиральную перегородку;

3) ввести в аппарат дополнительные поверхности теплообмена в виде змеевиков, диффузоров и т. п. Кроме того, для экзотермических реакций следует применять, где это можно, отвод тепла за счет испарения части реакционной смеси.

Расчет реакторов непрерывного действия значительно сложнее, так как расчетное время пребывания частиц в непрерывных аппаратах идеального смешения отличается от фактического.

Проектирование каскада реакторов полного смешения (или секционного аппарата) сводится к решению двух основных задач: 1) определению числа аппаратов в системе (числа ступеней), необходимых для достижения заданного выхода; 2) определению оптимального соотношения объемов отдельных аппаратов в каскаде.

Мак-Маллин предложил метод аналитического определения числа ступеней в каскаде реакторов полного смешения. Исходя из условия постоянного количества веществ в любом реакторе каскада при установившемся режиме, Мак-Маллин пришел к фор-

муле, выведенной ранее Гайбелем и Ферстером для реакции первого порядка:

$$C_0^A V_{\text{сек}} - C_1^A V_{\text{сек}} = k C_1^A V_{\text{р}_1} \qquad \text{(III. 149)}$$

$$C_1^A = \frac{C_0^A}{1 + k\,(V_{\text{р}}/V_{\text{сек}})} = \frac{C_0^A}{1 + k\tau_1} \qquad \text{(III. 150)}$$

где C_0^A — начальная концентрация исходного вещества A; C_1^A — концентрация исходного вещества A в первом реакторе каскада; $V_{\text{р}_1}$ — рабочий объем первого реактора каскада; $V_{\text{сек}}$ — объемный расход; k — константа скорости реакции первого порядка; τ_1 — среднее расчетное время пребывания вещества в первом реакторе каскада.

Распространяя эту формулу на другие реакторы каскада, состоящего из одинаковых аппаратов, Мак-Маллин получил выражение для общего выхода продукта реакции в каскаде из n реакторов:

$$\eta_{\Sigma n} = 1 - \frac{1}{(1 + k\tau)^n} \qquad \text{(III. 151)}$$

Аналитическое решение уравнений Мак-Маллина для реакций высших порядков достаточно сложно:

$$\eta_{\Sigma n} = \frac{r\psi_n - 1}{r\psi_n} \qquad \text{(III. 152)}$$

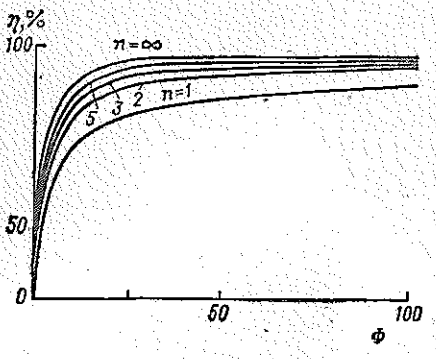
где функция $r\psi_n = C_0^A/C_n^A$ может быть найдена по рекуррентному уравнению

$$r\psi_n = r\psi_{n-1}\left[1 + \sigma_r\,(r\psi_{n-1})^{r-1}\right] \qquad \text{(III. 153)}$$

где r — порядок реакции

$$\sigma_r = k_r \tau \left(C_0^A\right)^{r-1} \qquad \text{(III. 154)}$$

Для упрощения задачи Мак-Маллином были составлены графики зависимости общего выхода от величины $\Phi = nk_r\tau\left(C_0^A\right)^{r-1}$, которая была им названа модулем реакции (рис. III. 81). Аналогичные графики были построены для случая избытка одного из компонентов Элдриджем и Пайретом. Они же предложили графическое решение (рис. III. 82) уравнения (III. 153). Однако эти графики не дают возможности точного определения величины модуля реакции при сравнительно высоких выходах продукта, причем точность определения падает с увеличением порядка реакции. Поэтому Пассет, Павлушенко и Хартман предложили для практических расчетов представлять зависимость $\eta_{\Sigma n} = f(\Phi)$ в «обратных» логарифмических осях (рис. III. 83—III. 85), что позволяет более точно определять выходы продуктов реакции для системы реакторов, состоящей из одинаковых аппаратов.



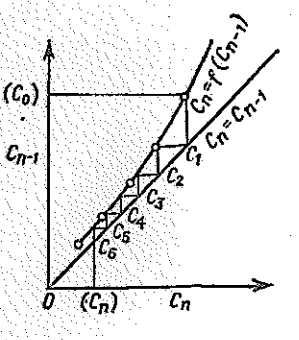


Рис. III.81. Зависимость выхода продукта реакции второго порядка η от модуля реакции $\Phi = nk_r\tau C_0^A$ по Мак-Маллину.

Рис. III.82. Графическое решение уравнения (III.153) по Элдриджу и Пайрету.

Этими же авторами было показано, что все формулы Мак-Маллина и Плановского, относящиеся к расчету реакторов полного смешения, можно привести к общему виду

$$\eta_{\Sigma n} = 1 - \frac{1}{(1 + \mathrm{Da}_1^{\mathrm{I}})(1 + \mathrm{Da}_2^{\mathrm{I}}) + \ldots + (1 + \mathrm{Da}_n^{\mathrm{I}})} \qquad \text{(III. 155)}$$

где критерий Дамкелера

$$\mathrm{Da}_i^{\mathrm{I}} = \frac{W_i V_{pi}}{C_i^A V_{\text{сек}}} \qquad \text{(III. 156)}$$

характеризует отношение изменения количества вещества A в реакторе вследствие химического превращения к изменению количества вещества вследствие физического процесса удаления его из аппарата.

Здесь W_i — скорость реакции в i-м реакторе; V_{pi} — рабочий объем i-го реактора. При условии, когда $\mathrm{Da}^{\mathrm{I}} \ll 1$, $\eta_{\Sigma n} = \mathrm{Da}^{\mathrm{I}}$.

Расчеты по формулам (III. 152) и (III. 155), а также с помощью графиков требуют знания порядка и константы скорости реакции. Однако эти кинетические характеристики процесса часто бывают неизвестны. В таком случае расчет числа реакторов может быть проведен графическим методом Шабалина — Крылова или графоаналитическим методом Левина.

Графический метод Шабалина — Крылова основывается на допущении, что скорости непрерывного и периодического процессов для соответствующих моментов времени равны. Сущность этого метода сводится к тому, что по кривой зависимости концентрации продукта C^B в реакционной массе от времени протекания реакции, снятой для периодического процесса, как первую производную концентрации по времени (тангенс угла наклона касательных) находят скорость реакции K для различных моментов времени.

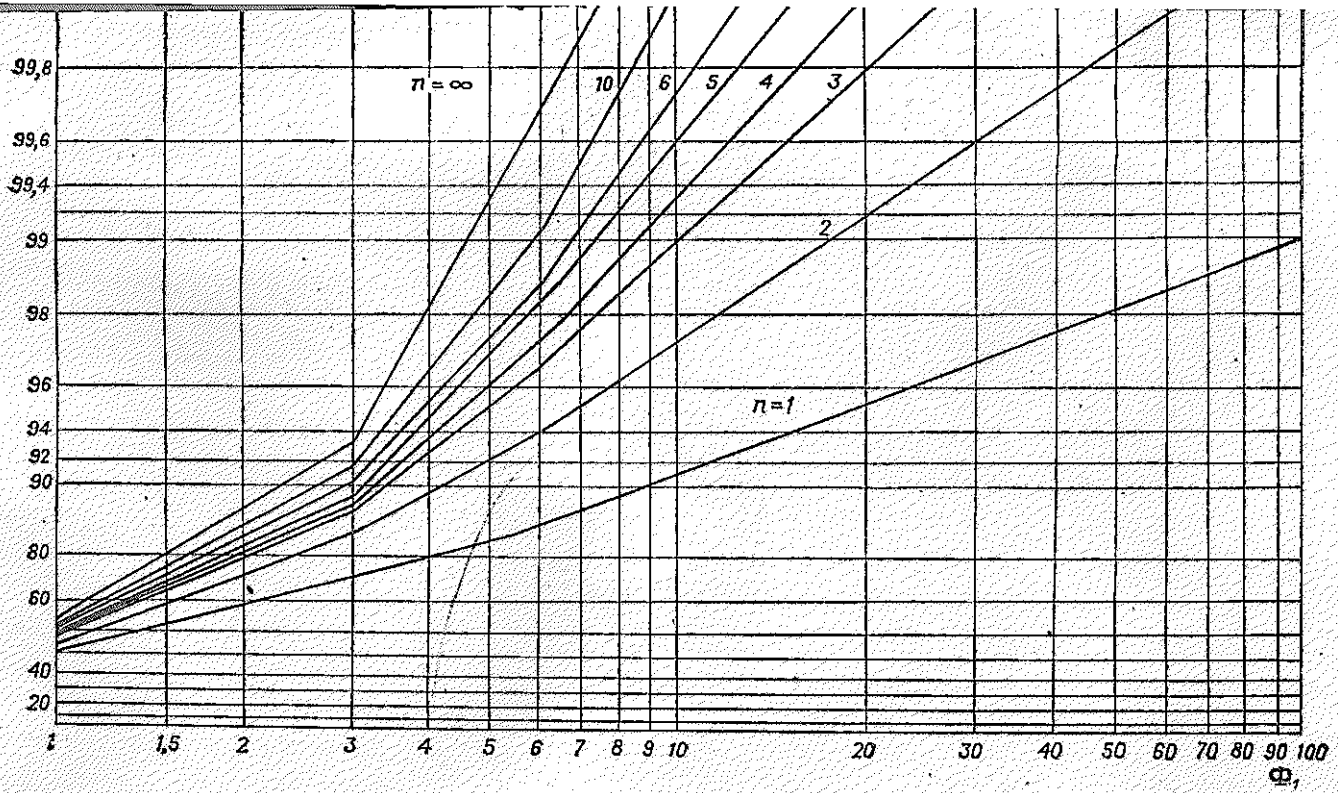


Рис. III. 83. Зависимость выхода продукта реакции первого порядка от модуля реакции $\Phi_1 = nk\tau$ по Пассеру, Хартману и Павлушенко.

Цифры на кривых — число реакторов n.

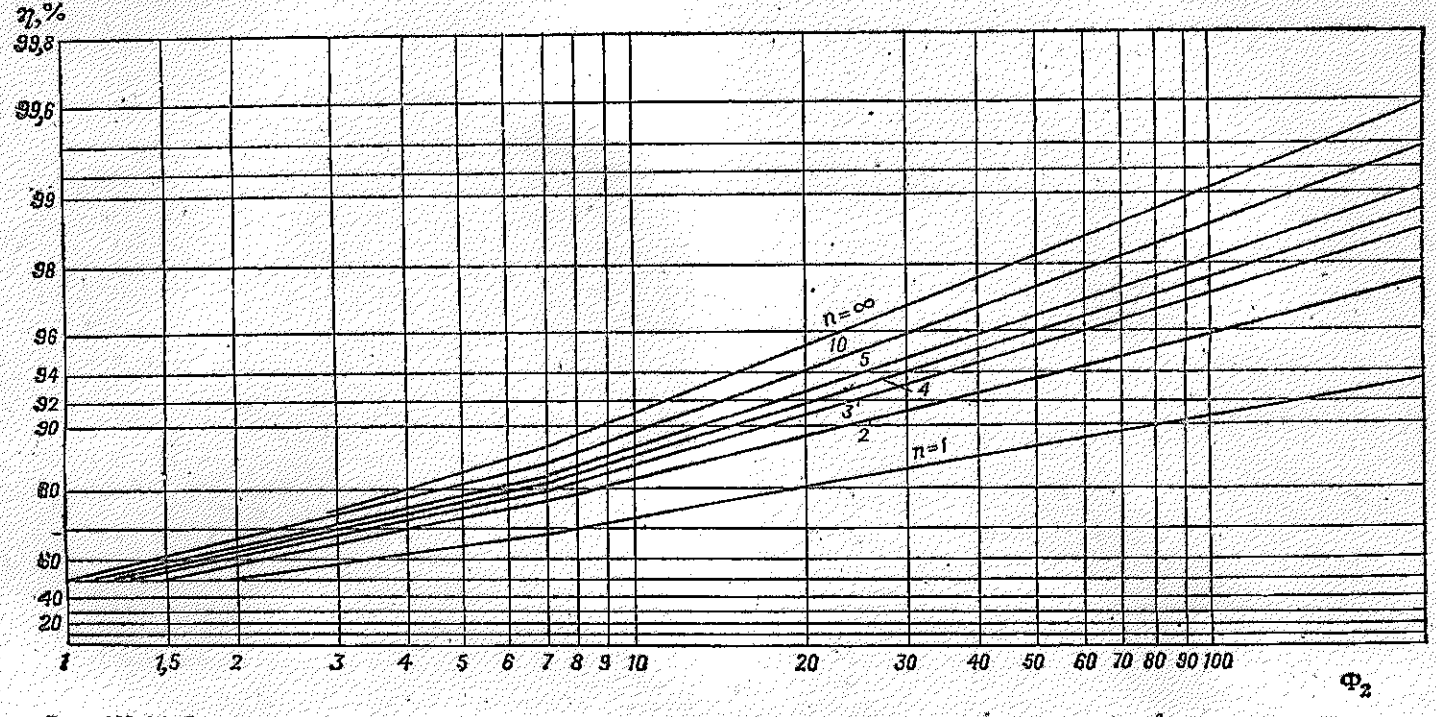


Рис. III.84. Зависимость выхода продукта реакции второго порядка от модуля реакции $\Phi_2 = nk\tau C_0^A$ по Пассету, Хартману и Павлушенко.

Цифры на кривых — число реакторов n.

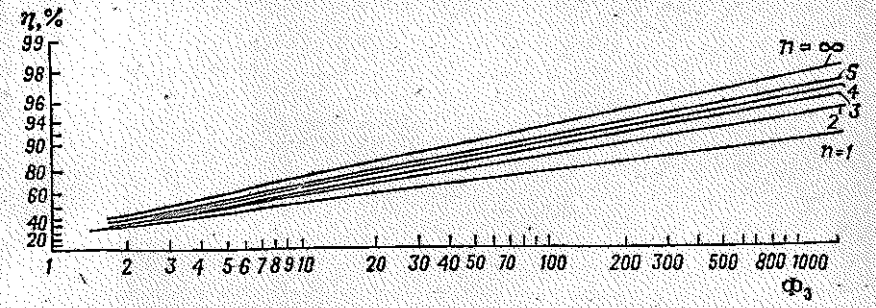


Рис. III.85. Зависимость выхода продукта реакции третьего порядка от модуля реакции $\Phi_3 = nk\bar{\tau}\left(C_0^A\right)^2$ по Пассету, Хартману и Павлушенко.
Цифры на кривых — число реакторов n.

По найденным значениям скорости реакции строят график (рис. III.86) зависимости $K = f(C)$.

Каждая точка этой кривой будет определять скорость реакции и соответствующую ей конверсию вещества на выходе из реактора, в котором среднее время пребывания реакционной массы $\bar{\tau}$ определяется тангенсом угла наклона прямой, соединяющей начало координат с данной точкой. Следовательно, задавшись величиной среднего времени пребывания вещества в каждом из реакторов каскада, можно рассчитать число реакторов, необходимое для достижения заданного выхода при непрерывном ведении процесса.

Для этого из начала координат проводят луч с наклоном $\bar{\tau}$ до пересечения с кривой $K = f(C)$. Из абсциссы, которая соответствует этой точке (т. е. точке пересечения), проводят второй луч с наклоном $\bar{\tau}_2 = V_р/V_{сек}$ до пересечения с кривой. Продолжая построение, определяют число аппаратов или секций, необходимое для достижения желаемого выхода.

Графоаналитический метод Левина отличается от метода Шабалина — Крылова тем, что стационарные концентрации продукта реакции (начиная с последней) определяются аналитически по уравнению:

$$\frac{C_{r-1}^A V_{сек}}{V_{pi}} - \frac{C_i^A V_{сек}}{V_{pi}} = K_i \qquad \text{(III.157)}$$

Такого рода расчеты дают все необходимые данные для вычисления реакционных объемов и составления тепловых балансов по отдельным секциям. Последнее весьма важно, так как обычно все аппараты реакционной батареи делаются одинаковыми, а тепловыделение (или теплопоглощение) в них из-за разной конверсии различно. Расчет теплопередающих поверхностей необходимо вести для аппарата с наибольшей тепловой нагрузкой.

Вопрос об оптимальном объеме реакторов каскада долгое время был предметом дискуссий. По данным Плановского (1944 г.),

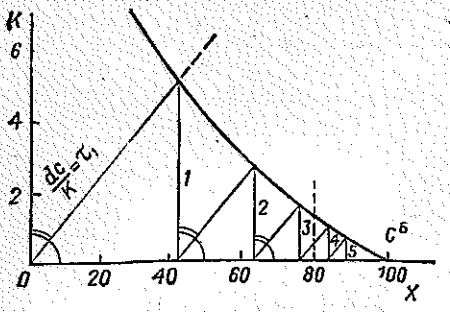


Рис. III.86. Графическое определение числа реакторов полного смешения по методу Шабалина — Крылова.
Цифры на прямых — число реакторов *n*.

оптимальным является каскад, собранный из равновеликих реакторов. По данным других исследователей (Леклерка и др.) объемы реакторов, входящих в каскад, должны быть различными, например отличаться на корень квадратный из порядка реакции. Недавние исследования Морозова, Березовского и Житкова показали, что распределение конверсии x_n и времени пребывания τ_n по равновеликим секциям (реакторам) каскада отличается от случая минимизированного каскада (каскад реакторов различного объема, общий объем которого минимален), но различия оказываются незначительными (табл. III. 10).

Таблица III. 10

Общее время пребывания $\sum_{1}^{n}\tau_i$ (в мин) в минимизированном каскаде с равновеликими реакторами (на примере дегидрохлорирования хлоргидриновых эфиров дифенилолпропана)

Число реакторов в каскаде	Минимизированный каскад	Каскад из равновеликих реакторов	Отклонение, %	Число реакторов в каскаде	Минимизированный каскад	Каскад из равновеликих реакторов	Отклонение, %
2	6,141	6,306	2,6	7	2,217	2,271	2,0
3	3,759	3,855	2,5	8	2,108	2,160	2,4
4	2,966	3,051	2,8	9	2,037	2,078	2,0
5	2,584	2,651	2,5	10	1,973	2,016	2,0
6	2,359	2,429	2,9				

Таким образом, очевидно, что предпочтение следует отдавать каскадам из равновеликих реакторов.

Оптимальный расчет реакторов

Все рассмотренные методы расчета реакторов направлены на определение параметров и размеров, обеспечивающих проведение процесса в заданном режиме.

Получаемые в результате таких расчетов размеры реакторов не являются оптимальными. Как было показано в начале этой главы, существует ряд параметров (температура, время контакта, соотношение компонентов смеси, давление, характеристики ката-

лизатора), которые могут произвольно изменяться в более или менее широких пределах и для каждого из которых в соответствующих процессах может быть найдено оптимальное значение. Эти параметры входят в расчетные уравнения, и поэтому чрезвычайно важно, чтобы при расчете реактора были выбраны значения этих параметров, обеспечивающие наилучший результат процесса, прежде всего с точки зрения экономической.

Понятие «наилучший» должно иметь, конечно, количественное выражение, которое принято называть функцией критерия. Независимо от того, каков характер выбранного критерия, функция его определяется экономическими показателями процесса, в частности изменением состава, а следовательно, и ценностью реагирующих веществ и затратами на ведение процесса. Например, простейшей, чисто химической функцией критерия может быть концентрация целевого продукта в потоке, выходящем из реактора.

Чтобы процесс был наиболее экономически выгоден, необходимо так выбрать значения свободно варьируемых переменных, чтобы функция критерия имела максимальное значение. Задачей оптимального расчета реакторов и является нахождение максимального значения функций критерия. Эта задача может быть разрешена более или менее легко для сравнительно простых случаев, когда число переменных невелико. Нужно, однако, иметь в виду, что чем больше число варьируемых переменных, тем выше максимальное значение функции критерия, т. е. экономически процесс целесообразнее. Очевидно, к этому нужно стремиться, но расчетные трудности возрастают экспоненциально и задачи в большинстве случаев превращаются в неразрешимые.

В настоящее время для решения оптимальных задач применяют в основном следующие методы*: 1) исследование функций классического анализа; 2) метод множителей Лагранжа; 3) вариационное исчисление; 4) динамическое программирование; 5) принцип максимума; 6) линейное программирование. Однако общего метода, пригодного для решения всех без исключения задач, возникающих на практике, нет. Вместе с тем каждый из перечисленных выше методов имеет предпочтительные области применения. Так, метод динамического программирования наилучшим образом приспособлен для решения задач оптимизации многостадийных процессов. Такие задачи чаще всего возникают при проектировании процессов ООС и СК, осуществляемых либо в многоступенчатых реакторах, либо в каскадах реакторов. Поэтому мы в сжатой форме рассмотрим основные положения метода динамического программирования.

При расчете системы последовательно соединенных реакторов (каскада реакторов) для каждой ступени системы необходимо выбрать оптимальные условия. Даже для одного реактора точное аналитическое решение системы

* Рассмотрение этих методов составляет предмет самостоятельной науки об оптимизации, подробно изложенной в кн.: *Бояринов А. И., Кафаров В. В.* Методы оптимизации в химической технологии. М., Химия, 1969. 495 с.

уравнений часто невозможно. А для системы реакторов никакого пути, кроме очень трудоемкого поиска, не остается, если не изменить самого подхода к решению задачи.

Новый подход был предложен Арисом, который первым систематически изложил метод динамического программирования применительно к оптимальному проектированию химических реакторов.

Сущность метода динамического программирования, разработанного Беллманом, состоит в последовательном определении оптимальных условий от стадии к стадии (от реактора к реактору), причем оптимальные условия для последующей (по ходу расчета) стадии должны выбираться при условии обеспечения оптимальности для всех предыдущих стадий.

Расчет начинают с последней стадии (последнего реактора). При этом исходят из того, что каков бы ни был режим работы на всех стадиях, если на последней стадии он не будет оптимальным по отношению к поступающему на нее продукту, он не будет оптимальным в целом.

Итак, первый шаг состоит в определении такого режима работы последнего реактора, который обеспечивает максимум выгоды (максимальное значение функции критерия) для любых возможных состояний поступающего продукта. Следующим шагом является рассмотрение двух последних реакторов. Комбинированный режим их работы должен быть таким, чтобы для любых состояний поступающего в первый реактор продукта достигалась максимальная выгода от работы уже первых двух стадий. В этом оптимальном двухстадийном режиме работы в первом реакторе не обязательно используется оптимальный одностадийный режим по отношению к поступающему в него продукту. Важно, чтобы второй реактор (последний) использовал оптимальный режим по отношению к продукту, который он получает из первого реактора. Иначе комбинированный режим может оказаться неоптимальным.

Таким образом, максимальная выгода от двух стадий выразится так:

$$\text{Максимальная выгода от двух стадий} = \text{Максимум от} \left[\begin{array}{l} \text{Выгода на первой стадии} \\ + \\ \text{Максимальная выгода на второй стадии при данном состоянии поступающего на нее продукта от первой стадии} \end{array} \right]$$

Чтобы найти этот максимум, достаточно варьировать условия работы лишь на первой стадии (реактор), так как оптимальные условия на второй стадии известны из ранее проведенных вычислений.

При дальнейшем расчете уже последние две стадии рассматриваются как одна стадия, оптимальные условия которой известны. Подобным способом находят оптимальный комбинированный режим для трехреакторной системы. При этом нужно варьировать условия работы лишь третьего реактора.

В общем виде для многостадийного (N-стадийного) процесса основной принцип динамического программирования может быть выражен уравнением:

$$f_N(C_{N+1}) = [P_N + f_{N-1}(C_N)]_{\text{макс}} \qquad \text{(III. 158)}$$

где $f_N(C_{N+1})$ — максимальное значение функции критерия на входе в последовательность реакторов (стадий); P_N — прирост функции выбранного критерия в результате работы N-го (считая с конца) реактора (или стадии); $f_{N-1}(C_N)$ — максимальное значение функции критерия для $(N-1)$-стадийной последовательности, зависящее от вектора состояния потока на выходе из N-го реактора.

Благодаря использованию принципа динамического программирования вместо одновременного выбора оптимальных значений всех параметров для всех стадий можно ограничиться последовательным нахождением оптимальных значений на каждой стадии в отдельности. Если число параметров M, а число стадий N, то очевидно, что выбор оптимальных значений MN переменных заменяется гораздо более простой задачей N-стадийного выбора при варьировании лишь M переменных на каждой стадии.

Такая процедура удобна для машинного расчета ввиду однообразия операций.

Подробное рассмотрение вопросов расчета реакторов методом динамического программирования выходит за рамки настоящей книги вследствие специфичности используемых приемов и довольно сложного математического аппарата *.

Принцип динамического программирования применим не только к расчету каскада реакторов, но и к расчету реакторов идеального вытеснения, которые могут рассматриваться (с известным приближением) как каскад, составленный из бесконечного числа реакторов.

ЛИТЕРАТУРА

Аэров М. Э., Тодес О. М. Гидравлические и тепловые основы работы аппаратов со стационарным и кипящим зернистым слоем. Л., «Химия», 1968. 510 с.

Арис Р. Оптимальное проектирование химических реакторов. ИЛ, 1963. 238 с.

Арис Р. Анализ процессов в химических реакторах. Л., «Химия», 1967. 328 с.

Безденежных А. А. Математические модели химических реакторов. Киев, «Техніка», 1970. 176 с.

Боресков Г. К. Катализ в производстве серной кислоты. М., Госхимиздат, 1954. 348 с.

Бояринов А. И., Кафаров В. В. Методы оптимизации в химической технологии. М., «Химия», 1969. 495 с.

Брайнес Я. М. Введение в теорию и расчеты химических и нефтехимических реакторов. М., «Химия», 1968. 247 с.

Вейлас С. Химическая кинетика и расчеты промышленных реакторов. М., «Химия», 1967. 414 с.

Гельперин Н. И., Айнштейн В. Г., Кваша В. Б. Основы техники псевдоожижения. М., «Химия», 1967. 664 с.

Денбиг К. Д. Теория химических реакторов. М., «Наука». 1968. 191 с.

Дидушинский Я. Основы проектирования каталитических реакторов. М., «Химия», 1972. 376 с.

Жоров Ю. М. Расчеты и исследования химических процессов нефтепереработки. М., «Химия», 1973. 216 с.

Закгейм А. Ю. Введение в моделирование химико-технологических процессов. М., «Химия», 1973. 223 с.

Иоффе И. И., Письмен Л. М. Инженерная химия гетерогенного катализа. Изд. 2-е. Л., «Химия», 1972. 464 с.

Кантарджан С. Л. Оптимизация типовых процессов производства синтетических каучуков на примере моновинилацетилена. М., ЦНИИТЭнефтехим, 1972. 51 с.

Карлин А. В., Рейхсфельд В. О. и др. Химия и технология кремнийорганических эластомеров. Л., «Химия», 1973. 176 с.

Катализ в кипящем слое. Под ред. И. П. Мухленова. Л., «Химия», 1971. 312 с.

Кафаров В. В. Методы кибернетики в химии и химической технологии. М., «Химия», 1971. 496 с.

Киперман С. Л. Введение в кинетику гетерогенных каталитических реакций. М., «Наука», 1964. 608 с.

Корсаков-Богатков С. М. Химические реакторы как объекты математического моделирования. М., «Химия», 1967. 223 с.

Крамерс Х., Вестертерп К. Химические реакторы, расчет и управление ими. М., «Химия», 1967. 264 с.

Левеншпиль О. Инженерное оформление химических реакций. М., «Химия», 1969. 621 с.

Литвин О. Б. Основы технологии синтеза каучуков. М., «Химия», 1972. 528 с.

---

* Теория и примеры приложения рассматриваемого метода к конкретным случаям изложены в кн.: *Арис. Р.* Оптимальное проектирование химических реакторов. ИЛ, 1963. 238 с.

Моделирование и оптимизация каталитических процессов. М., «Наука», 1966. 355 с.
Нагиев М. Ф. Химия, технология и расчет процессов синтеза моторных топлив. М., Изд. АН СССР, 1955. 542 с.
Огородников С. К., Идлис Г. С. Производство изопрена. Л., «Химия», 1973. 296 с.
Орочко Д. Ш. Теоретические основы ведения синтезов жидких топлив. Гостоптехиздат, 1951. 460 с.
Островский Г. М., Волин Ю. М. Методы оптимизации химических реакторов. М., «Химия», 1967. 248 с.
Панченков Г. М., Жоров Ю. М. Использование математических описаний для оптимизации химических процессов нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности. М., ЦНИИТЭнефтехим, 1967. 70 с.
Соколов В. Н., Бушков М. Д. Химические реакторы. Л., ЛТИ им. Ленсовета. 1971. 60 с.
Фальковский В. Б. Оборудование производств основного органического синтеза. Куйбышев, 1961. 72 с.
Хайлов В., Брандт Б. Введение в технологию основного органического синтеза. Л., «Химия», 1969. 559 с.

Глава IV

СПЕЦИАЛЬНАЯ АППАРАТУРА ПРОИЗВОДСТВ СИНТЕТИЧЕСКИХ КАУЧУКОВ

Для осуществления некоторых процессов производства синтетических каучуков (СК) требуется особое оборудование. Такими процессами являются полимеризация, выделение незаполимеризовавшихся мономеров и легколетучих примесей, концентрирование латексов, коагуляция и выделение каучука, а также его обработка.

АППАРАТУРА ПОЛИМЕРИЗАЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ

В промышленности СК применяются три способа технологического оформления процессов полимеризации: в эмульсии (эмульсионная полимеризация), в растворе и в массе (блочная полимеризация).

Первым промышленным способом синтеза каучуков была полимеризация бутадиена в массе — жидкофазная и газофазная. Однако в настоящее время этот способ полимеризации применительно к бутадиеновым каучукам утратил свое значение вследствие низкого качества последних и несовершенства технологического процесса (периодичности, трудности отвода тепла и др.). Полимеризацией в массе в настоящее время получают силоксановые каучуки (полимеризацией циклосилоксанов) и некоторые пластические массы (полиэтилен высокого давления, полистирол).

Эмульсионная полимеризация широко применяется в производстве синтетических каучуков, что обусловлено ее достоинствами: сравнительной легкостью управления процессом, и прежде всего поддержания оптимального температурного режима (малая вязкость эмульсии мономера в воде и образующейся суспензии каучука позволяет легко осуществлять отвод тепла), возможностью оформления процесса по непрерывной схеме, хорошим качеством каучуков и возможностью изменения их свойств за счет совместной полимеризации. Полимеризацией в эмульсии получают бутадиен-стирольные (метилстирольные) каучуки, бутадиен-нитрильные, хлоропреновые и др.

Полимеризация в растворе является широко распространенным и наиболее перспективным способом получения каучуков, что обусловлено высокими техническими показателями последних — прежде всего стереорегулярных изопреновых — СКИ и

бутадиеновых СКД каучуков. При получении стереорегулярных каучуков образующийся в процессе полимеризации полимер растворяется в растворителе (алифатические и ароматические углеводороды), вследствие этого вязкость системы постепенно возрастает и достигает довольно больших значений, что создает известные трудности для отвода тепла реакции. Поэтому полимеризация в растворе по сравнению с эмульсионной полимеризацией сложнее в аппаратурном оформлении; применение большого количества растворителя связано с необходимостью его очистки и регенерации; применение катализаторов триизобутилалюминия и четыреххлористого титана или дииоддихлортитана или солей кобальта в сочетании с диизобутилалюминийхлоридом связано с необходимостью более тщательной очистки исходных продуктов — растворителя и мономера, а также с исключительно высокими требованиями к правилам техники безопасности (алюминийорганические соединения при контакте с воздухом и влагой могут воспламеняться и взрываться).

В производстве бутилкаучука образующийся полимер не растворяется в растворителе (хлористом метиле или хлористом этиле) и выпадает в виде взвеси. В этом случае вязкость полимеризата невелика и близка к вязкости растворителя, что создает благоприятные условия для отвода тепла полимеризации.

Ниже будет уделено наибольшее внимание аппаратурному оформлению эмульсионной и растворной полимеризации.

Эмульсионная полимеризация

В настоящее время эмульсионная полимеризация проводится главным образом непрерывным способом *. С этой целью используются агрегаты, состоящие из ряда последовательно соединенных полимеризаторов. Каждый из них работает в близких к идеальному смешению условиях. В целом же каскад (батарея) полимеризаторов работает по схеме, приближающейся к схеме идеального вытеснения.

Агрегат для производства бутадиен-стирольного каучука состоит из 12 полимеризаторов, из которых 11 находятся в работе, а один — запасной. Полимеризаторы в батарее соединены между собой тремя рабочими трубопроводами. По основной линии продукт передается из одного аппарата в другой (поступает по трубе, доходящей почти до дна полимеризатора, и выходит из него сверху). Вторая трубопроводная линия шунтовая, т. е. служит для выключения любого полимеризатора из батареи (на ремонт, чистку или при забивке линии коагулюмом). Третья линия необходима для разгрузки через вспомогательный фильтр выключенного из батареи аппарата.

---

* При синтезе некоторых каучуков и латексов иногда применяется и периодический способ полимеризации. Однако в этом случае аппаратура аналогична применяемой при непрерывном ведении процесса.

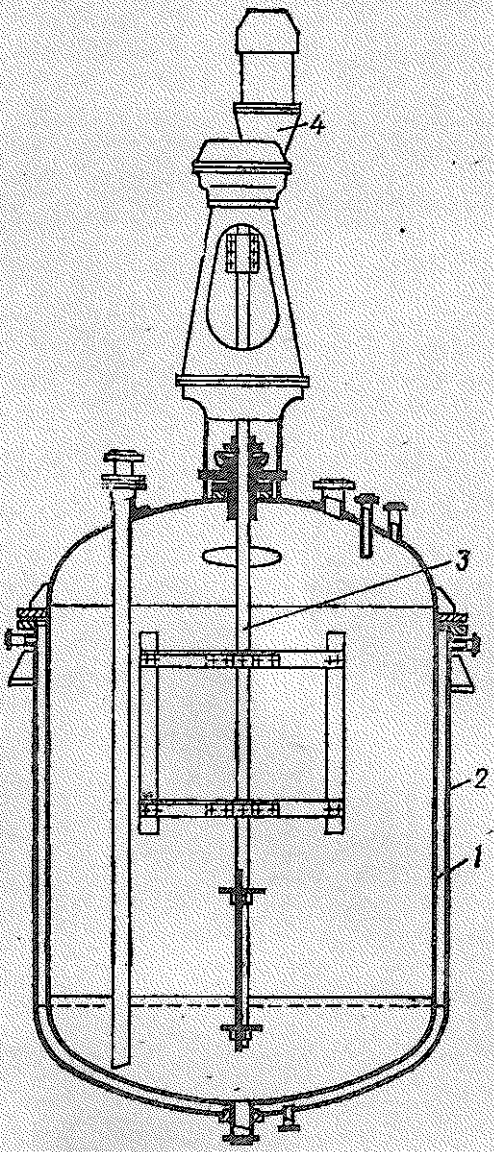


Рис. IV. 1. Реактор для полимеризации бутадиена со стиролом при 50 °С:
1 — корпус; *2* — рубашка; *3* — мешалка; *4* — мотор с редуктором.

Полимеризаторы представляют собой вертикальные цилиндрические аппараты (автоклавы) емкостью 12 или 20 м³, снабженные мешалками. Для отвода тепла реакции служит рубашка.

В реакторе для полимеризации бутадиена со стиролом при 50 °С в качестве хладоагента применяется вода (рис. IV. 1). Полимеризатор во время работы загружен полностью. На внутренних

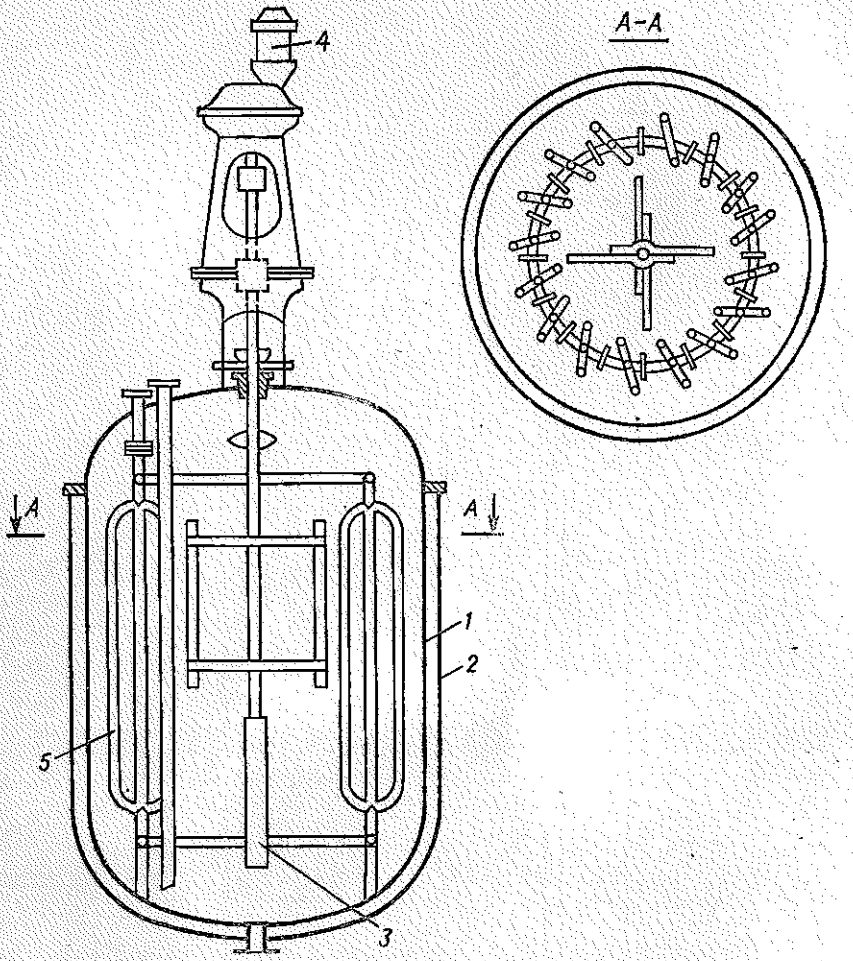
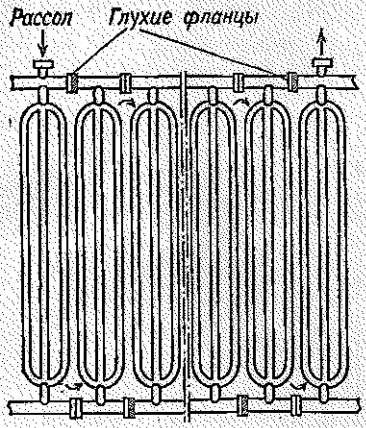


Рис. IV. 2. Полимеризатор для низкотемпературной эмульсионной полимеризации: *1*—корпус; *2*—рубашка; *3*—мешалка; *4*—мотор с редуктором; *5*—дополнительные теплообменные поверхности (пучок труб).

стенках аппарата постепенно оседает полимер, что ухудшает теплопередачу. Поэтому периодически, примерно 2 раза в год, проводят чистку полимеризаторов.

При проведении низкотемпературной эмульсионной полимеризации (при 5 °С) поверхность рубашки недостаточна для отвода тепла. В этом случае в аппарат вводят дополнительные теплообменные поверхности в виде пучков вертикальных труб, последовательно собранных и установленных на некотором расстоянии вдоль боковой поверхности полимеризатора, как показано на рис. IV 2. Охлаждение проводится рассолом. Пучки вертикальных труб могут быть собраны в круговую конструкцию (рис. IV. 3).



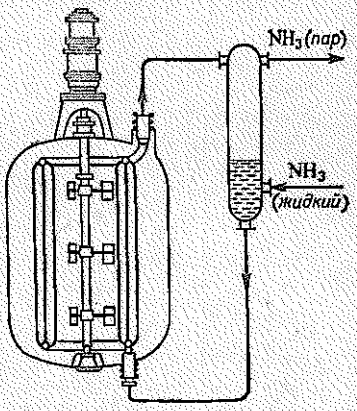


Рис. IV. 3. Развертка круговой конструкции теплообменных труб.

Рис. IV. 4. Схема полимеризатора с вертикальным испарителем.

Для последовательного прохождения рассола через все секции каждое второе фланцевое соединение выполняется глухим.

Находят применение также полимеризаторы (объемом 20 м^3), в которых охлаждающей средой служит испаряющийся аммиак и вся необходимая поверхность теплообмена выполнена в виде испарителя с вертикальными трубами, устанавливаемого внутри аппарата (рис. IV. 4).

При синтезе хлоропренового каучука применяются полимеризаторы малого объема (3 м^3), что обусловлено пониженной стабильностью латекса и вследствие этого недопустимостью установки внутри аппарата теплообменных труб.

Порядок расчета полимеризаторов с мешалками

Прежде всего следует выбрать число полимеризаторов и по нему установить к. п. д. батареи. Так как эмульсионная полимеризация является гетерогенным процессом, то имеющиеся в литературе формулы для расчета к. п. д. непрерывно действующего каскада реакторов для гомогенных реакций неприменимы. Поэтому необходимо воспользоваться практическими значениями к. п. д. полимеризационной батареи.

Практические значения к. п. д. непрерывно действующей батареи полимеризаторов ниже значений к. п. д., рассчитанных по имеющимся формулам для гомогенных реакций. Расхождение объясняется микрогетерогенностью системы и зависит как от числа аппаратов в батарее, так и от глубины полимеризации и типа каучука (рецепта полимеризации). Данные о к. п. д. непрерывно действующего каскада полимеризаторов при синтезе разных типов каучуков и латексов приведены в табл. IV. 1.

Таблица IV. 1

Коэффициент полезного действия и относительная производительность непрерывно действующей батареи (каскада) полимеризаторов при синтезе каучуков и латексов

Тип каучука или латекса	Глубина полимеризации, %	Число аппаратов в батарее	Средняя продолжительность пребывания эмульсии в батарее, ч	Продолжительность периодической полимеризации, ч	η		П, %
					рассчитанный по формулам для гомогенных реакций	наблюдаемый	
СКС-10	60	11	—	—	0,9	0,69	—
СКС-30	60	11	—	—	0,9	0,79	—
СКС-30А	60	11	—	—	0,9	0,67	—
СКС-65ГП	95	7	40	20	0,80	0,50	70,5
СКС-50ПГ	75	9	23	15	0,94	0,65	97,0
СКС-30ШХП	60	12	24	19	0,92	0,79	112,5
СКС-30ШХП	60	7	28	19	0,89	0,68	97,0
СКН-10П	70	7	35	20	1,00	0,57	80,0

Приведенная в таблице величина относительной производительности П есть отношение производительностей единицы объема непрерывно действующих и периодически работающих полимеризаторов. Относительная производительность зависит не только от к. п. д. η и коэффициента заполнения φ периодически действующих аппаратов, но и от продолжительности дополнительных операций τ_0 при периодическом процессе (загрузка, выгрузка, подогрев). Мийлен с соавторами рассчитывали П по приближенной формуле:

$$П = \frac{100\eta(\tau + \tau_0)}{\tau\varphi}$$

где τ — продолжительность периодической полимеризации.

В расчетах коэффициент заполнения аппаратов при периодической полимеризации был принят равным 0,85, при непрерывной — 1,0, а продолжительность вспомогательных операций — 4 ч (за отсутствием исходных данных не учитывалось время чистки, испытания и ремонта аппаратов в обоих случаях).

Несмотря на относительно низкий к. п. д. полимеризаторов непрерывного действия, их производительность в ряде случаев (латексы СКС-50ПГ и СКС-30ШХП) близка к производительности (и даже выше) при периодическом ведении процесса.

В больших полимеризаторах проводить процесс экономичнее, так как расход металла на единицу реакционного объема уменьшается. Однако с увеличением аппарата уменьшается соотношение между его поверхностью и объемом, поэтому при данной конструкции объем ограничивается величиной поверхности, при которой обеспечивается отвод тепла во время проведения реакции.

Эффективность теплообмена может быть увеличена понижением температуры хладоагента. При этом возможно нарушение

стабильности системы и даже замерзание латекса на стенках. Кроме того, при низкой температуре увеличение вязкости латекса вблизи стенок аппарата ухудшает теплообмен. Применение хладоагента с более низкой температурой обходится дороже.

В настоящее время применяются полимеризаторы объемом 12 и 20 м³ (проектируется применение полимеризаторов емкостью 40 м³). Используемый при этом хладоагент (рассол) имеет обычно температуру не ниже —14 °С.

После выбора размеров полимеризатора проводят его тепловой расчет. С целью взаимозаменяемости в батарее устанавливают одинаковые полимеризаторы.

Теплообменная поверхность должна обеспечивать максимальный отвод тепла, соответствующий наибольшей тепловой нагрузке. Очевидно, что тепловыделение в данном полимеризаторе пропорционально конверсии (степени прохождения реакции), поэтому наибольшие тепловыделения обычно происходят в первом реакторе.

В случае горячей полимеризации, проводимой при 50 °С, эмульсия подается в первый аппарат с более низкой температурой, вследствие чего может оказаться, что наибольший отвод тепла будет происходить во втором полимеризаторе. Как уже указывалось ранее, если теплообменная поверхность оказывается недостаточной, можно предусмотреть дополнительные охлаждающие устройства.

Производительность батареи определяют по суммарному объему реакторов и времени полимеризации.

Полимеризация в растворе

Стереорегулярные каучуки

Отличительной особенностью процессов получения стереорегулярных каучуков (СКД, СКИ) полимеризацией в растворе является высокая вязкость реакционной среды, особенно к концу процесса, что вызывает большие затруднения при перемешивании рабочей массы и отводе от нее тепла.

Как показала практика и специальные исследования, мешалки обычного типа (рамные, пропеллерные, турбинные, лопастные) оказываются неэффективными, так как в этом случае на стенке аппарата остается достаточно большой слой жидкости (раствора каучука), не перемешиваемый мешалкой, который создает основное сопротивление теплоотдаче.

В настоящее время в отечественной промышленности применяются полимеризаторы со скребковыми мешалками (рис. IV.5) объемом 16 и 20 м³. Полимеризатор представляет собой вертикальный цилиндрический аппарат с охлаждающей рубашкой *2*. Внутри аппарата на вертикальном валу *3* закреплена ленточная мешалка *4*, снабженная несколькими рядами (от 2 до 8) скребков *5*. Вал мешалки полый, и в него можно подавать рассол. Аппарат изготовлен из двухслойной стали Ст.3 + 0Х13, мешалка из стали

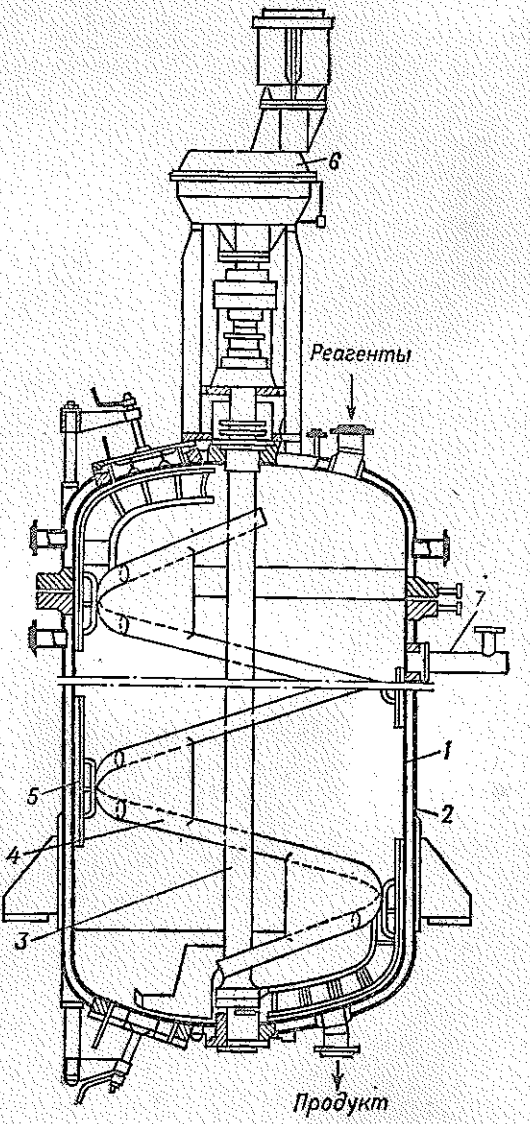


Рис. IV.5. Полимеризатор для получения каучуков полимеризацией в растворе: *1* — корпус; *2* — рубашка; *3* — вал; *4* — ленточная мешалка; *5* — скребки; *6* — мотор с редуктором; *7* — предохранительное устройство с мембраной.

1X13. Для обеспечения герметичности полимеризатора в сальник мешалки непрерывно подается трансформаторное масло, не содержащее влаги и сернистых соединений. Сальник уплотняют консистентной смазкой.

Скребковое устройство (рис. IV.6) состоит из собственно скребка, несущей рамы и упругих элементов, соединяющих скребок

с рамой. В качестве упругих элементов применяются металлические стержни из пружинной стали. Соединение стержней с рамой и скребком осуществляется с помощью цанговых зажимов, что облегчает сборку и разборку скребкового устройства. Лезвие скребка изготовляется из фторопласта. Недостатком описанного скребкового устройства является интенсивный износ скребка. У мешалки со скользящими скребками (рис. IV.7) износ скребка меньше. Благодаря гидродинамическому давлению клина жидкости, противодействующему упругой силе пружины, между кромкой скребка и стенкой аппарата остается тонкая пленка жидкости, выполняющая роль смазки и уменьшающая износ скребка от трения его о поверхность аппарата. Для создания клина скребок устанавливается под острым углом ($\psi < 90°$) к касательной к стенке аппарата.

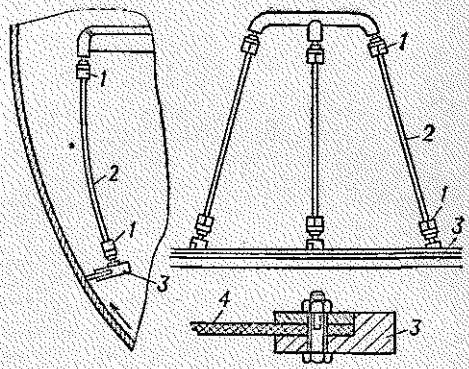


Рис. IV.6. Скребковое устройство:
1 — цанговый зажим; *2* — пружина; *3* — планка; *4* — лезвие скребка.

Число скребков, устанавливаемых по сечению аппарата, зависит от его диаметра. По высоте скребки устанавливаются таким образом, чтобы поверхность, ометаемая одним скребком, перекрывалась поверхностями, ометаемыми соседними скребками (рис. IV.8).

Интенсивный теплообмен при применении скребковой мешалки является следствием не турбулентности, создаваемой скребками,

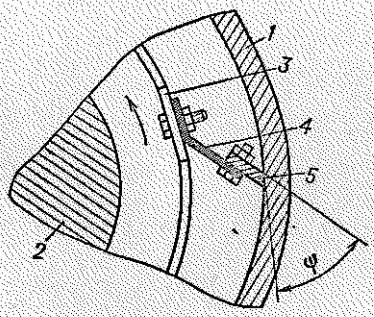


Рис. IV.7. Схема скользящего скребка:
1 — корпус; *2* — вал; *3* — каркас мешалки; *4* — пластинчатая пружина; *5* — скребок.

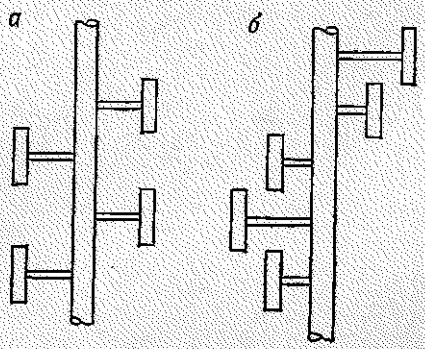


Рис. IV.8. Схема расположения скребков в одной плоскости (*а*) и в разных плоскостях (*б*).

а того, что пограничный слой непрерывно удаляется со стенки скребками и смешивается с основной массой реакционной среды в центре аппарата.

Частота вращения мешалки составляет 21—48 об/мин.

Растворная полимеризация, как и эмульсионная, осуществляется не в одном аппарате, а в батарее последовательно соединенных полимеризаторов (четыре, пять, шесть или больше).

Для искусственного растягивания процесса полимеризации, необходимого для обеспечения съема тепла, может быть предусмотрена дробная подача мономера в полимеризаторы батареи (первый, второй, третий, пятый и в любых других комбинациях). Растворитель и мономер могут подаваться предварительно охлажденными до —15 °С, что позволяет снимать значительную часть тепла.

Коэффициент теплопередачи в первом полимеризаторе батареи обычно не превышает 100—120 Вт/(м²·°С) и уменьшается в последующих полимеризаторах (по мере повышения вязкости раствора). В последних полимеризаторах батареи, где вязкость велика, коэффициент теплопередачи понижается до 30—40 Вт/(м²·°С).

Для расчета коэффициента теплоотдачи α (Вт/м²·°С) в полимеризаторах со скребковыми мешалками предложено уравнение:

$$\mathrm{Nu} = 0{,}19\,\mathrm{Re}_{\text{м}}^{0,5}\,\mathrm{Pr}^{0,5} z^{0,5}\left(\frac{b}{b_0}\right)^{0,8} \qquad \text{(IV. 1)}$$

где $\mathrm{Nu} = \alpha D/\lambda$; $\mathrm{Re}_{\text{м}} = D^2\rho n/\mu$; $\mathrm{Pr} = c\mu/\lambda$, D — диаметр аппарата; ρ, c, λ, μ — соответственно плотность, теплоемкость, теплопроводность и вязкость полимеризата; n — число оборотов мешалки; z — число скребков по длине окружности: b — ширина скребка; b_0 — характерная ширина скребка, равная 1 м.

Для расчета коэффициента теплоотдачи при перемешивании мешалкой со скользящими скребками предложены уравнения *:

$$\mathrm{Nu} = 0{,}087\,\mathrm{Re}_{\text{ц}}^{0,5}\,\mathrm{Pr}^{0,5}\left(\frac{D}{\delta}\right)^{0,19} \qquad \text{(IV. 2)}$$

для $2000 \leqslant \frac{D}{\delta} \leqslant 200\,000$

$$\mathrm{Nu} = 0{,}0035\,\mathrm{Re}_{\text{ц}}^{0,5}\,\mathrm{Pr}^{0,5}\left(\frac{D}{\delta}\right)^{0,6} \qquad \text{(IV. 3)}$$

для $450 \leqslant \frac{D}{\delta} \leqslant 2000$

где D — диаметр аппарата; δ — величина зазора между кромкой скребка и поверхностью аппарата, рассчитываемая по уравнению, полученному на основе гидродинамической теории смазки:

$$\delta = \frac{4\omega\mu_{\text{эф}}}{\sin\psi\,\mathrm{tg}\,\psi k_{\text{пр}}} \qquad \text{(IV. 4)}$$

---

* *Консетов В. В., Кудрявицкий Ф. М., Новичков А. Н.* Промышленность СК. М., ЦНИИТЭнефтехим, 1970, № 3, с. 9.

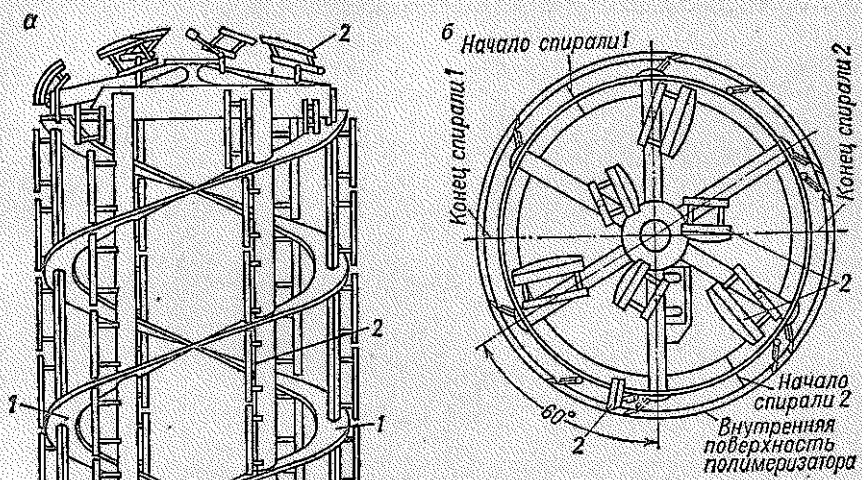


Рис. IV. 9. Перемешивающее устройство (*а*) и его вид сверху (*б*):
1 — спирали ленточной мешалки; *2* — скребки.

В уравнении (IV. 4) ω — линейная скорость движения скребка; $\mu_{эф}$ — эффективная вязкость среды; $k_{пр}$ — суммарная жесткость пружин одного скребка, отнесенная к длине скребка.

В описанной конструкции полимеризаторов со скребковыми мешалками все же наблюдается заметный перепад температур (а следовательно, и концентраций) в радиальном направлении, зависящий от вязкости полимеризата, что может приводить к снижению физико-механических показателей полимера. Уменьшение перепада температур в радиальном направлении могло бы быть достигнуто за счет повышения скорости вращения мешалки, однако при этом потребовалось бы создание приводов исключительно

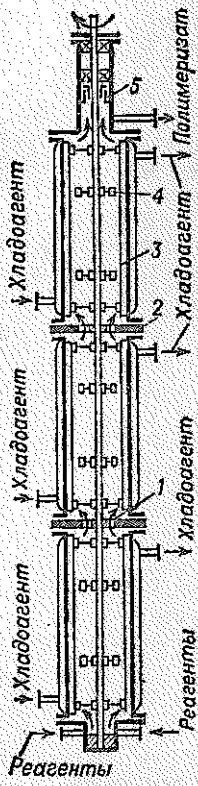
большой мощности и повышение интенсивности теплосъема не смогло бы обеспечить необходимый температурный режим из-за возрастающего тепловыделения вследствие перемешивания.

Более совершенной является одна из современных конструкций полимеризатора со скребковым перемешивающим устройством (рис. IV.9). Ленточная мешалка *1* не имеет вала, что благоприятно сказывается на увеличении времени непрерывной работы аппарата без его чистки. Мешалка представляет собой две спирали, соединенные в жесткую конструкцию; между витками спирали укреплены скребки. Конструкция мешалки обеспечивает равномерное распределение концентрационных и температурных полей во всем объеме аппарата, что повышает качество полимера. Скребковое устройство не имеет пружин и прижимается к стенке аппарата за счет силы, создаваемой сопротивлением перемешиваемой среды. Вследствие этого сила прижатия скребка *2* регулируется автоматически и величина ее возрастает с увеличением вязкости среды. Мешалка снабжена бо́льшим количеством скребков, чем в аппарате, показанном на рис. IV.5. Благодаря этому за один оборот мешалки каждый участок поверхности скребки ометают несколько раз, что также повышает эффективность отвода тепла. Коэффициент теплопередачи в описанном аппарате более высокий (до 400 Вт/(м^2·°С), что обеспечивает бо́льшую производительность полимеризатора. Объем аппарата 20 м^3.

Применение быстроходных перемешивающих устройств целесообразно в аппаратах малого диаметра; в связи с этим интересны аппараты колонного типа с многоскребковыми мешалками. В этих аппаратах наряду с интенсификацией радиального переноса повышение числа оборотов мешалки должно вызывать и интенсификацию продольного перемешивания по высоте аппарата, приводящего к снижению скорости реакции. Кроме того, выравнивание концентрации, а следовательно, и вязкости полимеризата по высоте увеличивает мощность, потребляемую при перемешивании. Уменьшение влияния продольного перемешивания может быть достигнуто делением колонного аппарата на ряд секций путем установки поперечных перегородок (рис. IV.10)*. Таким образом, каждая секция близка к реактору полного смещения, а между секциями создаются условия, близкие к полному вытеснению.

Приближается к аппарату полного вытеснения скребково-дисковый полимеризатор (рис. IV.11). Аппарат снабжен скребковой мешалкой и встроенными теплообменными поверхностями в виде горизонтальных дисков. Диски расположены таким образом, что одни из них образуют кольцевую щель со стенкой аппарата, а другие — с валом мешалки. За счет чередования таких дисков друг с другом реакционная масса движется последовательно от центра к периферии аппарата через кольцевую щель, образуемую верхним диском и корпусом, затем от периферии к центру аппарата и проходит кольцевую щель, образуемую вторым диском и валом ме-

* *Глухов В. П., Павлов Н. Г., Лобанов А. А. и др.* Промышленность СК. М., ЦНИИТЭнефтехим, 1970, № 7, с. 11.



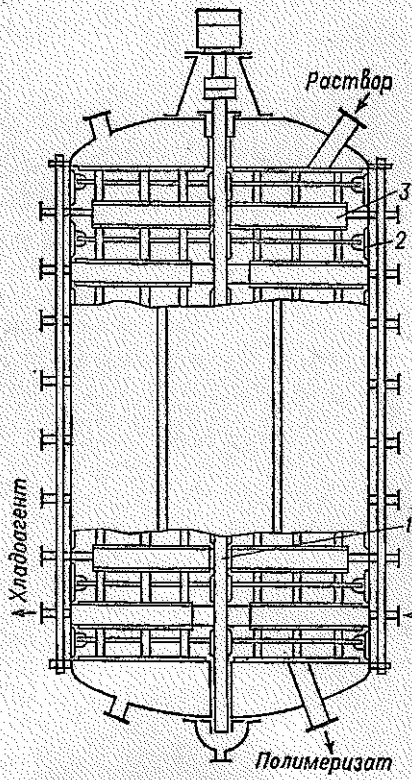


Рис. IV. 10. Схема трехсекционного колонного полимеризатора:
1—подшипник скольжения; *2*—дисковая перегородка; *3*—скребковая мешалка; *4*—турбинная мешалка; *5*—уплотнение.

Рис. IV. 11. Скребково-дисковый полимеризатор:
1—вал мешалки; *2*—скребок; *3*—диск.

шалки и т. д. Предусмотрена самостоятельная подача хладоагента в диски. Описанная конструкция полимеризатора позволяет регулировать теплосъем по высоте аппарата.

Представляют большой интерес конструкции полимеризаторов, позволяющие работать с продуктом, имеющим вязкость 1000 П и выше. Это дает возможность увеличить содержание сухого остатка в полимеризате до 17—21% (вместо 8—13% в действующих установках) и соответственно уменьшить количество растворителя, что в свою очередь уменьшает нагрузку на системы выделения растворителя и очистки.

В качестве примера (рис. IV. 12) изображен полимеризатор фирмы «Крауфорд и Рассел» (США), рассчитанный для работы с продуктом, имеющим вязкость до 5000 П, в частности для получения стереорегулярных изопренового и бутадиенового каучуков. По данным этой фирмы коэффициент теплопередачи в аппарате составляет 170—215 Вт/(м^2·°С). Аппарат состоит из обечайки *1* с

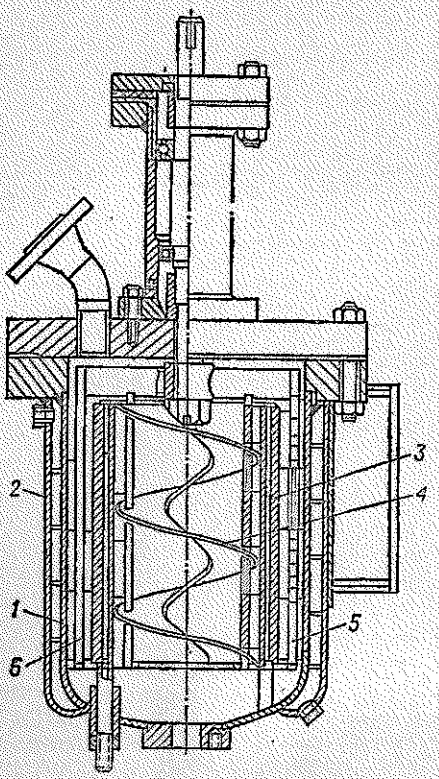


Рис. IV. 12. Полимеризатор для высоковязких растворов:
1 — обечайка; *2* — рубашка для водяного охлаждения; *3* — всасывающая труба; *4* — шнек; *5* — кронштейны.

рубашкой *2* и со съемной всасывающей трубой (диффузором) *3*, также снабженной рубашкой. Внутри трубы находится открытый шнек *4*, обеспечивающий вертикальное движение вязкого материала. Осевой вал в полимеризаторе не установлен (из-за возможного теплообразования). В кольцевом пространстве между всасывающей трубой и обечайкой предусмотрены два вертикальных кронштейна *5*. На этих кронштейнах и между ступеньками шнека во всасывающей трубе укреплены скребковые лопасти для равномерной очистки всей охлаждающей поверхности от вязкого полимеризата. Лопасти свободно соединены шарнирами и перемещаются с определенной скоростью, причем величина соскабливающего усилия возрастает по мере повышения вязкости реакционной смеси (полимеризата). Объем такого вида полимеризаторов достигает 19 м^3.

Расчет. В процессе стереоспецифической полимеризации изопрена (бутадиена и других мономеров) полимер растворяется в реакционной среде, и по мере его образования вязкость среды все более возрастает и ухудшается теплосъем. Для обеспечения теплосъема процесс полимеризации искусственно растягивается во времени и проводится в батарее полимеризаторов. Количество мономера, которое можно заполимеризовать в одном аппарате батареи, определяется кинетикой процесса и ограничивается тем максимальным количеством тепла, которое можно снять через теплопередающие поверхности и за счет нагревания подаваемых продуктов (мономера и растворителя).

Задачей расчета может быть распределение подачи мономера в каждый полимеризатор батареи таким образом, чтобы количество образующегося полимера в реакторе не превышало то количество, которое определяется условиями теплосъема. С этой целью в полимеризаторах необходимо поддерживать концентрацию мономера не более допустимой.

По данным ВНИИСКа реакция полимеризации изопрена на комплексном катализаторе определяется следующим кинетическим

уравнением:

$$x = 1 - e^{\alpha - \beta\sqrt{\tau}} \qquad \text{(IV. 5)}$$

где x — глубина полимеризации; τ — время, ч.

$$x = \frac{m_0 - m}{m_0}$$

где m_0 — начальная мольная концентрация мономера, кмоль/м³; m — мольная концентрация мономера в момент τ, кмоль/м³.

Константы α и β, найденные экспериментально, имеют следующие значения (для 5—15%-ного раствора мономера в изопентане при 3%-ном количестве катализатора в расчете на мономер):

Температура полимеризации, °С	10	20	30
α	0,69	0,64	0,54
β	1,085	1,627	2,17

Дифференцирование уравнения (IV. 5) дает:

$$\frac{dx}{d\tau} = \beta e^{\alpha - \beta\sqrt{\tau}} \frac{1}{2\sqrt{\tau}} \qquad \text{(IV. 6)}$$

Для случая полимеризации в реакторе идеального смешения уравнение (IV. 6) можно преобразовать к виду:

$$vm_1 - vm_2 - V \frac{\beta^2 m_2}{2\left(\alpha - \ln \frac{m_2}{m_0}\right)} = 0 \qquad \text{(IV. 7)}$$

где v — объемный расход поступающего и выходящего из реактора раствора, м³/ч; V — объем реактора, м³; m_1 — мольная концентрация мономера в поступающем в реактор растворе, кмоль/м³; m_2 — мольная концентрация мономера в выходящем из реактора продукте и поступающем в следующий аппарат, кмоль/м³.

В этом случае $m_2 = m_0 - p$, где p — концентрация полимера в реакторе (в пересчете на мономер).

Расчет сводится к нахождению m_2. Так как уравнение (IV. 7) трансцендентно, прибегают к графическому его решению. Для этого уравнение (IV. 7) преобразуют к виду:

$$\frac{2v}{\beta^2 V}\left(\frac{m_1}{m_2} - 1\right) = \frac{1}{\alpha - \ln \frac{m_2}{m_0}} = A \qquad \text{(IV. 8)}$$

Задаваясь значениями m_2, вычисляют величину A на основании левой и правой частей равенства. Из графика зависимостей

$$A = \frac{2v}{\beta^2 V}\left(\frac{m_1}{m_2} - 1\right) = f(m_2) \qquad \text{(IV. 8а)}$$

и

$$A = \frac{1}{\alpha - \ln \frac{m_2}{m_0}} = F(m_2) \qquad \text{(IV. 8б)}$$

по пересечению кривых определяют искомое значение m_2. Если задаваться значениями m_2 в узких пределах, то зависимости $A = f(m_2)$ и $A = F(m_2)$ можно принять за прямолинейные.

Расчет ведут последовательно с первого реактора.

Пример. На полимеризацию поступает изопрен, массовый расход его $G_1 = 1570$ кг/ч или $v_1 = 2{,}3$ м³/ч. Растворитель — изопентан подается в количестве $G_2 = 9780$ кг/ч или $v_2 = 15{,}7$ м³/ч. Растворитель содержит 1,5 масс.% изопрена. Каталитический комплекс в 18%-ном растворе изопентана подается в количестве $G_3 = 302$ кг/ч (или $v_3 = 0{,}45$ м³/ч). Конверсия изопрена составляет 0,9. Объем полимеризатора 16 м³, поверхность теплообмена $F = 41{,}1$ м². Тепловой эффект реакции полимеризации изопрена $q = 1047$ кДж/кг. Температура в первом полимеризаторе должна быть 10 °С, во всех последующих 20 °С. Температура рассола для охлаждения —15 °С. Изопрен, растворитель и раствор каталитического комплекса подаются предварительно охлажденными до —15 °С, причем в первый аппарат подается весь изопрен, каталитический комплекс и весь растворитель. Теплоемкость изопрена $c_1 = 2{,}093$ кДж/(кг·°С), изопентана $c_2 = 2{,}303$ кДж/(кг·°С), мощность, потребляемая мешалкой, $N = 15$ кВт.

Рассчитать допустимую конверсию мономера, при которой обеспечивается отвод тепла в каждом аппарате, и определить количество полимеризаторов.

Расчет. *Первый полимеризатор.* На основе практических данных принимаем следующие коэффициенты теплопередачи K по аппаратам

Номер полимеризатора	1	2	3	4	5	6	7	8
K, Вт/(м²·°С)	100	90	80	65	50	35	15	12

Максимальное количество изопрена, которое можно заполимеризовать в первом аппарате с использованием при этом всех возможностей теплосъема, составит:

$$z = \frac{Q_1 + Q_2 + Q_3 + Q_4 - Q_5}{q} =$$

$$= \frac{1}{q}\left(G_1 c_1 \Delta t_1 + G_2 c_2 \Delta t_2 + G_3 c_3 \Delta t_3 + KF\,\Delta t_{ср} - N \cdot 3600\right)$$

где Q_1 — тепло, отводимое предварительно охлажденным («захоложенным») изопреном; Q_2 — тепло, отводимое захоложенным растворителем; Q_3 — тепло, отводимое захоложенным раствором катализатора; Q_4 — тепло, отводимое рассолом через поверхность теплообмена; Q_5 — тепло, выделяемое мешалкой; $\Delta t_1, \Delta t_2, \Delta t_3$ — понижение температуры изопрена, растворителя и раствора катализатора соответственно; $\Delta t_{ср}$ — средняя разность температур в процессе теплообмена (температурный напор).

Принимаем температуру отходящего рассола —11 °С. Тогда

$$\Delta t_{ср} = \frac{[10 - (-15)] + [10 - (-11)]}{2} = 23\ °С$$

Так как изопрен, растворитель и каталитический комплекс подаются при одинаковой температуре

$$\Delta t_1 = \Delta t_2 = \Delta t_3 = 10 - (-15) = 25\ °С$$

Принимаем теплоемкость раствора катализатора c_3 равной теплоемкости растворителя c_2.

$$z = \frac{1}{1047}\left(1570 \cdot 2{,}093 \cdot 25 + 9780 \cdot 2{,}303 \cdot 25 + 302 \cdot 2{,}303 \cdot 25 + \right.$$

$$\left. + \frac{100 \cdot 41{,}1 \cdot 23 \cdot 3600}{10^3} - 15 \cdot 3600\right) = 78{,}4 + 537{,}8 +$$

$$+ 15{,}6 + 324{,}3 - 51{,}6 = 904{,}5\ кг/ч$$

Общий объем подаваемой в полимеризатор смеси (растворителя, изопрена и раствора каталитического комплекса):

$$15{,}7 + 2{,}3 + 0{,}45 = 18{,}45 \text{ м}^3/\text{ч}$$

Количество подаваемого в полимеризатор изопрена, включая изопрен, содержащийся в растворителе:

$$1570 + 9780 \cdot 0{,}015 = 1717 \text{ кг/ч}$$

Концентрация мономера в поступающей в аппарат смеси:

$$m_1 = m_0 = \frac{1717}{18{,}45 \cdot 68} = 1{,}37 \text{ кмоль/м}^3$$

(68 — молекулярный вес изопрена).

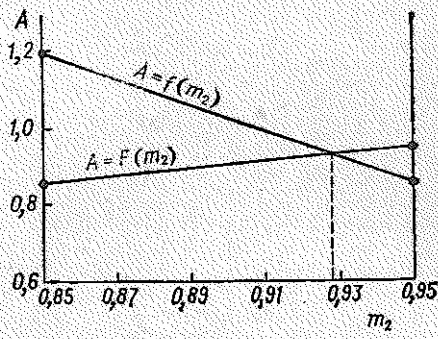


Рис. IV. 13. Графическое определение конверсии.

Находим для температуры полимеризации 10 °С $\alpha = 0{,}69$ и $\beta = 1{,}085$ (по данным, приведенным на стр. 209).

По уравнению (IV. 8а)

$$A = \frac{2 \cdot 18{,}45}{1{,}085^2 \cdot 16}\left(\frac{m_1}{m_2} - 1\right) = 1{,}96\left(\frac{m_1}{m_2} - 1\right)$$

и по уравнению (IV. 8б)

$$A = \frac{1}{0{,}69 - \ln(m_2/m_0)}$$

Задаем два значения m_2 0,95 и 0,85 и находим значения A по уравнениям (IV. 8а) и (IV. 8б):

m_2	$A=f(m_2)$	$A=F(m_2)$
0,95	0,86	0,95
0,85	1,20	0,856

На основании полученных данных строим график зависимостей $A = f(m_2)$ и $A = F(m_2)$, считая их линейными (рис. IV. 13), и по пересечению прямых находим искомое значение $m_2 = 0{,}928$.

Количество мономера, не заполимеризовавшегося в первом аппарате, составит:

$$0{,}928 \cdot 18{,}45 \cdot 68 = 1162 \text{ кг/ч}$$

Количество заполимеризовавшегося мономера:

$$1717 - 1162 = 555 \text{ кг/ч}$$

Количество заполимеризовавшегося изопрена меньше, чем максимальное количество z (904,5 кг/ч), которое можно заполимеризовать по условиям теплообмена. Таким образом, обеспечивается отвод тепла с запасом ~60% (запас можно уменьшить повышением температуры подаваемых в полимеризатор мономера и растворителя).

Концентрация полимера в растворе:

$$\frac{555 \cdot 100}{9780 + 1570 + 302} = \frac{555 \cdot 100}{11\,652} = 4{,}8\%$$

Конверсия мономера:

$$\frac{555 \cdot 100}{1717} = 32{,}4\%$$

Второй полимеризатор. Максимальное количество изопрена, которое может заполимеризоваться во втором аппарате при использовании всех возможностей теплосъема (нагревание смеси, поступающей из первого полимеризатора, от 10 до 20 °С и теплообмен через поверхность), составит:

$$z = \frac{11\,652 \cdot (20 - 10) \cdot 2303}{1047} + \frac{41{,}1 \cdot 33 \cdot 90 \cdot 3600}{1047 \cdot 10^3} - 51{,}6 =$$

$$= 256{,}3 + 420 - 51.6 = 624{,}7 \text{ кг/ч}$$

Здесь 33 °С — средняя разность температур при теплообмене (при принятой температуре отходящего рассола —11 °С); 90 Вт/(м²·°С) — принятый для второго полимеризатора коэффициент теплопередачи; 11 652 кг/ч — количество смеси, поступающей из первого полимеризатора.

$$m_0 = 1{,}37; \quad m_1 = \frac{1160}{18{,}45 \cdot 68} = 0{,}925^*$$

(1160 — количество незаполимеризовавшегося изопрена).

Для температуры полимеризации 20 °С $\alpha = 0{,}64$ и $\beta = 1{,}627$

$$A = \frac{2 \cdot 18{,}45}{1{,}627^2 \cdot 16} \cdot \left(\frac{m_1}{m_2} - 1\right) = 0{,}872\left(\frac{m_1}{m_2} - 1\right)$$

$$A = \frac{1}{0{,}64 - \ln (m_2/m_0)}$$

Задаемся значениями $m_2 = 0{,}5$ и 0,6 и находим значения A:

m_2	$A = f(m_2)$	$A = F(m_2)$
0,5	0,742	0,607
0,6	0,445	0,684

Строим график зависимости $A = f(m_2)$ и $A = F(m_2)$ и по пересечению прямых находим $m_2 = 0{,}536$ (рисунок не приводится).

Количество незаполимеризовавшегося изопрена во втором аппарате:

$$0{,}536 \cdot 18{,}45 \cdot 68 = 672 \text{ кг/ч}$$

Заполимеризовалось изопрена:

$$1162 - 672 = 490 \text{ кг/ч}$$

Количество заполимеризовавшегося изопрена (490 кг/ч) меньше максимального количества z (624,7 кг/ч), которое можно заполимеризовать во втором аппарате, т. е. обеспечивается съем тепла с запасом 28% $\left[\frac{(624{,}7 - 490) \cdot 100}{490}\right]$.

Концентрация полимера в растворе:

$$\frac{(555 + 490) \cdot 100}{11\,652} = \frac{1045 \cdot 100}{11\,652} = 8{,}97\%$$

Конверсия мономера:

$$\frac{1045 \cdot 100}{1717} = 60{,}9\%$$

Подобным образом рассчитываем последующие полимеризаторы: третий, четвертый, пятый, шестой — до достижения заданной конверсии мономера 90%. Так как температура в процессе полимеризации не меняется и составляет 20 °С, как и во втором полимеризаторе, теплосъем во всех последующих полимеризаторах осуществляется только через поверхность теплообмена. Результаты расчетов сведены в табл. IV. 2.

---

* При расчете не учитывается изменение объема изопрена при полимеризации.

Таблица IV. 2

Результаты расчета полимеризаторов

Номер полимеризатора	z, кг/ч	m_2	Количество заполимеризовавшегося изопрена, кг/ч	Концентрация полимера, %	Конверсия мономера, %
3	321,4	0,347	243	11,05	75,0
4	251,4	0,241	126	12,1	82,5
5	181,4	0,171	88,4	12,9	87,5
6	111,5	0,132	48,9	13,3	90,5

Таким образом, для достижения заданной конверсии 90% необходима установка батарей из шести полимеризаторов. В каждом полимеризаторе обеспечивается с достаточным запасом необходимый отвод тепла.

Бутилкаучук

При полимеризации в растворе в производстве бутилкаучука образующийся полимер не растворяется в растворителе, а выпадает в виде взвеси. Поэтому вязкость реакционной среды невелика и эффективный отвод тепла обеспечивается турбулизацией реакционной среды с помощью пропеллерной мешалки и особой конструкции полимеризатора (рис. IV. 14).

Реактор представляет собой цилиндрический аппарат с центральной (циркуляционной) трубой *1* и трубчаткой *2*, расположенной в кольцевом пространстве между центральной трубой и корпусом *4* аппарата. Отвод тепла осуществляется за счет испарения жидкого этилена (с температурой —102 °С) в межтрубном пространстве, что дает возможность поддерживать температуру в реакторе от —96 до —98 °С. В нижней части центральной трубы установлена пропеллерная мешалка *3*.

Для увеличения поверхности теплообмена крышка и днище имеют рубашки для охлаждения. Реакционная масса интенсивно циркулирует в аппарате, перемещаясь в центральной трубе снизу вверх и в периферийных трубках — сверху вниз. Катализаторный раствор подается через форсунку *7* в центральную циркуляционную трубу непосредственно под мешалку, что обеспечивает быстрое перемешивание его с реакционной массой. Форсунка снабжена иглой для прочистки сопла при забивке его полимером.

Другой вариант полимеризатора для получения бутилкаучука изображен на рис. IV. 15. В отличие от описанной конструкции в данном аппарате вокруг всасывающей трубы расположена не трубчатка, а сплошное полое кольцо.

Еще более интенсивный отвод тепла осуществляется при получении полиизобутилена. В этом процессе тепло отводится за счет испарения этилена, применяемого в качестве растворителя.

Реактор для полимеризации изобутилена (рис. IV. 16) представляет собой металлический короб *1* цилиндрической формы длиной ~9 м. Головка *3* короба имеет прямоугольную форму (почти

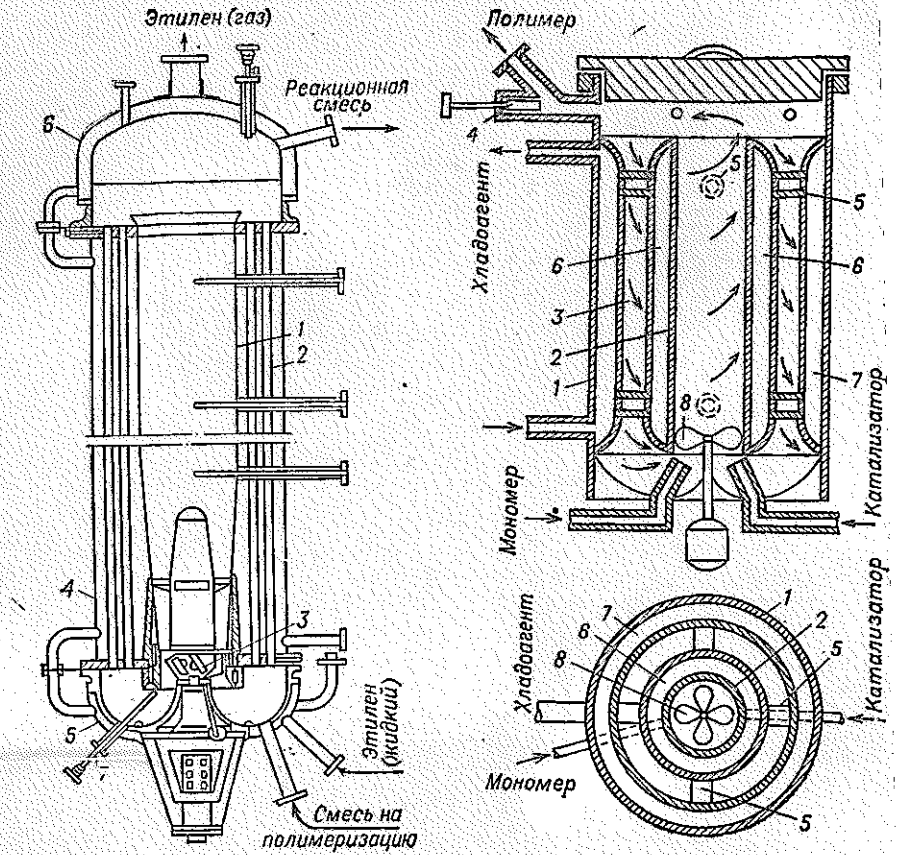


Рис. IV. 14. Реактор для получения бутилкаучука:

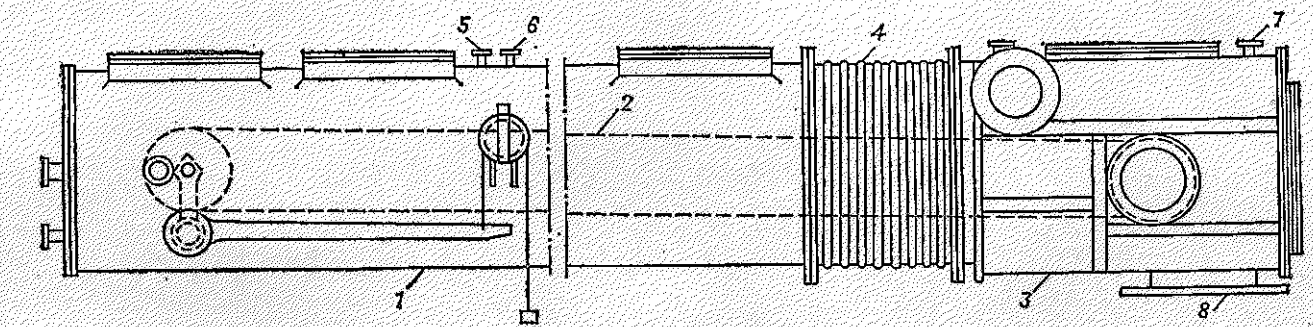
1—центральная циркуляционная труба; *2*—трубчатка; *3*—пропеллерная мешалка; *4*—кожух аппарата; *5, 6*—рубашка; *7*—форсунка.

Рис. IV. 15. Реактор с внутренними охлаждающими стенками:

1—рубашка; *2*—центральная всасывающая труба; *3*—кольцевое пространство для циркуляции продукта; *4*—устройство для чистки выходной трубы от полимерных пробок; *5*—трубки, пересекающие кольцевое пространство и соединяющие рубашки для охлаждения; *6, 7*—пространство для циркуляции хладоагента; *8*—мешалка.

квадратную). Между ней и центральной частью короба установлен компенсатор *4* для предотвращения температурных напряжений. Внутри короба движется бесконечная, имеющая форму желоба, лента *2* шириной около 0,5 м из специальной нержавеющей стали. Скорость движения ленты 15—60 м/мин.

Растворы изобутилена и катализатора в этилене поступают на ленту через штуцеры *5* и *6*. После смешения на ленте обоих потоков происходит полимеризация, которая заканчивается в течение нескольких секунд. За счет выделяющейся теплоты реакции этилен испаряется, и на ленте остается слой полимера изобутилена толщиной 2—3 см. Пары этилена и незаполимеризовавшегося



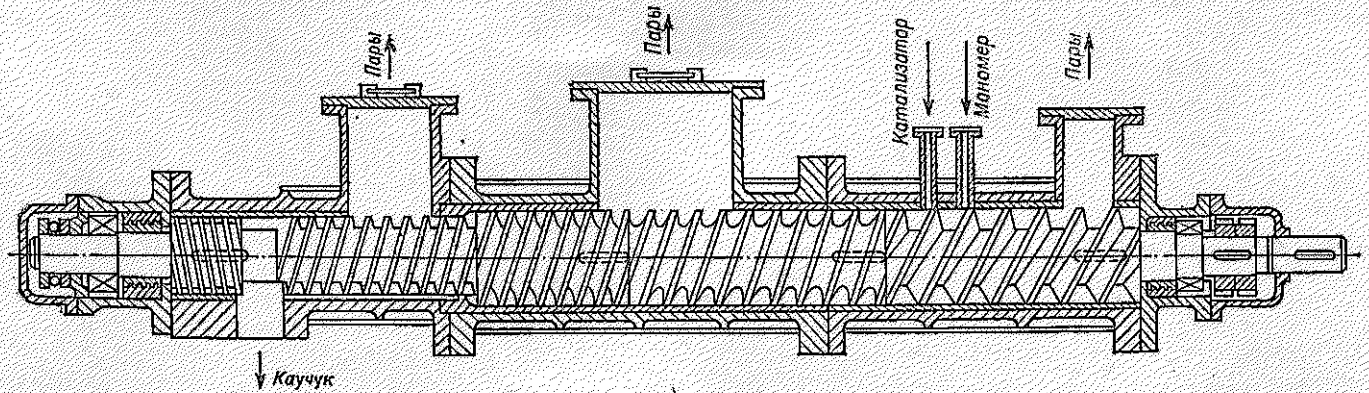


Рис. IV. 16. Реактор для полимеризации изобутилена:
1 — короб; *2* — лента; *3* — головка короба; *4* — компенсатор; *5, 6* — штуцеры для растворов изобутилена и катализатора; *7* — штуцер для паров; *8* — штуцер для полиизобутилена.

Рис. IV. 17. Червячный полимеризатор для полимеризации изобутилена.

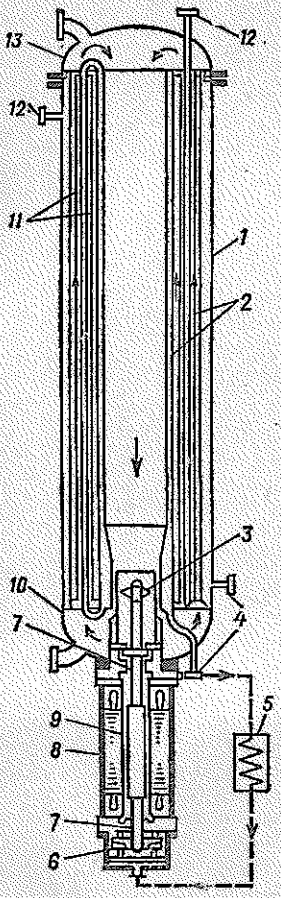


Рис. IV. 18. Реактор для получения низкомолекулярных полиизобутиленов:

1—наружная теплообменная камера; *2*—внутренняя теплообменная камера; *3*—перемешивающее устройство; *4*—штуцер для подачи хладоагента; *5*—холодильник; *6*—встроенный насос; *7*—подшипник скольжения; *8*—электропривод; *9*—экранирующая гильза; *10*—днище; *11*—ребра; *12*—штуцер для отвода паров хладоагента; *13*—крышка.

изобутилена отводятся через штуцер *7*. Полимер снимается с ленты ножом, обогреваемым водяным паром, и выгружается через штуцер *8*.

Одним из существенных недостатков ленточного полимеризатора является распыление полимера на стенках полимеризатора при бурном течении реакции, нарастание его в виде слоя и выход из строя ленты.

В зарубежной промышленности для получения полиизобутилена широко применяются шнековые полимеризаторы с переменным шагом витков шнека. Шнековый полимеризатор для полиизобутилена конструкции ЛенНИИхиммаш изображен на рис. IV. 17. Ввод растворов мономера и катализатора в нарезку червяка осуществляется на некотором расстоянии от начала нарезки, что обеспечивает улавливание крошки каучука.

Для производства низкомолекулярных полиизобутиленов с молекулярным весом от 4000 до 25 000 применяется изотермический реактор (рис. IV. 18) конструкции ЛенНИИхиммаш. Реактор снабжен трехкамерным теплообменным устройством. Наружная камера *1* и две сообщающиеся внутренние *2* имеют самостоятельные штуцеры *12* для подачи жидкого кипящего хладоагента (пропана, аммиака). Камеры теплообменного устройства снабжены продольными ребрами *11* для увеличения поверхности теплообмена. Винтовое перемешивающее устройство *3* имеет герметичный электропривод (безредукторный), снабженный выносным холодильником *5*. Объем реактора 1,6 м³, поверхность теплообмена 82 м². Интенсивное перемешивание в реакторах описанной конструкции практически полностью устраняет градиенты температур и концентраций.

Полимеризация в массе

Полимеризация циклосилоксанов (силоксанового масла) в массе в производстве силоксановых каучуков осуществляется в аппаратах шнекового типа (рис. IV. 19) по непрерывной схеме.

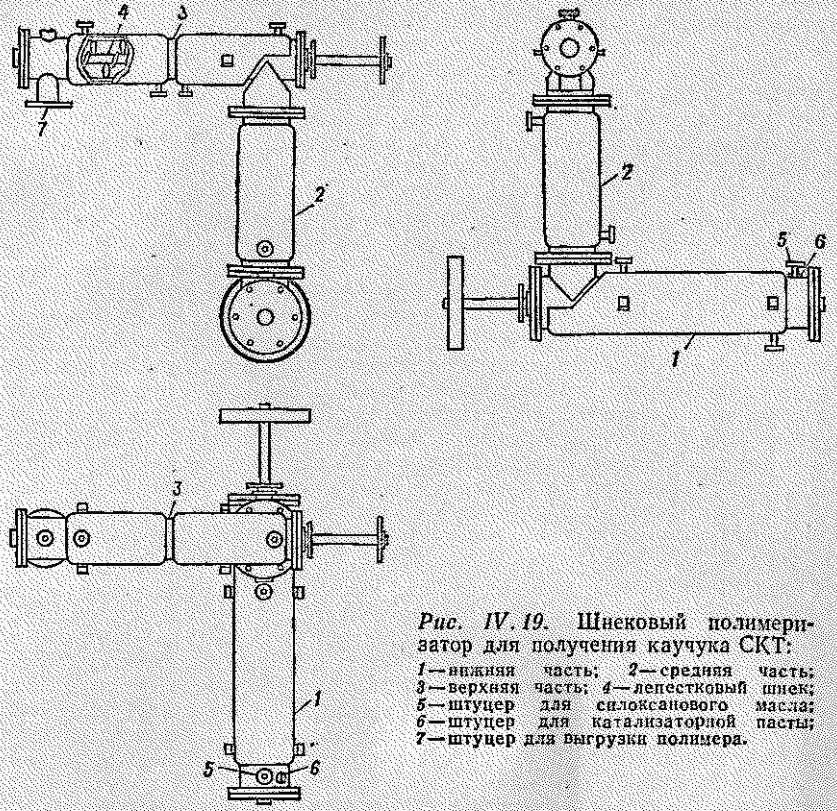


Рис. IV. 19. Шнековый полимеризатор для получения каучука СКТ:
1 — нижняя часть; *2* — средняя часть; *3* — верхняя часть; *4* — лепестковый шнек; *5* — штуцер для силоксанового масла; *6* — штуцер для катализаторной пасты; *7* — штуцер для выгрузки полимера.

Аппарат состоит из трех частей. Нижняя — горизонтальная часть *1* имеет лопастную мешалку и рубашку для обогрева горячей водой (процесс полимеризации осуществляется при 80—100 °С). Средняя — вертикальная часть *2* — полая и имеет рубашку для горячей воды. Верхняя — горизонтальная часть *3* снабжена лепестковым шнеком *4* и имеет две рубашки; в первую из них по ходу полимера подается горячая вода, во вторую для охлаждения полимера перед выгрузкой — холодная. Силоксановое масло подается через штуцер *5*. Для подачи катализаторной пасты служит штуцер *6*. Выгрузка полимера происходит из верхней части аппарата через штуцер *7*.

АППАРАТУРА ДЛЯ ВЫДЕЛЕНИЯ ЛЕГКОЛЕТУЧИХ ВЕЩЕСТВ ИЗ ЛАТЕКСОВ И ПОЛИМЕРОВ

Как правило, процесс полимеризации при получении каучуков не завершается полным превращением мономеров. Это в наибольшей степени характерно для эмульсионной полимеризации, при которой конверсия мономеров обычно составляет 60—65%, после чего реакцию прерывают, добавляя в систему ингибиторы.

Прекращение полимеризации на сравнительно ранней стадии определяет наличие в получаемом латексе значительных количеств непрореагировавших мономеров (бутадиена, стирола, акрилонитрила и др.).

При полимеризации в растворе, как правило, конверсия мономеров тоже никогда не достигает 100%. Это почти всегда является следствием технологических особенностей процессов. Кроме того, в результате полимеризации в растворе полимер получается в большинстве случаев в виде гомогенной смеси с растворителем. Наконец, в исходных мономерах могут содержаться примеси (например, бутилены в бутадиене), которые не полимеризуются, но частично остаются в полимере. Очевидно, обязательной операцией при всех способах полимеризации является отгонка летучих веществ (мономеров, примесей, растворителей из полимеризата) с целью получения сырого полимера или латекса, пригодных для дальнейшей переработки, и регенерации растворителей, незаполимеризовавшихся мономеров и ценных примесей.

Процессы удаления легколетучих веществ из каучуков, растворов и латексов отличаются от обычных процессов ректификации или десорбции, так как эти вещества, особенно при сравнительно небольших концентрациях, не образуют самостоятельной фазы, а адсорбированы полимером (система представляет собой полимер, набухший в мономере или другой жидкости). Именно поэтому заключительная стадия удаления легколетучих веществ из полимеров часто называется дегазацией.

Во многих случаях этот процесс осуществляется в тех же аппаратах, что и полимеризация, а окончательная дегазация производится при дальнейшей обработке полимера (производство полиизобутилена, СКБ, СКТ и т. п.).

При производстве эмульсионных каучуков, бутилкаучука, СКИ, СКД для выделения легколетучих веществ используется специально предназначенное оборудование, описание которого приводится ниже.

Отгонка мономеров при эмульсионной полимеризации

Отгонка мономеров из латекса, получаемого при эмульсионной полимеризации, осложняется его нестабильностью при повышенной температуре, склонностью к выделению коагулюма, а также к вспениванию. Отложение коагулюма в отгонной колонне вызывает необходимость частой ее чистки, что является очень трудоемким процессом и сокращает полезное время работы оборудования. Вспенивание затрудняет отделение отогнанных мономеров от латекса. Попадая в конденсатор, он загрязняет теплообменную поверхность и, коагулируя, может полностью забить трубы. Вследствие этого конструкция отгонных колонн должна обеспечить минимум описанных нежелательных явлений. Колонны с насадкой типа колец Рашига из-за трудности чистки непригодны для отгонки мономеров.

В настоящее время для производства бутадиен-стирольных и бутадиен-нитрильных каучуков применяют колонны с насадкой из пакетов, состоящих из чередующихся колец и дисков с радиальным движением жидкости. Хотя эта насадка и обладает малой поверхностью, но она легче очищается от коагулюма.

На рис. IV. 20 представлена отгонная колонна с увеличенным кубом. Отгонка осуществляется водяным паром; используется принцип прямотока: водяной пар подается, как и латекс, с верха колонны и движется вниз по насадке. Увеличенный куб *1* уменьшает унос латекса вместе с паром, а размещение колонны внутри него снижает теплопотери. Для уменьшения пенообразования латекс стекает в куб колонны по желобчатым наклонным лоткам *10*. Для регулирования тока латекса в нижней части колонны имеется шибер *12*.

Для отгонки мономеров из бутадиен-стирольного латекса применяются две последовательно соединенные колонны. Находит применение также двухступенчатый отгонный агрегат, состоящий из двух колонн, объединенных общим кубом. В случае применения двух колонн эффективность отгонки может быть повышена путем подачи свежего пара только на вторую колонну с последующим направлением отходящих из нее паров в верх первой колонны. Это приводит к уменьшению расхода пара.

Отгонка легколетучего мономера бутадиена не вызывает трудностей, процесс отгонки лимитируется выделением труднолетучего мономера — стирола (α-метилстирола, акрилонитрила). Поэтому целесообразно проводить выделение основного количества бутадиена (до 75%) при давлении около 1,5 кгс/см² в колонне предварительной дегазации с последующей отгонкой стирола под вакуумом (~400 мм рт. ст.) в двухступенчатом отгонном агрегате (или отгонных колоннах с увеличенным кубом). В итоге увеличивается полнота дегазации, снижается расход электроэнергии на поддержание вакуума и повышается производительность отгонного агрегата.

В верхней части отгонных колонн в процессе предварительной дегазации бутадиена из-за большой разности температур латекса и водяного пара образуется коагулюм, что приводит к быстрой забивке пакетной насадки и всей колонны. Уменьшить количество коагулюма можно применением полых колонн (без насадки), что и практикуется на большинстве заводов.

В процессе отгонки на внутренних поверхностях колонн постепенно нарастает пленка коагулюма, в результате их приходится останавливать на чистку (через 20—30 дней). Как известно, скорость образования коагулюма и адгезия пленки коагулюма меньше на более гладко обработанных поверхностях. Поэтому для увеличения срока бесперебойной работы необходимо применять аппараты либо с полированными рабочими поверхностями, либо с поверхностями, которые защищены покрытиями, дающими достаточно гладкую поверхность (например, эмалированные аппараты). Хорошие результаты дает также покрытие бакелитовым лаком.

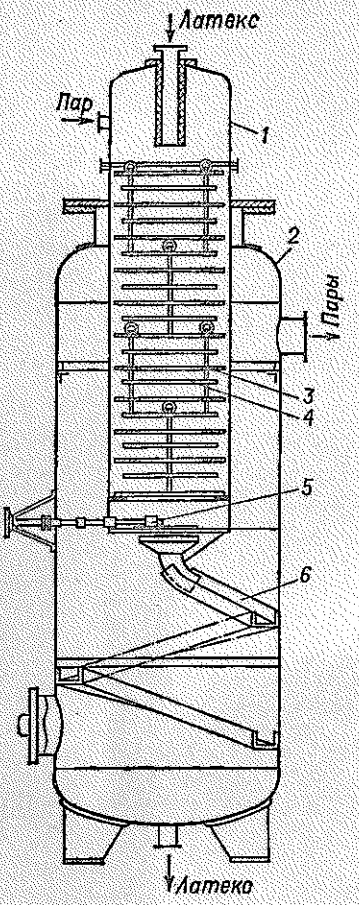


Рис. IV. 20. Отгонная колонна с увеличенным кубом:
1 — колонна; *2* — куб; *3* — кольцо; *4* — диск; *5* — шибер; *6* — лоток.

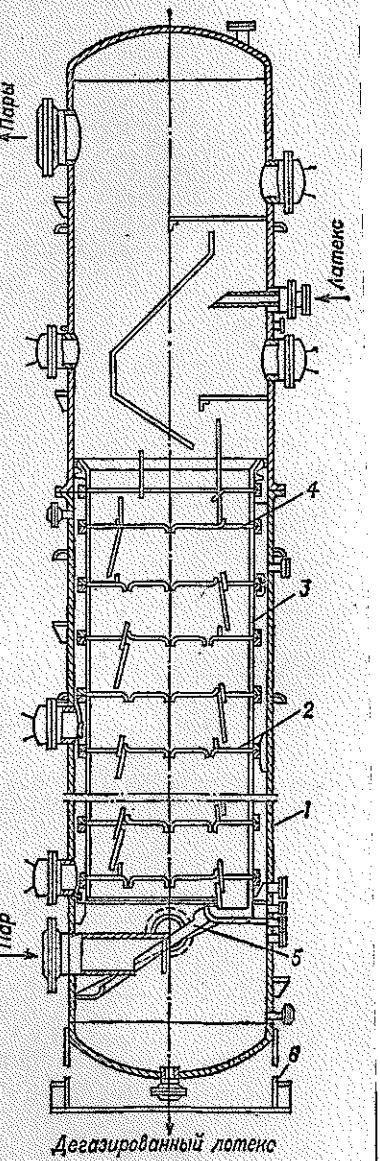


Рис. IV. 21. Противоточная колонна для дегазации латекса:
1 — корпус; *2* — ситчатая тарелка; *3* — царга; *4* — глухая тарелка; *5* — лоток; *6* — опора.

При этом время безостановочной работы колонны увеличивается на 30—40%, а затраты труда на чистку уменьшаются почти в 3 раза.

Описанная конструкция отгонных аппаратов, как и в целом схема отгонки мономеров, имеет существенные недостатки, к числу которых прежде всего следует отнести большой удельный расход пара и электроэнергии, а также довольно высокое содержание стирола (до 0,3%) в дегазированном латексе.

Ниже представлены энергетические затраты на дегазацию латексов:

	СКС-30А	СКС-30	СКН-26
Пар на всю дегазацию, МДж/т полимера	7,75—7,1	7,75	2,7
в том числе на отгонку вспомогательного мономера (без учета подогрева латекса и испарения мономеров), кг/кг	8—6	8	5,37
Промышленная вода, м³/т полимера	58—46	58	—
Холод, МДж/т полимера	1,26	1,26	0,92
Электроэнергия *, МДж/т полимера	102	134	162

Применяемая в отгонных колоннах пакетная насадка в виде колец и дисков не обеспечивает хорошего контакта между латексом и паром. Поэтому разработка более совершенных конструкций отгонных колонн представляет большой интерес. Эта задача должна решаться одновременно с такими вопросами, как повышение стабильности латекса, уменьшение пенообразования и т. д. Исключить перечисленные выше недостатки можно с помощью противоточной системы отгонки.

Использовать для противоточной отгонки тарельчатые колонны обычной конструкции нецелесообразно, так как чистка их чрезвычайно затруднена.

На рис. IV. 21 изображена противоточная отгонная колонна с барботажными тарелками ситчатого типа и односторонними сливными стаканами. Тарелки в виде пакета помещены в корпус колонны. Живое сечение тарелки 10%. Расстояние между тарелками 800—1100 мм. Диаметр колонны 2800, высота 16000 мм. Верхняя тарелка глухая с переливным стаканом и сегментным паровым патрубком, направленным вверх с противоположной стороны. Высота сливного порога на глухой тарелке выше, чем на остальных тарелках, и составляет 400 мм. Газы, которые выделяются на барботажных тарелках, проходят вверх через сегментный патрубок. На глухой тарелке задерживается коагулюм. Выше глухой тарелки расположена система отбойников для задержания брызг латекса и гашения образовавшейся пены.

Колонна работает под вакуумом. Наличие на корпусе колонны только одного крупногабаритного фланцевого соединения, требующего повышенной герметичности, значительно облегчает эксплуатацию колонны и выгодно отличает ее от обычных царговых колонн. Чистка колонны от коагулюма заключается только в

* Данные по расходу электроэнергии приведены для схемы без предварительной дегазации.

демонтаже работающих тарелок и замене их новым (запасным комплектом. Возможна также чистка колонны механическим способом (водой под высоким давлением) без разборки тарелок. Тарелки эмалированные или из нержавеющей стали типа Х18Н10Т. Для борьбы с пеной используют химические пеногасители: силоксановые масла, полигликоли, продукты растительного происхождения и др. Без пеногасителей работа колонны неэффективна вследствие возникновения устойчивой пены.

Как показали технико-экономические исследования в нашей стране и за рубежом, противоточная система дегазации имеет существенные преимущества перед прямоточной: малые удельные расходы пара (примерно в 2 раза меньше, чем при прямоточной дегазации), электроэнергии (примерно в 3 раза меньше по сравнению с прямоточной дегазацией), высокую степень отгонки мономеров, значительно меньшее гидравлическое сопротивление и увеличенный срок рабочего пробега оборудования.

Расчет процесса противоточной дегазации. Число теоретических ступеней контакта, необходимое для достижения требуемой степени дегазации латекса, в противоточной колонне при условии предварительного выделения бутадиена из латекса можно рассчитать следующим образом.

Отгоняемый в процессе дегазации мономер (стирол, α-метилстирол) находится в глобулах полимера, поэтому процесс отгонки заключается в удалении мономера из твердой фазы латекса (частиц каучука с растворенным в них мономером). Равновесные данные представляются в координатах $p - C$, где p — парциальное давление паров мономера, C — концентрация мономера в твердой фазе, масс. %.

Общее давление паров над латексом $p_{общ}$ равно сумме давлений водяного пара $p_в$ и мономера $p_м$:

$$p_{общ} = p_в + p_м$$

Задаваясь концентрациями мономера в твердой фазе C, рассчитывают давление паров мономера над латексом (в мм рт. ст.) при разных температурах по известным эмпирическим уравнениям, например по уравнению

$$p_м = [a + b\,(t - t_0)]\,C^n \qquad \text{(IV.9)}$$

в котором a, b, n — константы, характерные для каждого латекса; t — расчетная температура; t_0 — некоторая начальная температура.

Таблица IV. 3

Значения a, b, n некоторых латексов

Марка латекса	t_0, °С	t, °С	C, масс. %	a	b	n
СКС-30	30	30—47	0—7	2,55	0,17	0,3
	47	47—60	0—11	5,45	0,61	0,3
СКН-26	30	30—60	0—7	17	0,97	0,65

рок латексов при различных температурах и концентрациях приведены в табл. IV. 3.

Графическим путем (рис. IV. 22) находят при постоянном общем давлении паров температуру перегонки мономера с водяным паром $t_п$ и соответствующие ей парциальные давления паров воды и мономера $p_в$ и $p_м$ для каждой из заданных концентраций (по точке пересечения кривой *2* зависимости упругостей паров воды от температуры и кривой *1* зависимости упругостей паров мономера от температуры, построенной «обращенно», т. е. не от нуля, а от давления p).

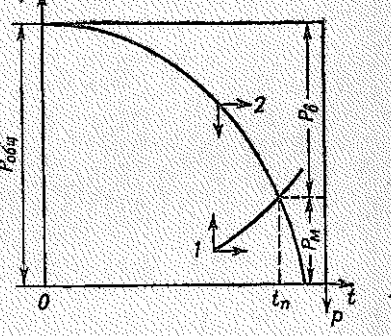


Рис. IV. 22. Графический расчет температуры перегонки мономера с водяным паром $t_п$ и упругостей паров мономера $p_м$ (*1*) и воды $p_в$ (*2*) при общем давлении $p_{общ}$.

Материальный баланс колонны по отгоняемому мономеру может быть представлен следующим образом:

$$G(y_к - y_н) = Ln(x_н - x_к) \qquad \text{(IV. 10)}$$

где G и L — соответственно расход пара и латекса, кг/ч; n — концентрация каучука в латексе, кг/кг; $y_н$ и $y_к$ — соответственно начальная и конечная концентрации мономера в паре (обычно $y_н = 0$), кг/кг; $x_н$ и $x_к$ — соответственно начальная и конечная концентрации мономера в каучуке, кг/кг.

Для части колонны, ограниченной любым произвольным сечением и днищем аппарата

$$G(y - y_н) = Ln(x - x_к)$$

или

$$y = y_н + \frac{Ln}{G}(x - x_к) \qquad \text{(IV. 11)}$$

и при $y_н = 0$

$$y = \frac{Ln}{G}(x - x_к) \qquad \text{(IV. 12)}$$

Уравнение (IV. 12) есть уравнение рабочей линии процесса.

Построив равновесную кривую и рабочую линию, определяют число теоретических ступеней контакта построением ломаной кривой между ними обычным приемом. Действительное число ступеней контакта определяют с учетом практического к. п. д. одной ступени.

Отгонка мономера и растворителя в производстве каучуков, получаемых полимеризацией в растворе

Водная дегазация

Для отгонки мономера и растворителя при полимеризации в растворе в отечественной и зарубежной практике в основном используется метод водной дегазации, заключающийся в обработке растворов каучуков горячей водой и паром. Водная дегазация фактически сочетает несколько одновременно протекающих процессов — отгонку мономеров и растворителя, выделение каучука, промывку образовавшейся крошки каучука и др. Процесс разложения катализатора может также осуществляться в процессе водной дегазации, однако, если частицы разложенного катализа-

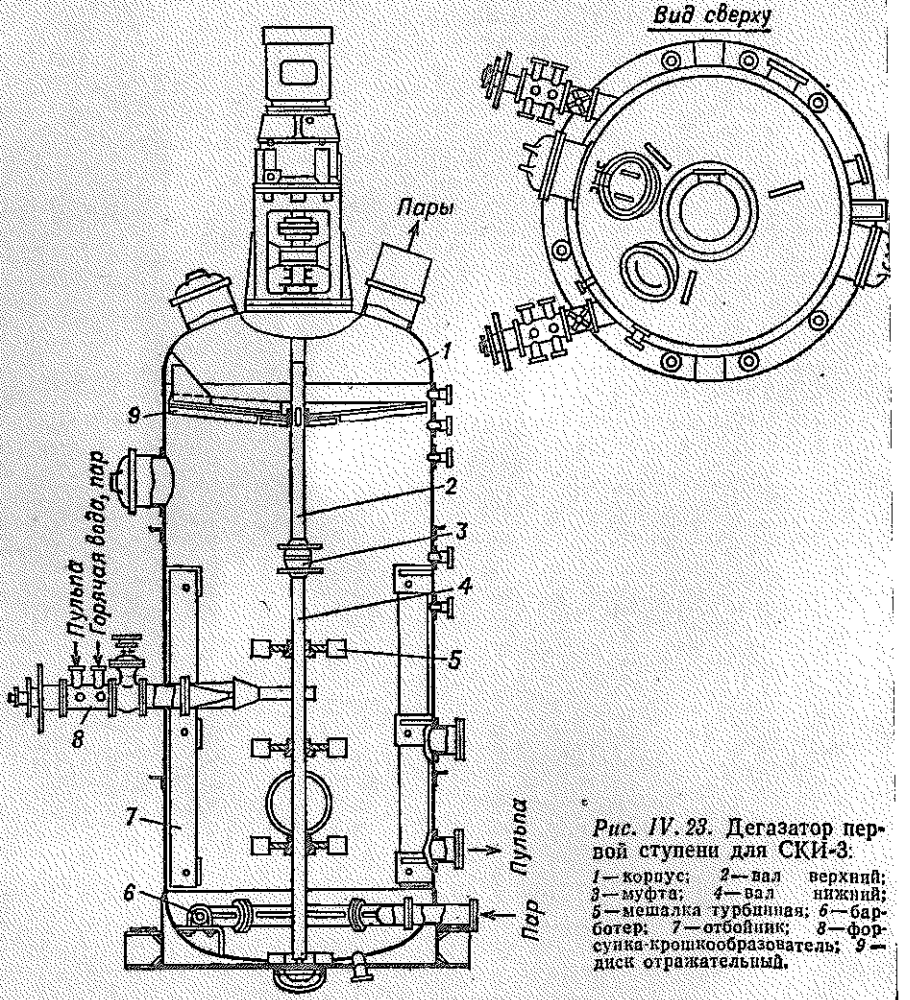


Рис. IV. 23. Дегазатор первой ступени для СКИ-3:
1 — корпус; *2* — вал верхний; *3* — муфта; *4* — вал нижний; *5* — мешалка турбинная; *6* — барботер; *7* — отбойник; *8* — форсунка-крошкообразователь; *9* — диск отражательный.

тора ухудшают качество каучука, например при получении СКИ на комплексных катализаторах, то процессу дегазации предшествует операция отмывки каучука от остатков катализатора в специальном аппарате с мешалкой. Преимущества водной дегазации перед вторым методом — безводной дегазацией, когда нагревание полимеризата проводится через поверхность теплообмена, заключаются в следующем:

водная дегазация обеспечивает довольно полное освобождение от растворителя;

в процессе дегазации каучук выделяется в виде крошки, которая в водной суспензии хорошо транспортируется по трубопроводам;

выделение каучука в виде водной суспензии позволяет использовать применяемое в промышленности эмульсионных каучуков оборудование для обезвоживания и упаковки;

вода и водяной пар безвредны и относительно дешевы.

Поскольку количество растворителя в полимеризате намного выше количества оставшегося мономера и температура кипения растворителя, как правило, выше температуры кипения мономера, процесс дегазации определяется отгонкой растворителя. Остаточное содержание растворителя в каучуке не должно превышать 0,5 масс.%.

В настоящее время наибольшее распространение находит двухступенчатая схема водной дегазации. При дегазации в две ступени полученная в дегазаторе первой ступени взвесь каучука в воде (пульпа) поступает в аппарат второй ступени, а водяной пар для отгонки сначала поступает в аппарат второй ступени, затем в дегазатор первой ступени.

Разделение дегазации на две ступени позволяет поддерживать различные режимы на ступенях. В первой ступени поддерживается более низкое давление и температура.

Характеристика режимов двухступенчатой водной дегазации при получении стереорегулярных каучуков в зависимости от свойств обрабатываемых полимеров представлена ниже *:

	Полибутадиен (растворитель толуол)	Полиизопрен (растворитель изопентан)
Концентрация полимера, масс. %	6—11,5	7—11,5
Вязкость полимеризата, П	2,4—4,8	4,5—5,2
Вязкость по Муни	40—58	58—72
Режимы дегазации		
температура, °С:		
I ступень	94—106	84—98
II ступень	100—115	95—100
избыточное давление, кгс/см²		
I ступень	0,05—0,35	0,1—0,5
II ступень	0,1—0,5	0—0,3
Концентрация крошки, масс. %	1,8—4,5	2,5—4,2
Расход пара, т/т каучука	9—15	4—8

* *Шеин В. С., Литвин О. Б., Ривин Э. М.* и др. Процессы выделения и обезвоживания синтетических каучуков. Тематический обзор. М., ЦНИИТЭнефтехим, 1970, с. 11.

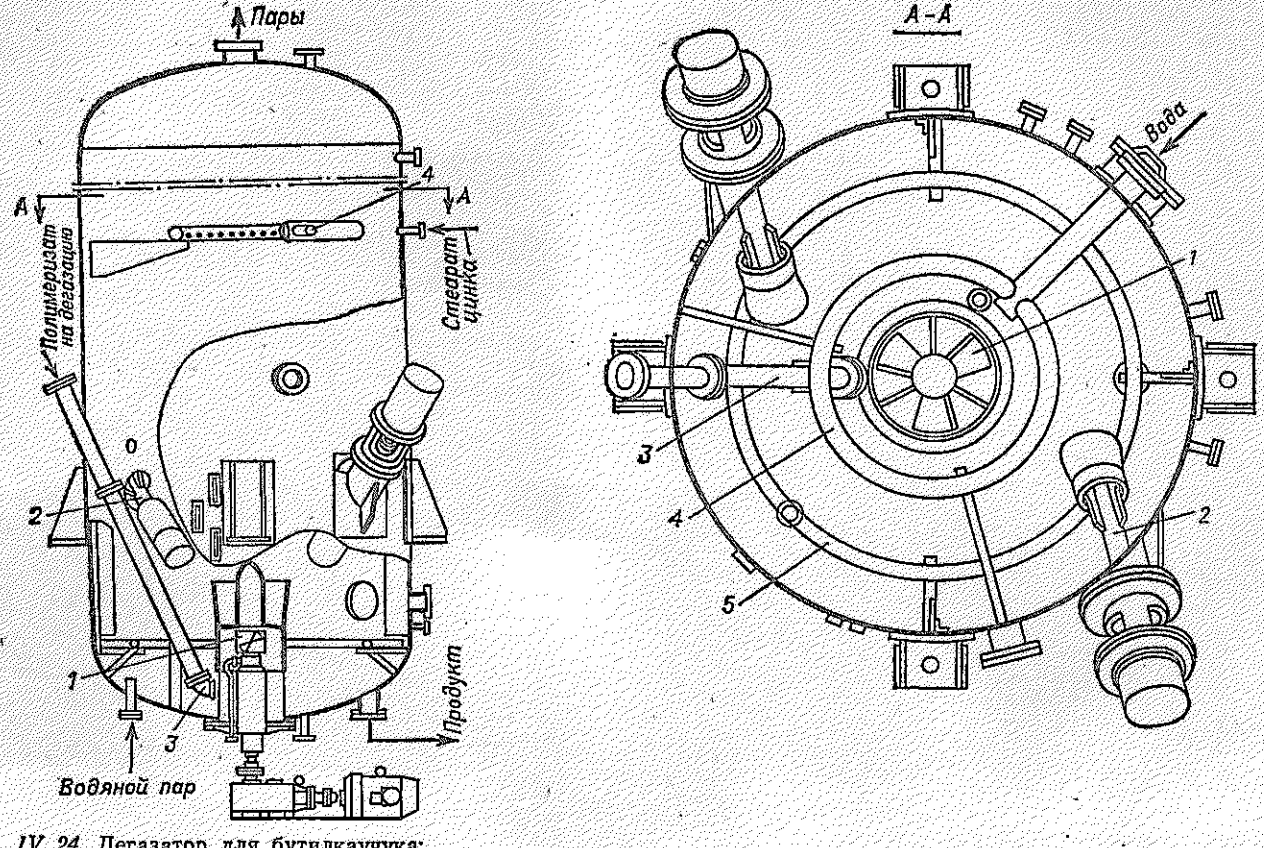


Рис. IV. 24. Дегазатор для бутилкаучука:

1—мешалка вертикальная; *2*—мешалка тангенциальная; *3*—распылитель; *4*—распределительное устройство для воды; *5*—распределительное устройство для водяного пара.

Крошка каучука, выделяемая в дегазаторе, плотностью 700—850 кг/м³ (с размером от 1 до 30 мм) имеет большую тенденцию к всплыванию. Поэтому для водной дегазации важно не только создать условия для эффективной массопередачи растворителя в крошке каучука, но и равномерно распределить крошку по всему объему при любом заполнении аппарата.

Для предотвращения слипания крошки каучука в дегазатор вводят специальные вещества — антиагломераторы (диспергаторы), например стеараты цинка, кальция, алюминия, соли стиромаля (сополимера малеинового ангидрида со стиролом) и др.

Дегазация в одну ступень может осуществляться, если растворитель и мономер имеют низкие температуры кипения. Если растворитель имеет высокую температуру кипения и трудно отгоняется, используются многоступенчатые схемы дегазации.

В качестве дегазаторов применяют аппараты с эффективным перемешивающим устройством различной конструкции, главным образом вертикальные как с верхним, так и с нижним приводом.

Полимеризат вводят в дегазатор через специальные приспособления — крошкообразователи, обеспечивающие интенсивное контактирование раствора каучука с острым паром и горячей водой (см. стр. 232, 233).

На рис. IV. 23 изображен дегазатор первой ступени, применяемый в отечественной промышленности в производстве каучука СКИ-3. Аппарат имеет объем 40 м³, мешалка турбинная. Интенсивное перемешивание крошки каучука обеспечивается не только с помощью мешалки, но и барботирующим паром. Подобную конструкцию имеет и дегазатор второй ступени.

На рис. IV. 24 изображен дегазатор первой ступени, применяемый в производстве бутилкаучука ($V = 120$ м³, $D = 3800$ мм). Он снабжен вертикальной и тангенциальными мешалками. Уровень воды в нем поддерживается автоматически. Максимальная температура воды 80 °С, давление 1,5 кгс/см². Дегазатор второй ступени, работающий под вакуумом (давление 380 мм рт. ст.) и при максимальной температуре 60 °С, представлен на рис. IV. 25 ($V = 45$ м³; $D = 2400$ мм).

На рис. IV. 26 изображен дегазатор, в котором интенсивное перемешивание обеспечивается парами растворителя.

Аппарат заполняют водой до уровня, несколько превышающего верхнюю кромку трубы *2*. Требуемую температуру дегазации поддерживают подачей острого водяного пара в барботер *7*. Полимеризат подают через штуцеры *4*, расположенные равномерно по всему сечению кольцевого пространства между корпусом аппарата и трубой *2*, при этом полимер выделяется в виде крошки, а пузырьки паров растворителя поднимаются вверх. В аппарате происходит интенсивная циркуляция воды по направлению, показанному на рисунке стрелками. Крошка полимера увлекается циркулирующим потоком воды, интенсивно перемешивается и дегазируется. Для улучшения циркуляции и предотвращения образования

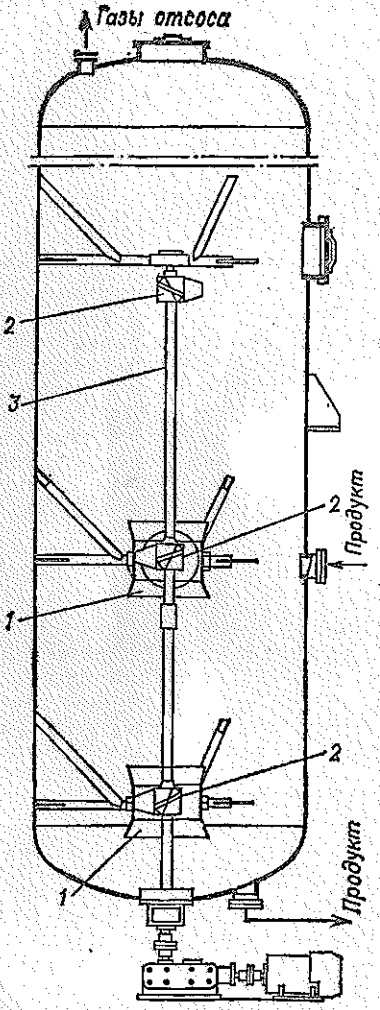


Рис. IV. 25. Вакуумный дегазатор:
1 — диффузор; *2* — пропеллер; *3* — вал.

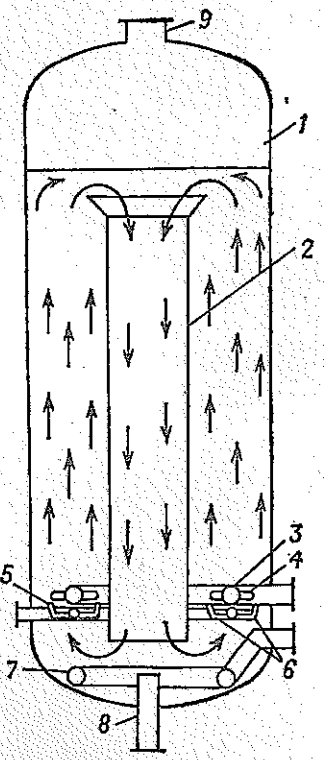


Рис. IV. 26. Схема дегазатора с циркуляционной трубой:
1 — корпус; *2* — труба; *3* — коллектор для полимеризата; *4* — штуцеры для полимеризата; *5* — коллектор для водяного пара; *6* — штуцеры для водяного пара; *7* — барботер для водяного пара; *8* — штуцер для пульпы; *9* — штуцер для паров.

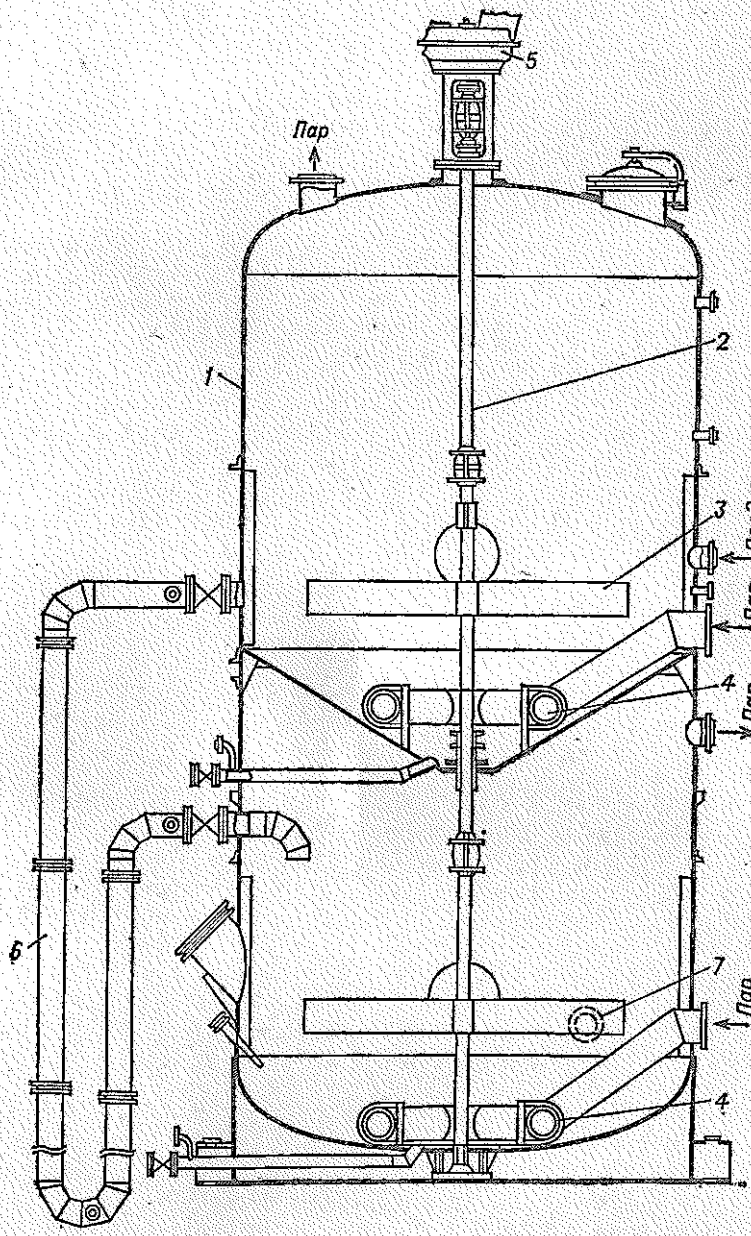


Рис. IV.27. Двухступенчатый дегазатор:
1—корпус; *2*—вал; *3*—мешалка; *4*—барботеры; *5*—привод; *6*—гидрозатвор; *7*—штуцер для выхода продукта.

застойных зон на поверхности жидкости верхний конец трубы 2 имеет конусный раструб.

Дегазаторы описанных конструкций (емкостные дегазаторы) по режиму работы близки к аппаратам полного смешения, в результате чего возможен проскок частиц каучука, находящихся в аппарате малое время и в недостаточной степени освобожденных от летучих компонентов. Поэтому дегазация в две и больше ступеней значительно повышает эффективность процесса. Устранение отмеченного недостатка достигается также разделением аппарата на секции (две, три, четыре и больше) или применением тарельчатых дегазаторов.

В двухсекционном дегазаторе (рис. IV. 27) крошка каучука последовательно проходит верхнюю и нижнюю секции. Удлиненная переточная труба *6* выполняет одновременно роль гидрозатвора и устанавливается, если давление в первой ступени намного больше, чем во второй. Вместо удлиненной трубы можно использовать дроссельное устройство. Повышение давления в первой ступени предусматривается для уменьшения брызгоуноса.

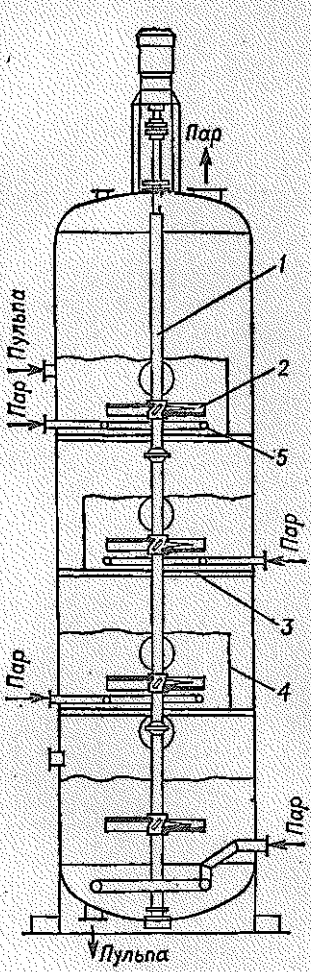
К секционным относятся также тарельчатые дегазаторы (рис. IV. 28), применяемые на второй ступени дегазации. Объем аппарата 100 м^3, диаметр 3200 мм, мешалка четырехлопастная. Пар подается отдельно на каждую тарелку через барботеры *5*. Пульпа подается сверху и проходит последовательно все тарелки, переливаясь через сливные перегородки *4*, предназначенные также и для прохода паров.

На рис. IV. 29 представлен аппарат, в котором совмещены обе ступени дегазации. Верхняя секция аппарата имеет бóльший диаметр, чем нижние, что обеспечивает уменьшение брызгоуноса. Аппарат тарельчатый с одним колпачком на каждой тарелке. Колпачки насажены на вал и вращаются вместе с валом. На колпачках укреплены лопасти мешалки. Процесс отгонки растворителя осуществляют при 140 °С, однако при поступлении пульпы в последнюю секцию она проходит дроссель, за счет чего температура воды снижается до 100 °С. Образующийся в процессе снижения давления пар вместе с инжектируемым свежим паром поднимается вверх по дегазатору.

При проведении дегазации особое внимание уделяется процессу крошкообразования, так как величина крошки и ее однородность оказывают решающее влияние на полноту дегазации. Для получения однородной крошки со средним диаметром 5—7 мм, который считается оптимальным, применяют специальные крошкообразователи различной конструкции.

На рис. IV. 30 представлена принципиальная схема крошкообразователя, в котором дробление полимеризата осуществляется сходящимися струями водяного пара, поступающими через сопла *8*, расположенные под углом по направлению потока суспензии полимера.

На рис. IV. 31 изображена более сложная конструкция крошкообразователя с регулировкой расходов раствора каучука и пара.



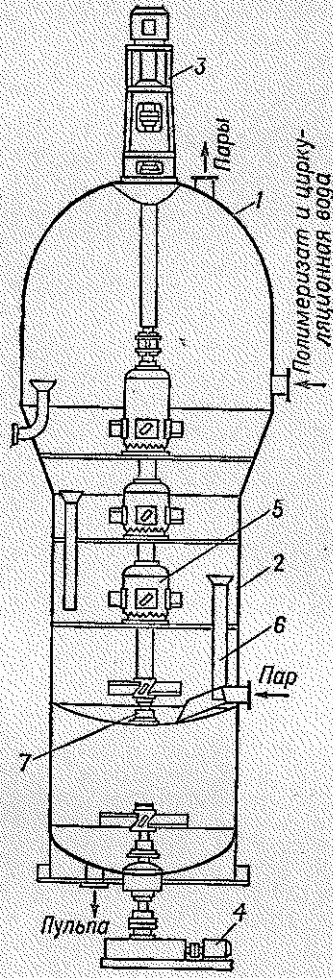


Рис. IV. 28. Тарельчатый дегазатор второй ступени:
1—вал; *2*—мешалка; *3*—тарелка *4*—сливная перегородка; *5*—барботер.

Рис. IV. 29. Совмещенный дегазатор
1—верхняя секция; *2*—нижняя секция; *3*—верхний привод; *4*—нижний привод; *5*—колпачок; *6*—переливная труба; *7*—подпятник.

Крошкообразователь состоит из паропроводящего устройства и устройства для распределения полимеризата. Паропроводящее устройство состоит из корпуса *1* с впускным патрубком и паропроводом *2*, крышки, шпинделя с резьбой и гайкой. Шпиндель расположен внутри паропроводящей трубы *2*, на конце шпинделя закреплен пароraспределитель *14*, снабженный внутренним кольцом *13*. Шпиндель можно вращать с помощью маховика. Кольцо *13* при перемещении пароraспределителя скользит по трубе *2*, а внешнее кольцо пароraспределителя *5* может скользить по трубчатой

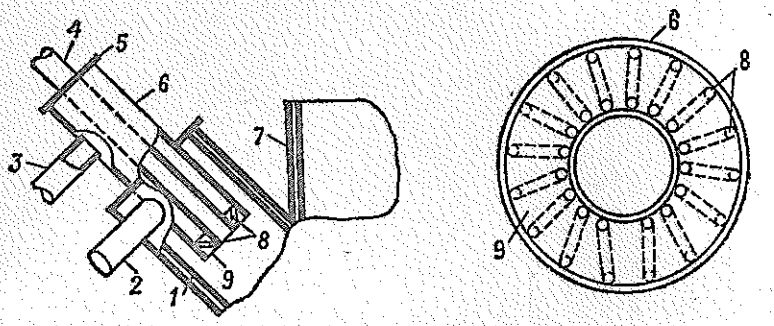


Рис. IV.30. Схема крошкообразователя:
1—диспергирующая камера; *2*—трубопровод для воды; *3*—трубопровод для водяного пара; *4*—трубопровод для полимеризата; *5*—инжектор; *6*—рубашка; *7*—испарительная емкость; *8*—сопла; *9*—торцевая крышка.

детали *15*. Кольца *13* и *5* соединены между собой тремя радиальными перегородками. Устройство для распределения полимеризата состоит из корпуса *18* с впускным патрубком. В крышку корпуса в осевом направлении ввинчена втулка *7* с проходящим через весь корпус хвостовиком, левый конец хвостовика втулки выполнен в виде цилиндрической чаши *11* со скользящим в ней поршнем *9*. Кольцевой канал, образуемый трубами *6* и *8*, служит для охлаждения полимеризата водой. Цилиндрическая чаша *11* входит с небольшим зазором по всей окружности в отверстие сопловой пластины *10* и может перемещаться в осевом направлении при помощи маховика. Чаша снабжена ножами, при помощи которых коагулированный полимер можно удалять со стенок подводящего канала.

Принцип действия крошкообразователя заключается в следующем. Раствор каучука вводится под давлением в корпус *18* и поступает между цилиндрической чашей *11* и отверстием в сопловой пластине *10* таким образом, что раствор полимера выжимается в виде чулка в кольцевой канал между концентрическими кольцами *5* и *13* парораспределителя. Находящийся под давлением пар по трубопроводу вводится в корпус *1*, а также в кольцевое пространство *4*. Пары из паропроводящей трубы *2* и из кольцевой полости между цилиндрическими трубами *15* и *16* встречаются с чулком из раствора каучука и разрывают его на мелкие частицы — крошку. Пар с крошкой и растворителем, находящимся большей частью в парообразном состоянии, перемещается в направлении справа налево через длинную кольцевую камеру между концентрическими трубами *2* и *15* и в кольцевой камере тройника *17* смешивается с водой, поступающей из охладительной камеры по трубопроводу *3*. Описанное устройство крошкообразователя позволяет регулировать размер крошки каучука.

Следует отметить, что одним из наиболее существенных недостатков водной дегазации является необходимость тщательной

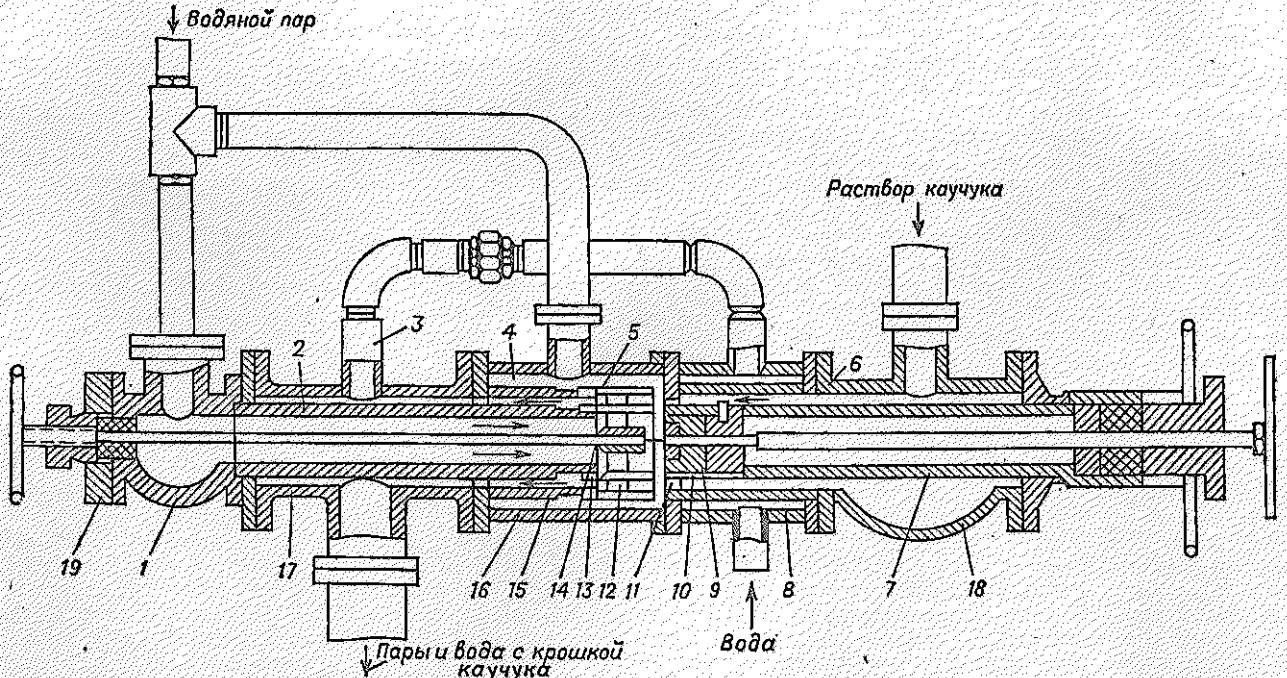


Рис. IV.31. Крошкообразователь:

1—корпус паропроводящего устройства; *2*—паропроводящая труба; *3*—трубопровод для воды; *4*—кольцевое пространство; *5*—внешнее кольцо; *6*—труба для раствора каучука; *7*—втулка; *8, 15, 16*—труба; *9*—поршень; *10*—сопловая пластина; *11*—цилиндрическая чаша; *12*—радиальные перегородки; *13*—внутреннее кольцо; *14*—парораспределитель; *17*—тройник; *18*—корпус; *19*—крышка.

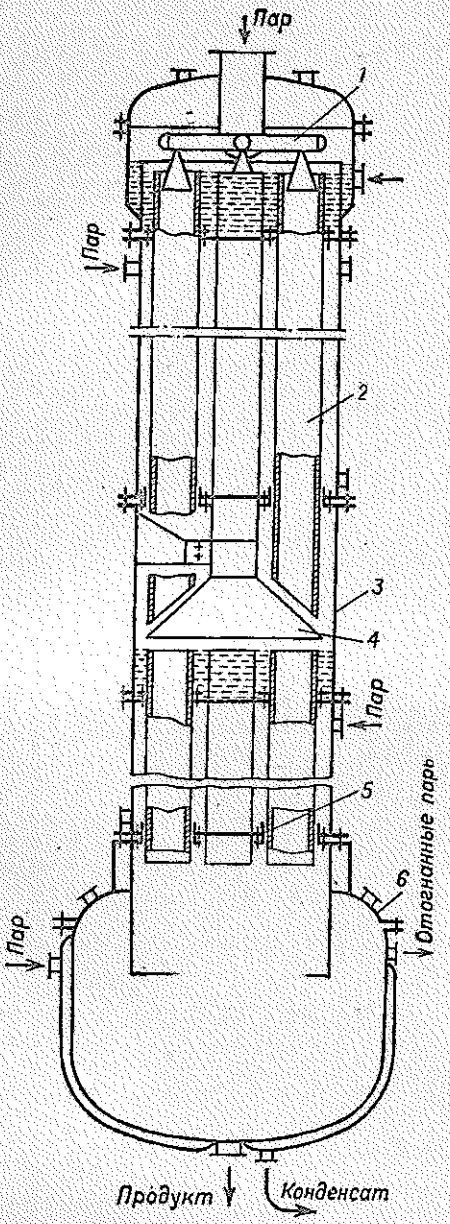


Рис. IV.32. Схема пленочного дегазатора:

1—распределитель пара; *2*—контактные трубки; *3*—корпус; *4*—направляющий диффузор; *5*—трубные решетки; *6*—куб.

осушки как полимера, так и рекуперированных мономеров и растворителя перед их повторным использованием при полимеризации. Кроме того, способ водной дегазации связан со значительными энергетическими затратами, особенно в тех вариантах процесса, где диспергирование раствора осуществляется водяным паром. С этой точки зрения следует отдать предпочтение способам, основанным на обработке полимеризата в горячей воде, где пар используется только как теплоноситель.

Способ водной дегазации применяется также в производстве жидких каучуков. В этом случае оказывается эффективной пленочная дегазация. Одна из конструкций пленочного дегазатора для дегазации жидких каучуков изображена на рис. IV.32. Каучук стекает в виде тонкой пленки в контактных трубках *2* и под действием поступающего в трубки водяного пара подвергается дегазации. Для нагрева пленки каучука пар подается также в межтрубное пространство. Аппарат работает под вакуумом. Внутренний диаметр трубок 100 мм, длина 2000—3000 мм. Для перемешивания пленки каучука, стекающей при ламинарном режиме, трубки по высоте аппарата выполнены прерывными (в три-четыре ряда), что позволяет значительно интенсифицировать процесс. Конструкция аппарата предусматривает равномерное распределение каучука по стенкам трубок. Трубки устанавливаются строго вертикально.

Безводная дегазация

Выделение каучуков из растворов безводными методами имеет то преимущество, что исключение воды из процесса устраняет дорогостоящие процессы осушки выделенного каучука и растворителя и резко сокращает энергетические затраты. Однако существующее оборудование для безводной дегазации является сложным в эксплуатации и малопроизводительным.

В двухвалковом дегазаторе для безводной дегазации каучуков, разработанном ЛенНИИхиммашем (рис. IV.33), раствор каучука подают в верхнюю камеру дегазатора *1*, где происходит его нагревание и частичное испарение растворителя. Далее раствор каучука проходит зазор между вращающимися рабочими валками *2*. В нижней камере *7* происходит основная дегазация оставшегося на валках слоя полимера. Освобожденный от растворителя каучук выходит из нижней камеры через зазоры между рабочими *2* и уплотняющими *8* валками и снимается в виде ленты верхними ножами *3*. Для отвода электростатических зарядов рекомендуются радиоизотопные нейтрализаторы *4*.

Агрегат четырехвалкового шнекового дегазатора (рис. IV.34) состоит из двух пар шнеков с уплотняющим профилем, расположенных в виде буквы V. Валы каждой пары вращаются в одном направлении, а обе пары — в противоположном, навстречу друг другу. Специфическое V-образное расположение валов позволяет образовать пространство с большой поверхностью испарения. Общая энергия, необходимая для процесса дегазации, складывается из тепла подогрева (через рубашку и обогреваемые шнеки 50—90%) и из механической энергии привода (10—50%). Для эффективной работы агрегата необходимо предварительное

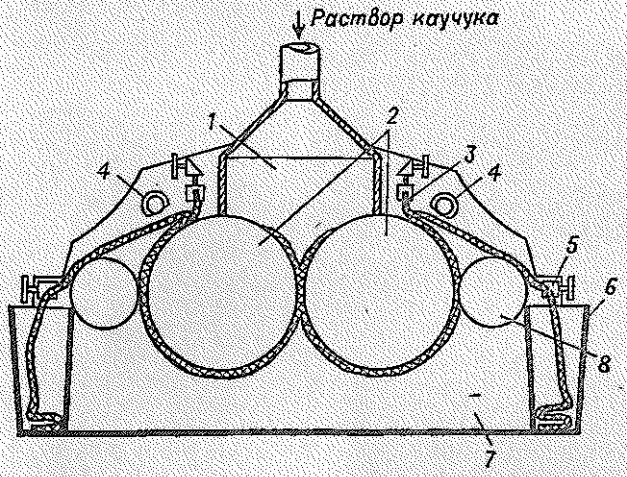


Рис. IV.33. Схема установки для безводной дегазации каучуков:
1—верхняя камера; *2*—рабочие валки; *3*—верхний нож; *4*—радиоизотопные нейтрализаторы; *5*—нижний нож; *6*—бункер для каучука; *7*—нижняя камера; *8*—уплотняющие валки.

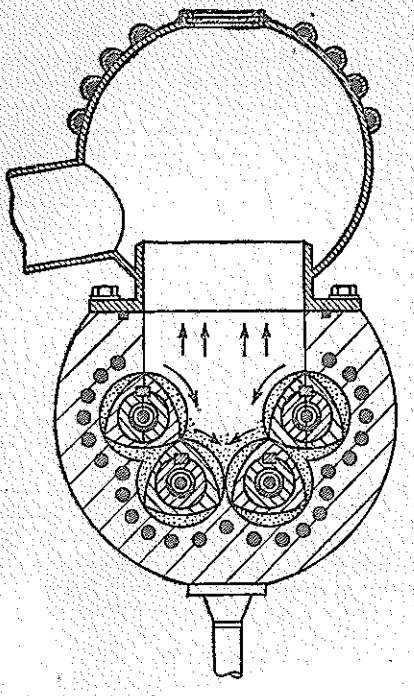


Рис. IV.34. Схема поперечного разреза четырехвалкового шнекового дегазатора.

концентрирование раствора полимера (что может быть осуществлено в пленочных концентраторах). Корпус аппарата собирается из отдельных секций разной длины. Максимальное рабочее давление 30 кгс/см². Агрегат может быть снабжен головкой с фильерами для экструзии (или с устройством для грануляции при переработке термопластов).

Безводный метод применяется также для дегазации жидких каучуков (рис. IV.35). Основная часть аппарата — ротор, вращающийся с частотой 200 об/мин. Раствор каучука распределяется ротором в виде пленки по стенкам аппарата. Величина зазора между корпусом и лопастями ротора составляет 1—3 мм. Пленка каучука нагревается через рубашку паром. Аппарат работает под вакуумом, диаметр аппарата 600 мм, высота 6000 мм. Описанный аппарат напоминает по конструкции и принципу работы пленочный концентратор для концентрирования латексов. Он может применяться также для концентрирования растворов каучуков.

АППАРАТУРА ДЛЯ ВВЕДЕНИЯ В КАУЧУКИ МАСЛА, САЖИ И ДРУГИХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ

При получении масло-, саже-, сажемаслонаполненных эмульсионных каучуков стадии его выделения предшествуют операции введения в латекс масла, сажи или масла и сажи.

Введение масла. Для лучшего распределения масла в каучуке его вводят в латекс в виде водной эмульсии, приготовляемой в аппарате с мешалкой (рис. IV.36), снабженном рубашкой и змеевиком. Смешение эмульсии масла с латексом проводится непрерывным способом в сопле (рис. IV.37). Строгое соблюдение заданного соотношения между количествами эмульсии масла и латекса регулируется автоматически.

Введение сажи. Один из первых способов введения сажи в латекс был основан на применении диспергаторов для стабилизации дисперсии сажи. Однако в дальнейшем он был вытеснен более совершенными «бездиспергаторными» способами, исключающими применение поверхностно-активных веществ, что улучшило физико-

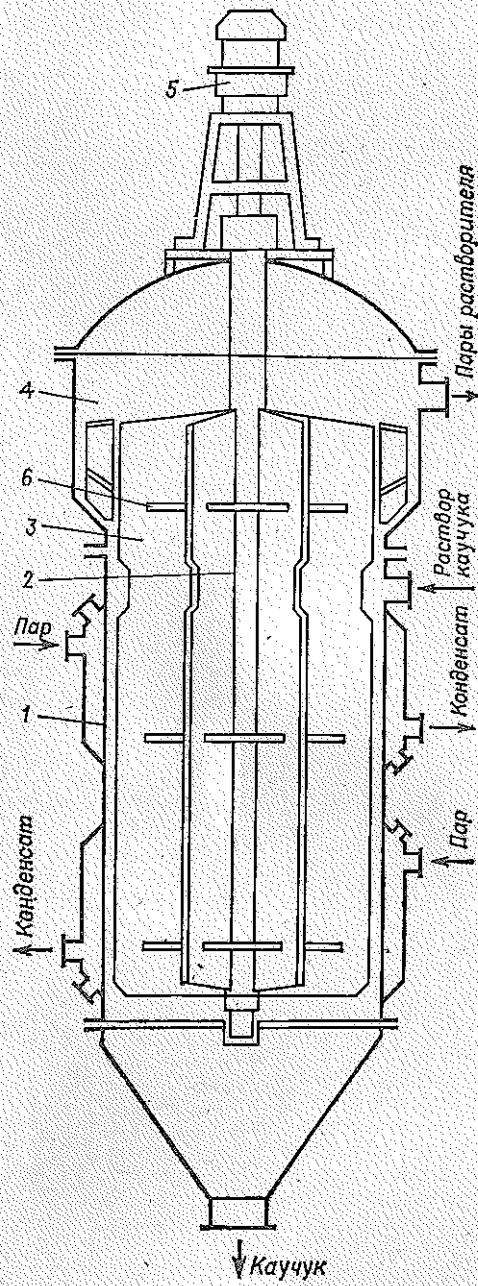


Рис. IV.35. Роторный дегазатор для жидких каучуков:
1—корпус; *2*—вал; *3*—лопасть ротора; *4*—верхняя секция; *5*—привод; *6*—распорная планка.

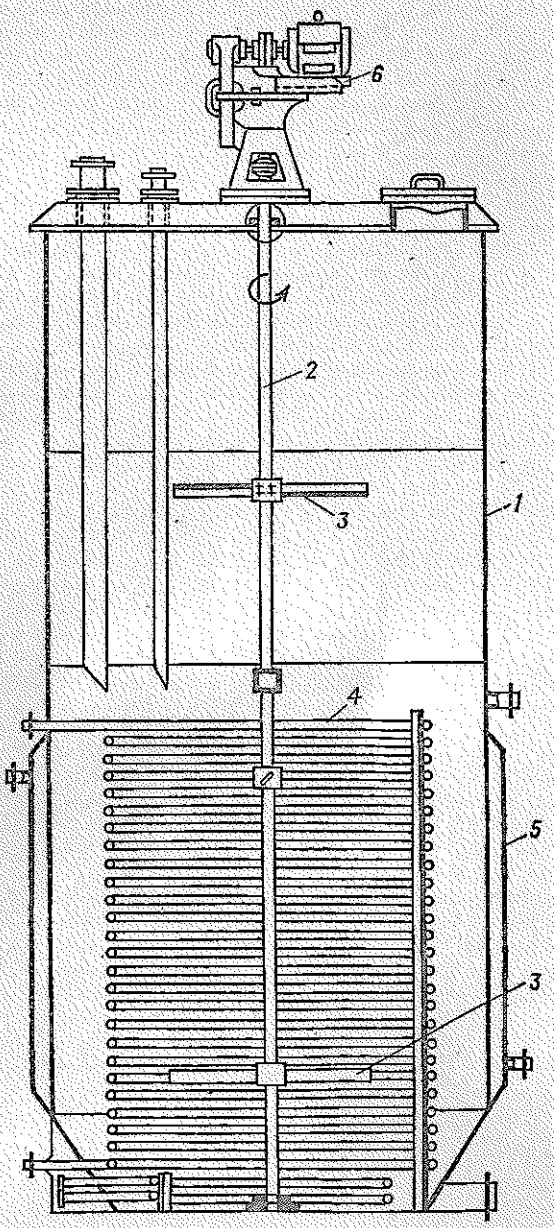


Рис. IV.36. Аппарат для приготовления эмульсии масла:
1—корпус; *2*—вал; *3*—лопасти; *4*—змеевик; *5*—рубашка; *6*—привод.

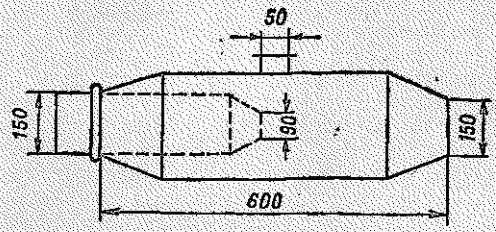


Рис. IV.37. Схема сопла для смешения эмульсии масла и латекса.

механические показатели каучуков. В литературе описаны два типа механических устройств для диспергирования сажи: высокоскоростные перемешивающие устройства (рис. IV.38) с частотой вращения 4500—5000 об/мин и пароструйные мельницы (рис. IV.39). В высокоскоростных перемешивающих устройствах сажа вместе с водой прогоняется через аппарат в турбулентном потоке с большой скоростью. В результате использования гидравлических ударов и сил сдвига образуется дисперсия сажи, которая затем в этом же аппарате перемешивается с латексом и эмульсией масла.

В пароструйных мельницах гранулированную сажу подают в рабочую камеру *2* питающим эжектором *1* через загрузочную воронку. В рабочую камеру по соплам *3* поступает пар. В камере *2* частицы измельчаются вследствие взаимных соударений. Достаточно измельченные частицы отсасываются через штуцер *4* и поступают в фильтр-конденсатор, в котором образуется паста. Крупные частицы снова попадают для дальнейшего измельчения в камеру *2*. Свежая паста вводится в латекс с образованием саже-маточной смеси.

Конструкции пароструйных мельниц более просты по сравнению с высокоскоростными перемешивающими устройствами, не имеют движущихся частей и более эффективны.

В производстве каучуков полимеризацией в растворе (изопреновых, бутадиеновых, этиленпропиленовых) введение в каучук антиоксидантов, масла и других ингредиентов осуществляется

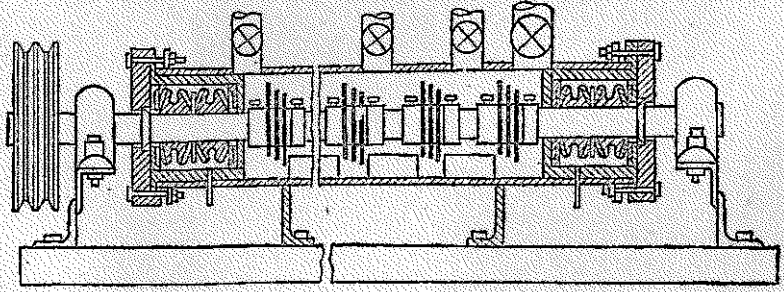


Рис. IV.38. Схема высокоскоростного перемешивающего устройства.

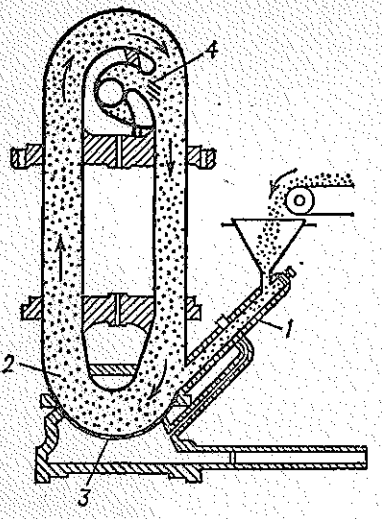


Рис. IV.39. Схема пароструйной мельницы:
1 — питающий эжектор; *2* — рабочая камера; *3* — сопла; *4* — штуцер.

смешением последних с раствором каучука. Для этой цели применяются специальные аппараты, обеспечивающие интенсивное смешение смеси. В кольцевом смесителе конструкции ЛенНИИхиммаша (рис. IV.40) внутри цилиндрического корпуса находятся два статорных и один роторный диски. На дисках концентрично расположены ряды пальцев (гребенка); пальцы ротора входят в зазор между пальцами статора. Корпус смесителя снабжен двумя штуцерами для входа раствора каучука и вводимого в каучук компонента, а на крышке имеется штуцер для выхода смеси. Габариты смесителя: высота 970 мм, ширина 765 мм, длина 2725 мм, частота вращения привода 1000 об/мин. Объемный расход смеси 0,0167 м³/с. Для перемешивания высоковязких продуктов, имеющих коэффициент динамической вязкости до 800 Н·с/м², используют усреднители (рис. IV.41). Усреднитель представляет собой вертикальный аппарат, снабженный рубашкой и ленточной мешалкой с тремя рядами противоположно направленных винтовых лопастей и с распределительным диском в верхней части перемешивающего устройства. Применяются аппараты объемом до 150 м³.

АППАРАТУРА ДЛЯ ВЫДЕЛЕНИЯ КАУЧУКА

Выделение каучука из латекса

Каучук из латекса может быть выделен двумя принципиально различными методами: с применением специальных коагулирующих агентов (коагулянтов) и вымораживанием. В соответствии с этим используется то или другое оборудование. В современном производстве синтетических каучуков чаще всего применяется первый метод. Процесс выделения методом вымораживания осуществлен в промышленном масштабе в производстве неопрена (США).

При выделении каучука с использованием коагулянтов смешение последних с латексом может проводиться в соплах (см. рис. IV.37) — при коагуляции растворами хлористого кальция и уксусной кислоты — или в установке из трех аппаратов с мешалками, расположенных каскадом, — при коагуляции растворами хлористого натрия и серной кислоты. Во втором случае в целях сокращения расхода хлористого натрия и обеспечения более мягких условий коагуляции предусматривается рециркуляция серума.

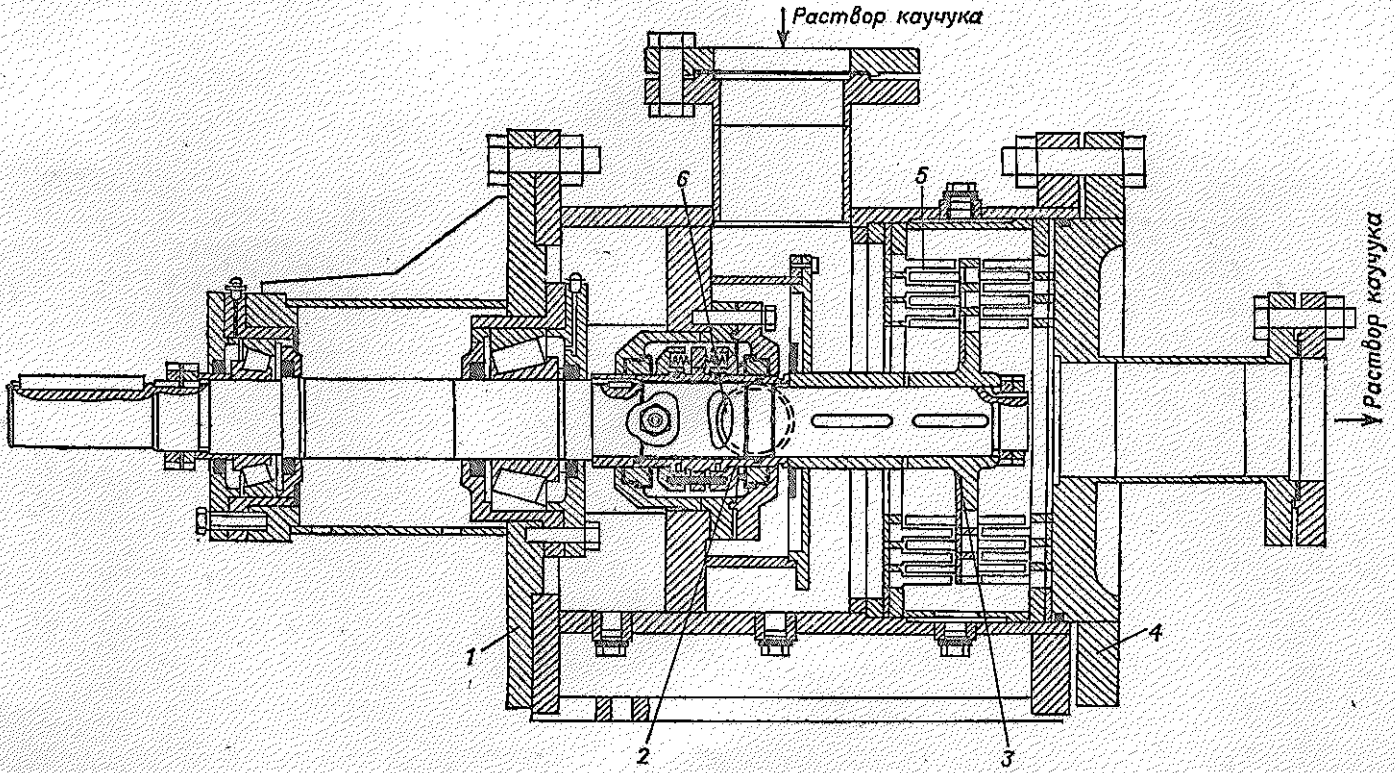


Рис. IV.40. Смеситель:
1—корпус; *2*—торцевые уплотнения; *3*—ротор; *4*—крышка; *5*—гребенка; *6*—штуцер для входа вводимого в каучук ингредиента.

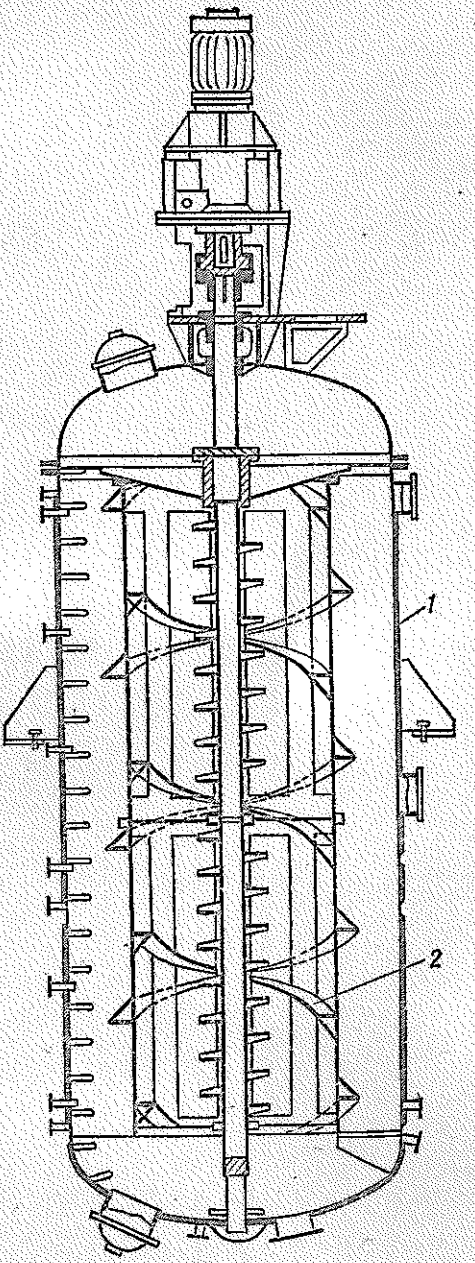


Рис. IV. 41. Усреднитель:
1—корпус с рубашкой; *2*—мешалка.

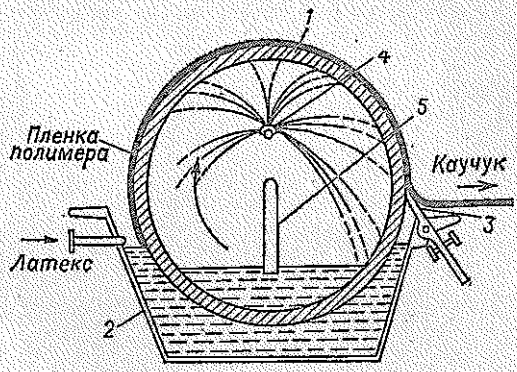


Рис. IV. 42. Вымораживающий барабан:
1—барабан; *2*—ванна; *3*—нож; *4*—штуцер для входа рассола; *5*—штуцер для выхода рассола.

При коагуляции каучук выделяется в виде мелких частиц (зерен), которые после отделения от водной фазы («сыворотки») должны быть промыты водой для удаления водорастворимых примесей.

Выделение каучука вымораживанием, как уже отмечалось, применяется в производстве неопрена и основано на снижении стабильности коллоидной системы — латекса при низкой температуре. Процесс вымораживания осуществляется на охлажденной поверхности вращающегося барабана, на которой каучук осаждается в виде тонкой пленки (рис. IV. 42).

Под барабаном *1* находится ванна (поддон) *2* из нержавеющей стали, заполненная до определенного уровня латексом, предварительно подкисленным соляной или уксусной кислотой для облегчения коагуляции на барабане. Таким образом, часть барабана при вращении все время находится в латексе. Имеется приспособление для подъема и опускания поддона, им можно регулировать степень погружения барабана в латекс.

Барабан изнутри охлаждают рассолом, который разбрызгивают на его стенки через отверстия и собирают в нижней части (поддерживается определенный уровень рассола).

Толщина пленки каучука обычно составляет 0,8—1,1 мм. Пленку с поверхности барабана снимают особым ножом *3*, охлаждаемым рассолом. Очень важна точная пригонка ножа к поверхности барабана, осуществляемая специальными регулирующими винтами. От нее зависит как качество снятия пленки, так и продолжительность работы ножа и всего агрегата в целом.

Вымораживающий барабан должен обладать безукоризненно гладкой поверхностью: малейшие неровности вызывают сильное прилипание пленки. Боковые стенки барабана имеют тепловую изоляцию для предотвращения коагуляции латекса на них. Средняя окружная скорость вымораживающего барабана составляет 11 м/мин, диаметр и ширина — 2,75 м.

Снятая с барабана пленка каучука поступает на промывку, а затем на сушку.

Операции отделения и промывки скоагулированного каучука и последующей сушки могут проводиться с получением каучука в виде ленты или в виде крошки.

Получение каучука в виде ленты. Формирование ленты каучука осуществляется на специальной лентоотливочной машине, на которой каучук отделяется от серума, промывается умягченной водой и отжимается от влаги. Основной деталью лентоотливочной машины (рис. IV.43) является сетка (сито) *6* из фосфористой бронзы, нержавеющей стали или рекомендуемого в последнее время полиэфирного моноволокна, которое в 2—3 раза дешевле первых двух материалов и отличается исключительной химической стойкостью. Сетка натянута в виде бесконечной ленты на два вала, из которых один *12* является ведущим, а второй *3* — ведомым. Строго горизонтальное положение сетки, что имеет существенное значение, поддерживается при помощи валков (роликов) *9*. Для натягивания сетки служит приспособление *7* с натяжными роликами, расположенными в нижней части лентоотливочной машины. Ширина сетки 2400 мм, длина ее рабочей части 17 500 мм, число отверстий 380 на 1 см^2. Общие габариты машины: длина 18,5 м, ширина 3,2 м, высота 1,75 м.

Скоагулированная масса каучука (пульпа) поступает по трубопроводу в приемный ящик *1* и, переливаясь через его край, попадает на наклонную плоскость приемного стола. При помощи эластичного фартука, один конец которого прикреплен к краю приемного стола, а другой свободно лежит на сетке машины, скоагулированная масса переводится на движущуюся сетку. С помощью специальной металлической рейки, установленной горизонтально, регулируют равномерное распределение скоагулированной массы по всей ширине сетки. Имеющиеся на машине боковые ограничители *5* представляют собой резиновые ленты прямоугольного сечения. Надетые на шкивы в виде ремня, под действием силы тяжести они плотно прилегают к сетке и препятствуют растеканию массы, благодаря этому обеспечивается формование ленты каучука установленной ширины.

Для образования однородной ленты скорость течения слоя скоагулированной массы непосредственно перед осаждением должна быть равна скорости движения сетки (8—11 м/мин).

На первом участке лентоотливочной машины частицы каучука отфильтровываются от водной фазы. Образовавшаяся при этом лента коагулюма толщиной 10—15 мм подвергается при дальнейшем движении сетки промывке водой (35—40 °С), которая подается из промывных лотков *8*. Лотки установлены перпендикулярно направлению движения сетки и строго горизонтально, что необходимо для обеспечения равномерного распределения воды по ширине ленты. Вода переливается равномерно через зубчатые края лотков и сливается на поверхность каучука слабыми струйками во избежание размывания поверхности ленты. По этой

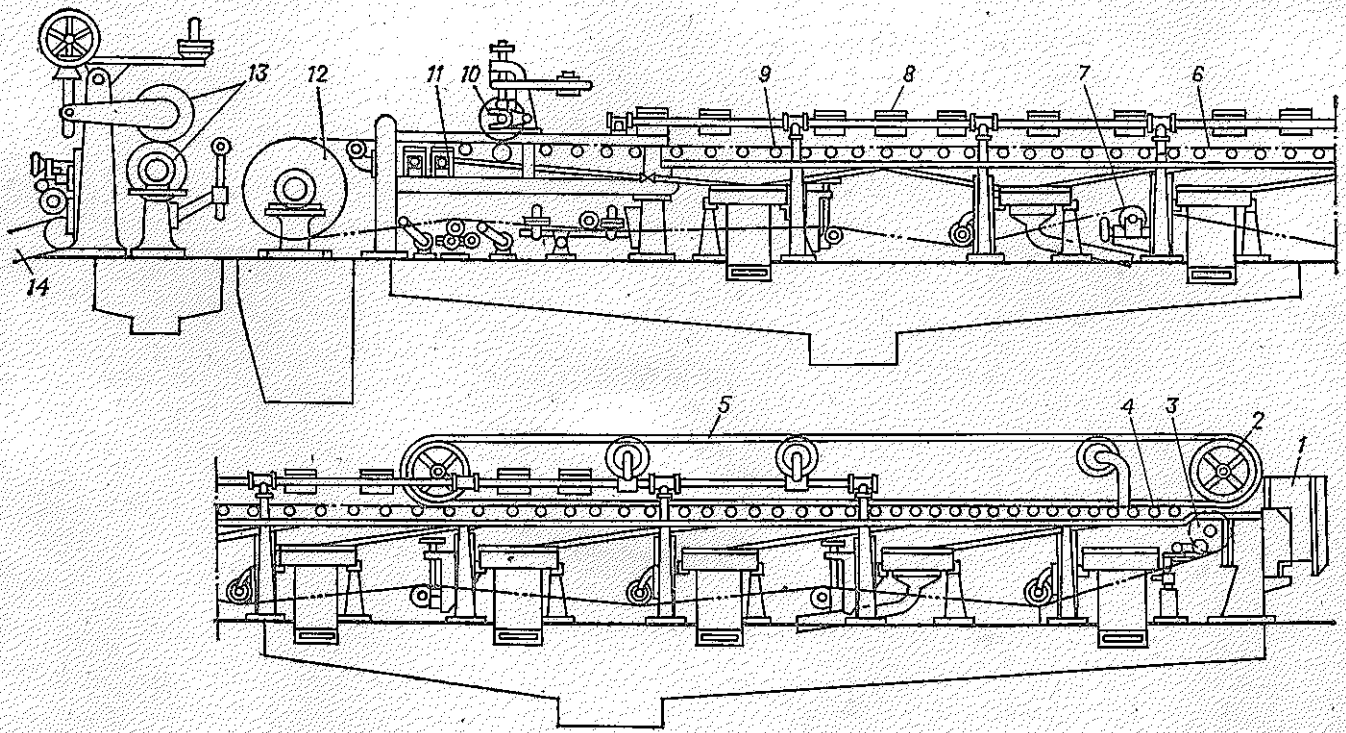


Рис. IV. 43. Лентоотливочная машина:

1 — приемный ящик; *2* — вал ограничителя; *3, 12* — валы для сетки; *4, 9* — ролики; *5* — боковые ограничители; *6* — сетка; *7* — натяжное приспособление; *8* — промывные лотки; *9* — ролики; *10* — отжимной барабан; *11* — вакуумные коробки; *13* — отжимные валки; *14* — промежуточный транспортер.

же причине лотки смонтированы на небольшой высоте (20 мм) и расположены один от другого на расстоянии ~1 м. При промывке происходит одновременно и уплотнение слоя каучука.

С помощью отжимного барабана *10* лента каучука прессуется, в результате содержание воды в ней снижается с 90—80 до 70—60%. После этого лента проходит под вакуумными коробками *11*, в которых поддерживается разрежение ~300 мм рт. ст.; при этом содержание воды понижается до 55—50%. Затем лента каучука проходит отжимные валки *13*, после которых содержание воды понижается до 45—50%. Отжимные валки одинаковы по размерам, однако один из них — нижний — рифленый. Этим валком на ленту наносятся рифы, обеспечивающие увеличение ее поверхности (что улучшает последующий процесс сушки) и уменьшение слипаемости в рулонах.

Лента каучука после отжимных валков промежуточным реечным транспортером подается на сушку для окончательного освобождения от влаги. Для сушки каучука в виде ленты широко применяются многоходовые ленточные сушилки непрерывного действия.

Сушилка (рис. IV.44) имеет девятнадцать транспортеров *1*, служащих для продвижения ленты, двадцать вентиляторов *2* — для засасывания воздуха и циркуляции его в сушилке, двадцать калориферов *3* — для нагревания воздуха. Привод транспортеров осуществляется системой зубчатых колес и цепей Галля. Горизонтальными металлическими перегородками сушилка разделена на четыре зоны, из которых три являются зонами сушки, а четвертая служит для охлаждения ленты.

Воздух засасывается из помещения, проходит через четвертую зону и охлаждает ленту каучука, затем забирается вентиляторами в третью зону, подогревается, проходя калориферы, и, омывая ленту каучука, окончательно ее высушивает. После этого воздух подается вентиляторами во вторую и затем в первую зоны. Насыщенный парами воды и легколетучими продуктами, он выбрасывается через воздуховод в атмосферу. В сушильных зонах сушилки — 17 ходов. Температура по зонам: в первой зоне 120—125, во второй 115—120, в третьей 115—110 °С; в четвертой зоне каучук охлаждается до 35—45 °С. Длина сушилки ~20 м, ширина 4,8 м, высота 9,3 м. Производительность сушилки составляет 1300—2000 кг/ч. Расход воздуха 8000—10 000 м³/ч. Ширина ленты каучука 2 м. Продолжительность пребывания ее в сушилке 30—45 мин. Конечная влажность ленты не более 1%. Скорость движения ленты в сушилке регулируется в зависимости от скорости движения сетки лентоотливочной машины и степени усадки ленты при сушке.

При сушке мягкого каучука (не требующего термопластикации) в виде ленты в многоходовой ленточной сушилке во избежание прилипания каучука штанги транспортеров обшиваются металлической сеткой (или бельтингом).

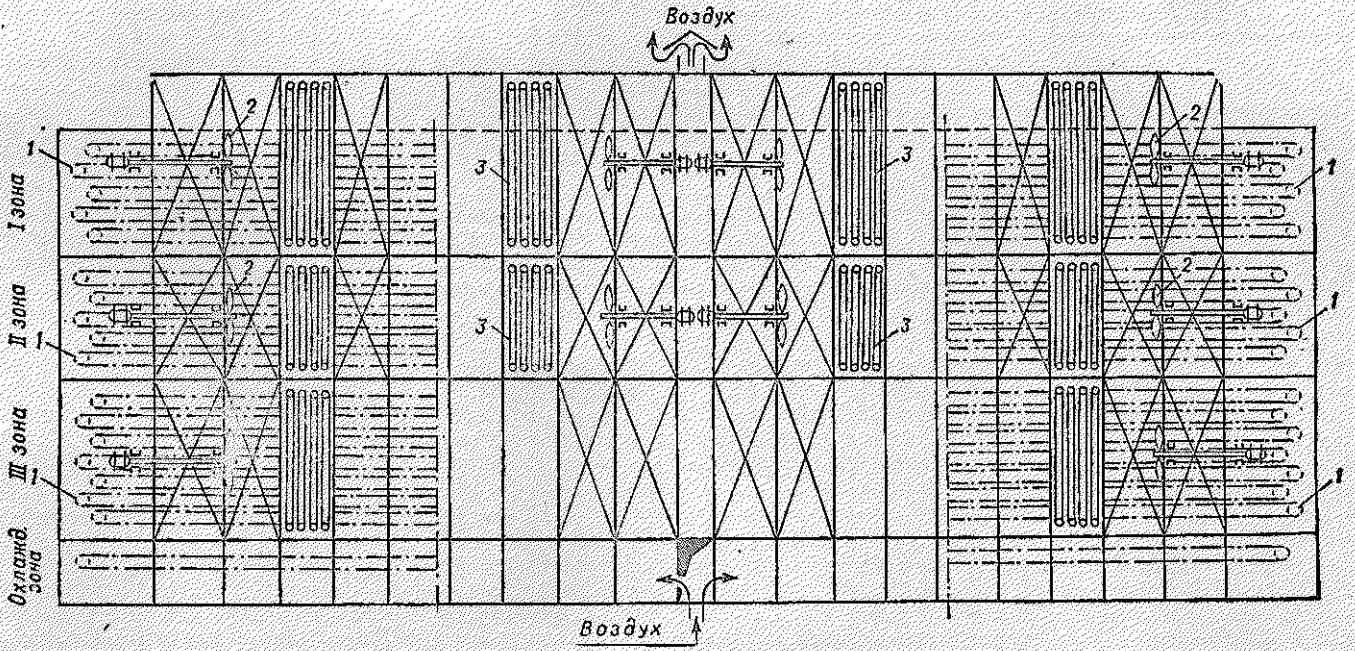


Рис. IV.44. Схема многоходовой сушилки для сушки каучука в виде ленты:
1 — транспортеры; *2* — вентиляторы; *3* — калориферы.

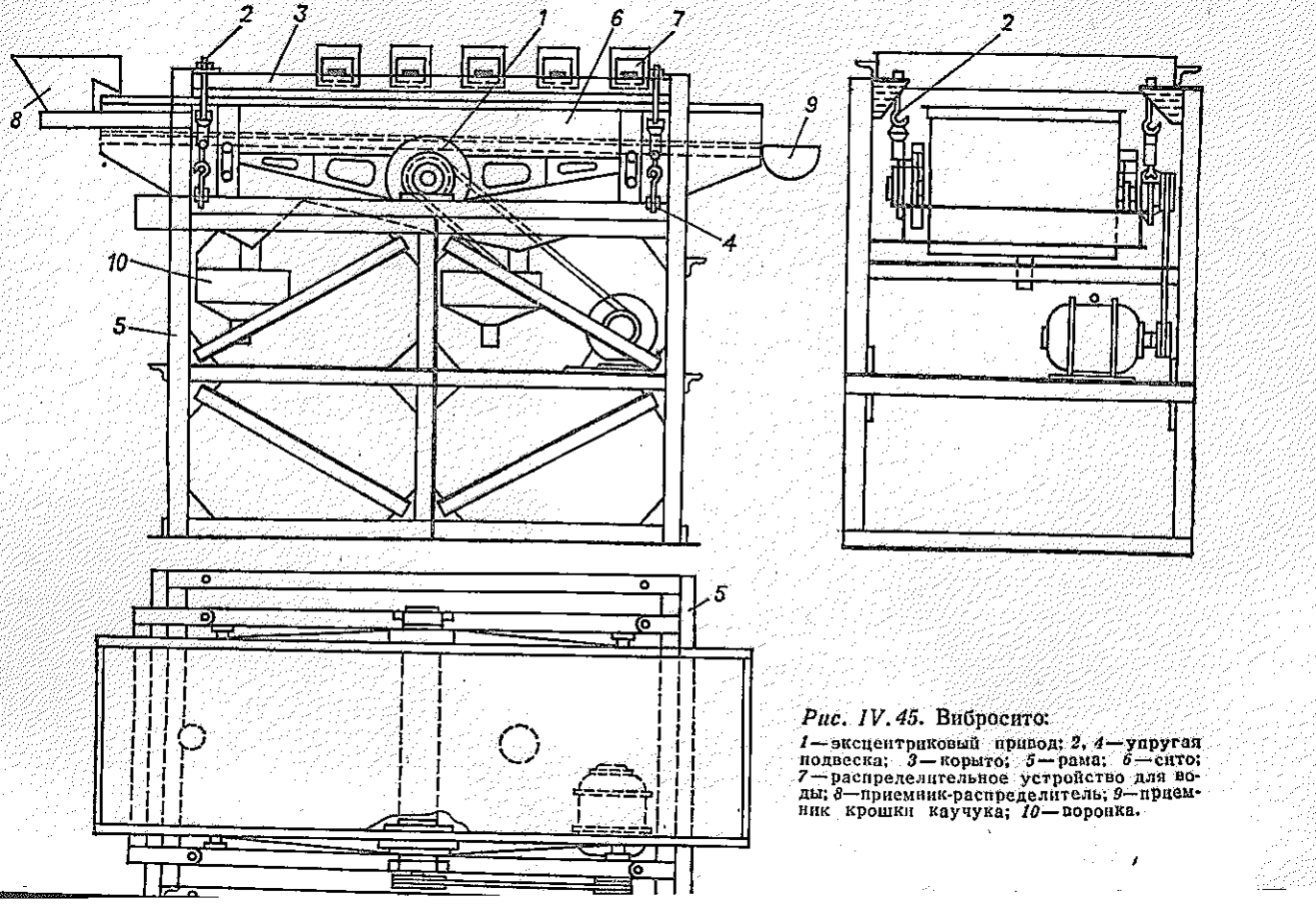


Рис. IV.45. Вибросито:

1—эксцентриковый привод; *2*, *4*—упругая подвеска; *3*—корыто; *5*—рама; *6*—сито; *7*—распределительное устройство для воды; *8*—приемник-распределитель; *9*—приемник крошки каучука; *10*—воронка.

Получение каучука в виде крошки. При выделении каучука в виде крошки скоагулированную массу каучука подают на вибросито, где предварительно каучук отделяется от серума. Затем крошку каучука промывают водой при температуре ~40 °С в промывном аппарате. После этого крошка каучука поступает на вакуум-фильтр, где проходит дополнительную промывку и отжимается от воды при разрежении 170—300 мм рт. ст. Образовавшуюся на фильтре шкурку каучука дробят в молотковой дробилке и пневмотранспортером подают на сушку.

Вибросито (рис. IV. 45) состоит из сита *6* с каркасом, опорной рамы с подвесками *2*, *4*, эксцентрикового привода *1*, приводного вала и поддона. Благодаря эксцентриковому приводу сито совершает колебательные движения, способствующие эффективному отделению серума от каучука. Сито имеет небольшой наклон к горизонту, металлический каркас сита открыт с передней стороны для выброса крошки каучука.

Вакуум-фильтры для выделения каучука по конструкции аналогичны обычным барабанным вакуум-фильтрам с наружной фильтрующей поверхностью (рис. IV. 46).

Барабан *1* диаметром 1830 мм и длиной 1220 мм имеет частоту вращения 0,3—1,8 об/мин. Скоагулированная масса вместе с промывной водой (из промежуточной промывной емкости) поступает через распределительное устройство — лоток *2* на верхнюю часть барабана. Водная фаза отсасывается через сетку фильтра, а коагулюм промывается водой из разбрызгивателя *3*, затем отжимается тремя валками *4*, снабженными для создания прижимного усилия пневматическими устройствами *5*, и наконец снимается с барабана с помощью специального разгрузочного валка *6* с выступающими лопатками, вращающегося навстречу движению фильтрующей поверхности с частотой 51 об/мин.

В зонах фильтрования, промывки и отжима поддерживается вакуум, а в зоне разгрузки в фильтр подается сжатый воздух. Для очистки фильтрующей сетки ее периодически пропаривают водяным паром, поступающим через распределительное устройство *7*.

Молотковая дробилка (дезинтегратор) состоит из корпуса *1*, представляющего собой собранный на болтах комплект деталей из высокопрочного чугуна и стали со сменными внутренними вставками из хромистой стали, ротора *2* и привода *3* (рис. IV. 47). На раме остова установлены измельчающие брусья *4* из нержавеющей стали. Ротор снабжен четырьмя стальными дисками *5*, на каждом из которых крепятся три крошащих молотка *6*. Рабочие поверхности молотка меняют по мере износа (поворачивают). Подлежащий дроблению каучук поступает через бункер *7*.

Сушилка для крошки каучука (рис. IV. 48) похожа по устройству на многоходовую сушилку для ленты каучука. Сушилка конвейерная трехходовая, длина ее 24 000 мм, ширина 5000 мм и высота ~6000 мм.

Высушиваемая крошка движется по трем конвейерным лентам из металлической сетки *1*, расположенным одна над другой.

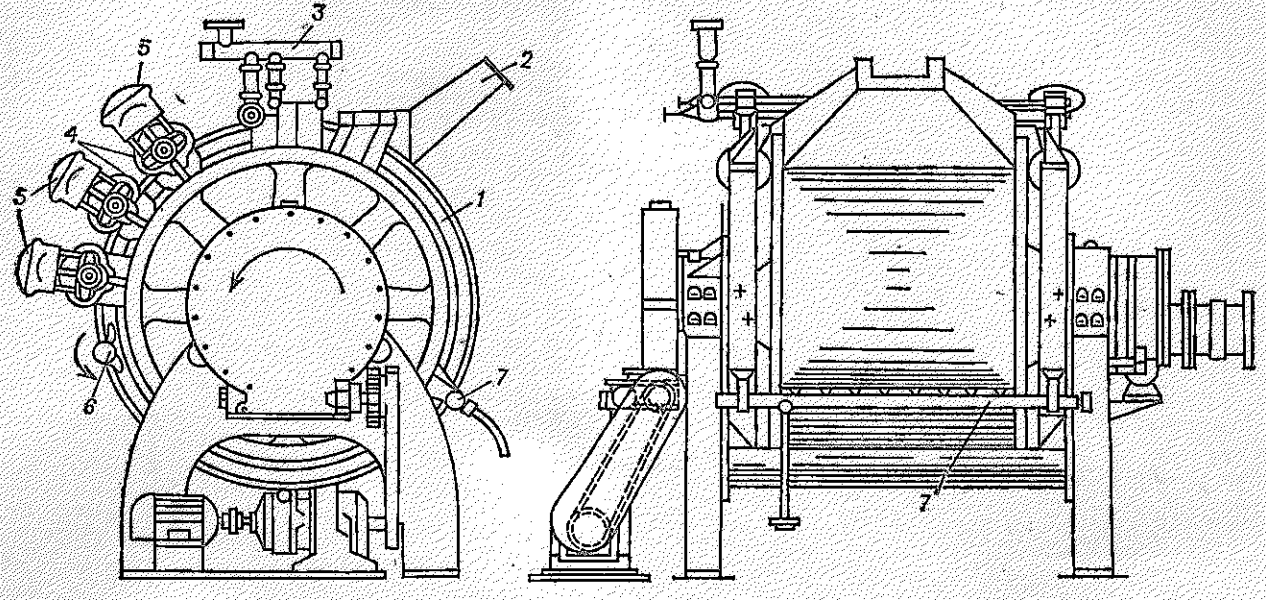


Рис. IV.46. Вакуум-фильтр с верхним питанием:
1—барабан; *2*—лоток; *3*—разбрызгиватель; *4*—прижимной валок; *5*—пневматическое устройство; *6*—разгрузочный валок; *7*—распределительное устройство.

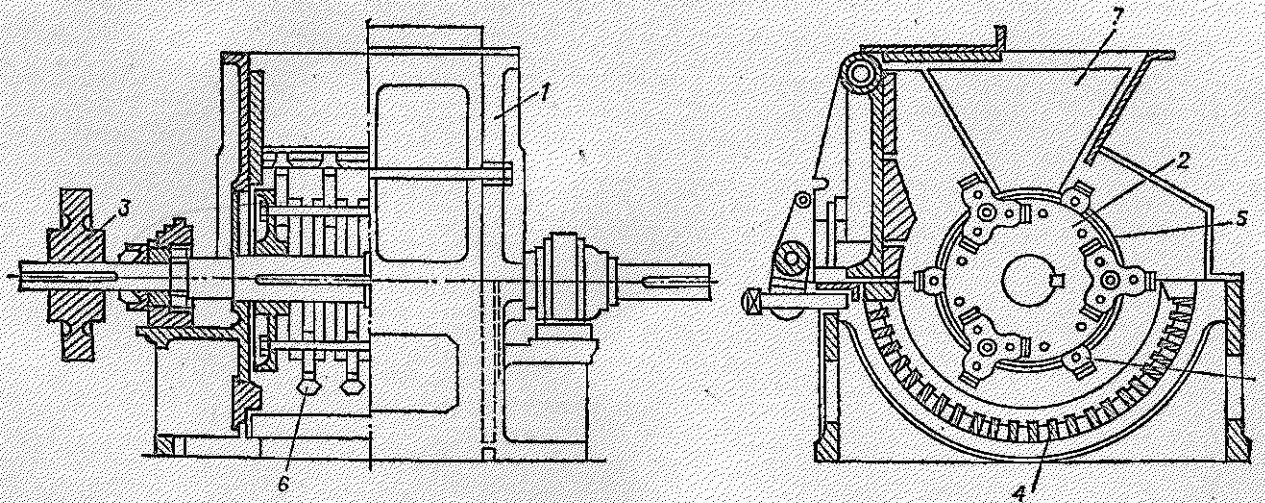


Рис. IV.47. Молотковая дробилка

1—корпус; *2*—ротор; *3*—привод; *4*—измельчающие брусья; *5*—диски; *6*—крошащие молотки; *7*—бункер для каучука.

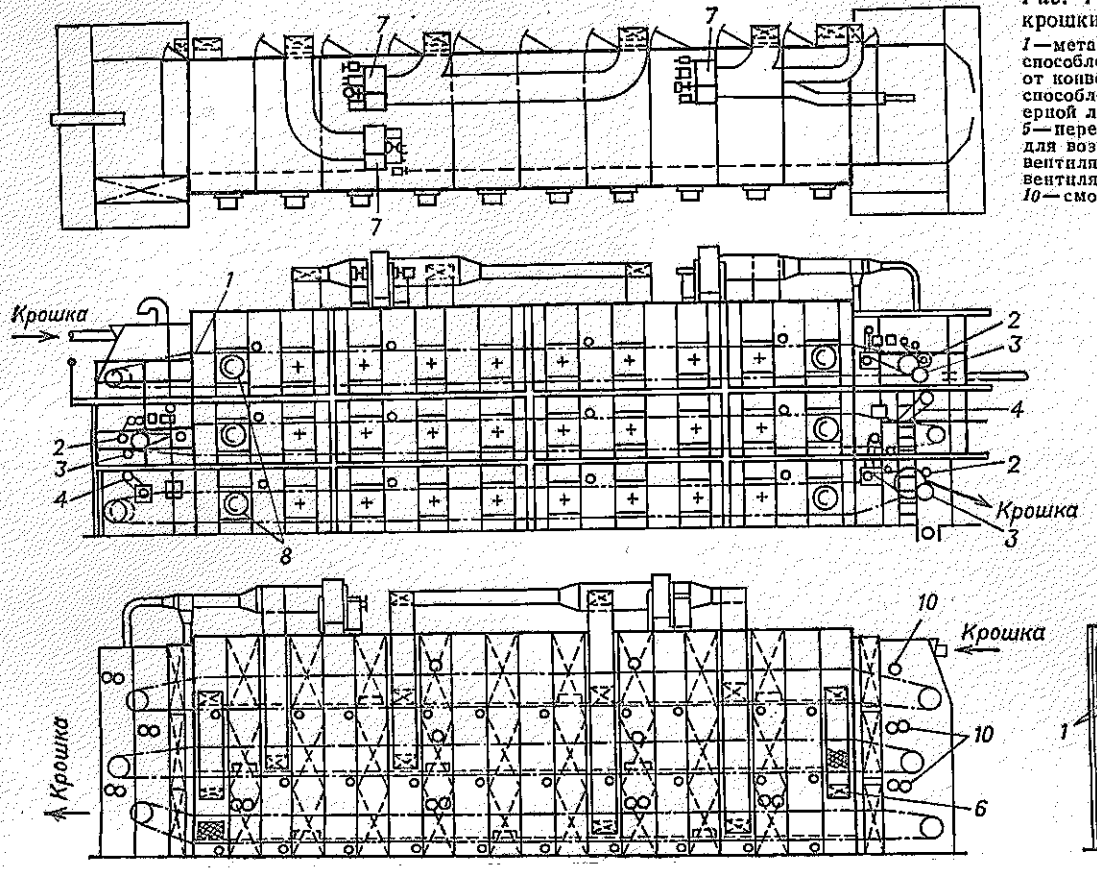


Рис. IV.48. Сушилка для крошки каучука:

1—металлическая сетка; *2*—приспособление для отрыва крошки от конвейерной ленты; *3*—приспособление для очистки конвейерной ленты; *4*—разрыхлитель; *5*—перегородка; *6*—отверстие для воздуха; *7*—центробежные вентиляторы; *8*—пропеллерные вентиляторы; *9*—калориферы; *10*—смотровые окна.

Верхняя и нижняя ленты движутся в одном направлении, а средняя — в противоположном. Крошка каучука посредством питателя распределяется ровным слоем по всей ширине верхнего конвейера, достигнув его конца, ссыпается на второй, а затем поступает на третий, после чего выходит из сушилки. В конце каждого конвейера установлены приспособления *2, 3* для отрывания слипшейся крошки от конвейерной ленты и для очистки последней. Кроме того, в начале второй и третьей конвейерных лент установлены приспособления *4* для разрыхления комков слипшейся крошки.

Сушка осуществляется горячим воздухом, который засасывается через боковые отверстия *6*, проходит через каждую зону вдоль конвейерных лент и тремя центробежными вентиляторами *7* выбрасывается в атмосферу. Вдоль каждого конвейера имеется по десять пропеллерных вентиляторов *8*, обеспечивающих циркуляцию воздуха через слой крошки, и калориферы *9*, установленные горизонтально над конвейерами. Перед выходом из сушилки крошка каучука охлаждается воздухом, засасывающимся из помещения.

Для наблюдения за правильной работой сушилки и процессом сушки имеются застекленные смотровые отверстия *10*.

В настоящее время широкое промышленное распространение получила сушка каучуков с использованием червячных агрегатов различных конструкций, которые применяются как для предварительного, так и для полного удаления влаги из каучука.

Особенно быстрое распространение червячных агрегатов на заводах СК связано с быстрым развитием производства стереорегулярных каучуков методом полимеризации в растворе и технологическими трудностями, возникающими при удалении влаги в воздушных сушилках обычного типа из неравномерной по величине частиц крошки каучука. Однако применение червячных агрегатов имеет существенные преимущества и в производстве эмульсионных каучуков.

Для предварительного отжима воды из каучука применяются одночервячные прессы Крупп (рис. IV.49), служащие одновременно и для гомогенизации каучука. Основная часть пресса — червячный вал (шнек) *2*, вращающийся в цилиндрической камере *3*, где и происходит удаление (отжим) воды. Корпус камеры имеет переменный диаметр с уменьшением к выходу и набирается из отдельных продольных пластин из нержавеющей стали с жестко фиксированными между собой зазорами для выхода отжимаемой воды. Шаг шнека переменный — бо́льший под загрузочным бункером и уменьшающийся в сторону движения каучука. Основной вал шнека полый, в него для охлаждения шнека подается вода. Влажная крошка каучука поступает в загрузочный бункер *1* и захватывается шнеком. По мере продвижения вдоль вала за счет уменьшения объема зоны между стенкой камеры и шнеком каучук подвергается все бо́льшему сжатию, благодаря чему происходит отжим воды из каучука. Через зазоры в цилиндре вода стекает в поддон (конус) *4*, а отжатый каучук проталкивается

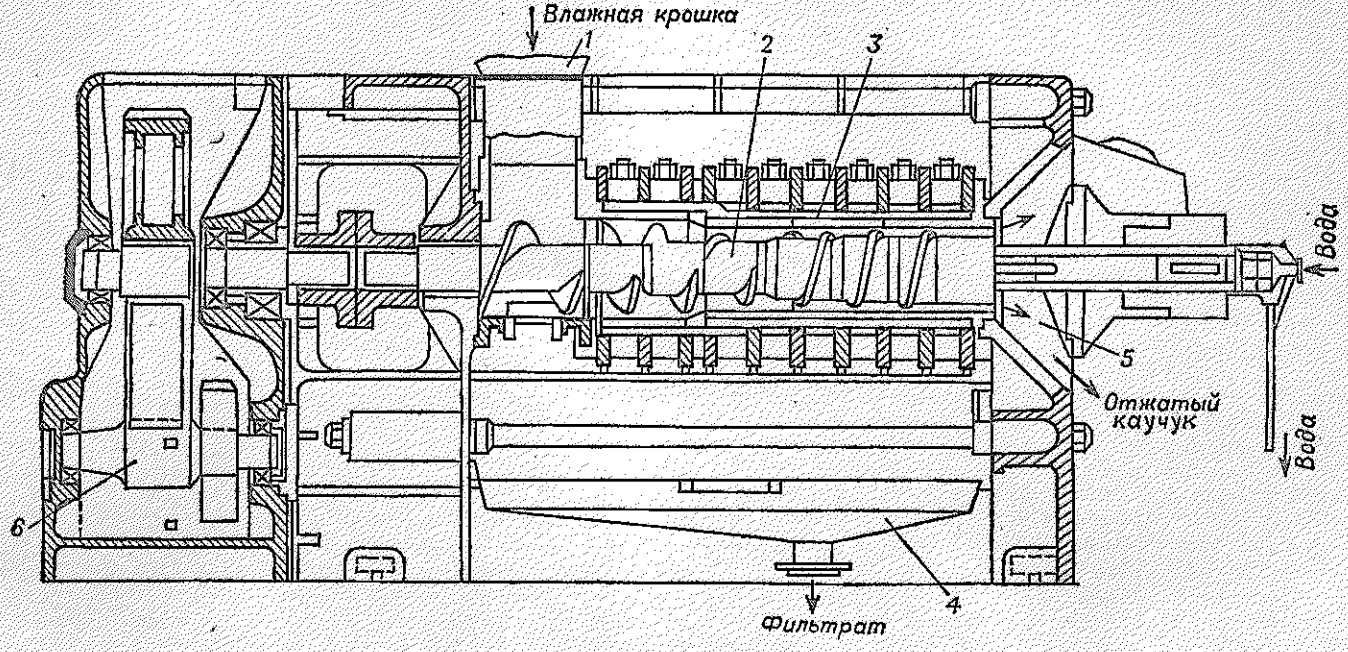


Рис. IV.49. Червячный пресс Крупп для предварительного отжима влаги:
1—загрузочный бункер; *2*—шнек; *3*—камера пресса; *4*—конус для стока фильтрата; *5*—головка для выхода отжатого каучука; *6*—редуктор.

через отверстия (фильеры) вращающегося сменного диска (головки) *5*. Хотя вследствие сильного сжатия и трения каучук нагревается в зависимости от вида и марки каучука до 120 °С, это почти не отражается на физико-механических свойствах каучука, так как время пребывания его в прессе очень мало.

Содержание воды в крошке каучука после прохождения через пресс снижается с 45—50 (после вибросита) до 10—15%. Далее крошка каучука поступает в воздушную сушилку, где содержание влаги уменьшается до нормы (не выше 0,5 масс.%).

Одночервячные отжимные прессы описанной конструкции, применяющиеся на отечественных заводах синтетического каучука, имеют следующие технические характеристики:

	Марка HVP	Марка СР 320-6
Производительность, кг/ч	1000—1700	2500—4000
Частота вращения вала, об/мин	24—36	45—68
Длина шнека, мм	4040	4700
Диаметр шнека, мм	1240	1100
Масса без мотора, кг	7880	11500
Мощность мотора, кВт	68—90	150—250
Общая длина, мм	4040	4700
Высота, мм	1855	2780

Благодаря предварительному отжиму воды из каучука на червячных прессах резко снижается нагрузка воздушных сушилок по влаге, что приводит к увеличению их производительности, сокращению расхода энергоресурсов (тепла, воздуха), уменьшению размеров производственных площадей цехов выделения и сушки каучуков и т. д.

Обработка каучуков на червячных прессах в комплекте с воздушными сушилками является технически целесообразным и экономически выгодным методом и находит широкое применение на заводах СК в СССР и за рубежом.

Для обработки каучуков на заводах СК применяются также червячные прессы более сложной и совершенной конструкции — агрегаты Андерсон.

Агрегат Андерсон (рис. IV.50) состоит из двух основных частей: экспеллера (от английского expel — выталкивать) — червячного пресса для предварительного обезвоживания крошки каучука — и экспандера (от английского expand — расширять) — червячного пресса для сушки каучука.

В целом линия экспеллер-экспандерного сушильного агрегата включает: вибросито для выделения крошки каучука из пульпы (поступающей с установки коагуляции — для эмульсионных каучуков — или из дегазатора — для каучуков, получаемых в растворе); загрузочный конвейер для подачи мокрой крошки каучука; обезвоживающий шнек-экспеллер; выгрузочный конвейер для предварительно обезвоженной крошки каучука; сушильный шнек-экспандер с резательным механизмом; разгрузочный конвейер для сухой крошки каучука; камеру разгрузочного конвейера; спиральный

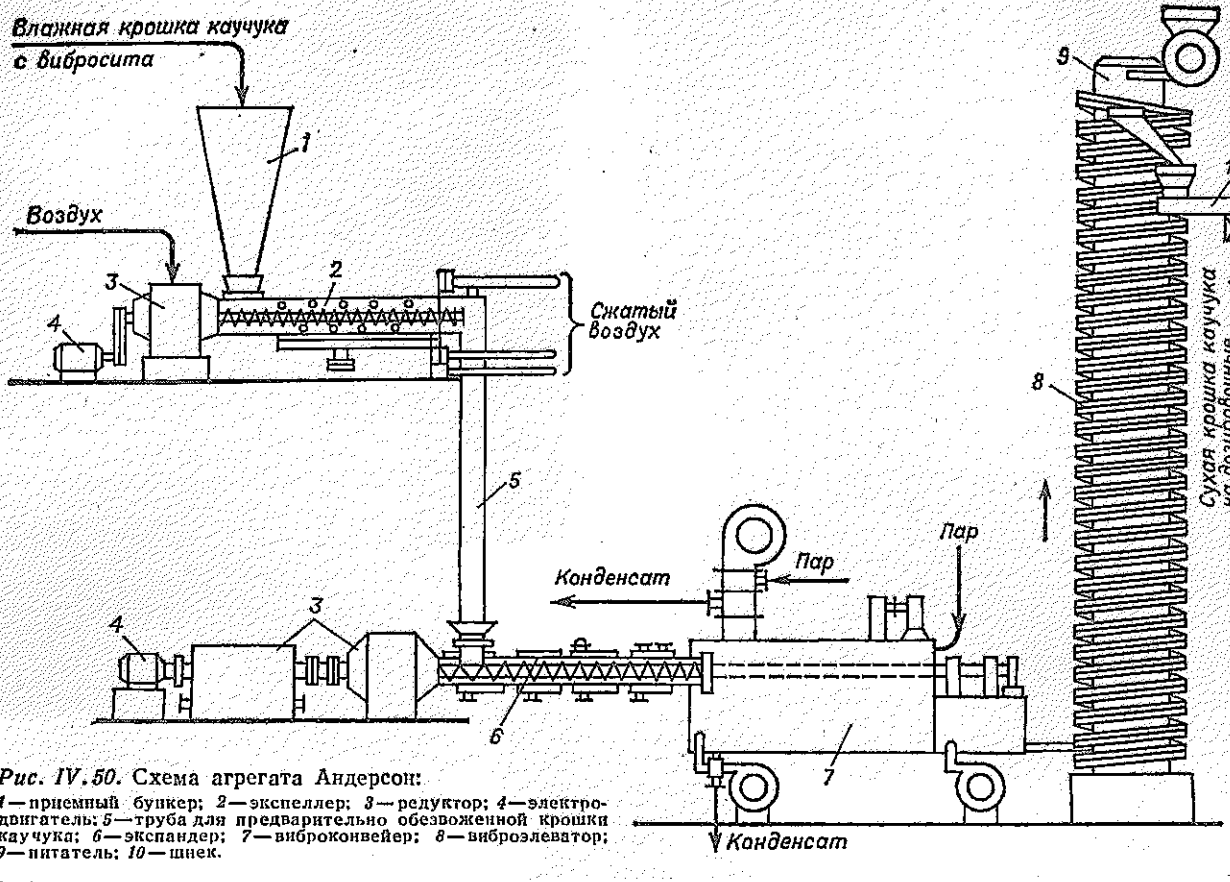


Рис. IV.50. Схема агрегата Андерсон:

1 — приемный бункер; *2* — экспеллер; *3* — редуктор; *4* — электродвигатель; *5* — труба для предварительно обезвоженной крошки каучука; *6* — экспандер; *7* — виброконвейер; *8* — виброэлеватор; *9* — питатель; *10* — шнек.

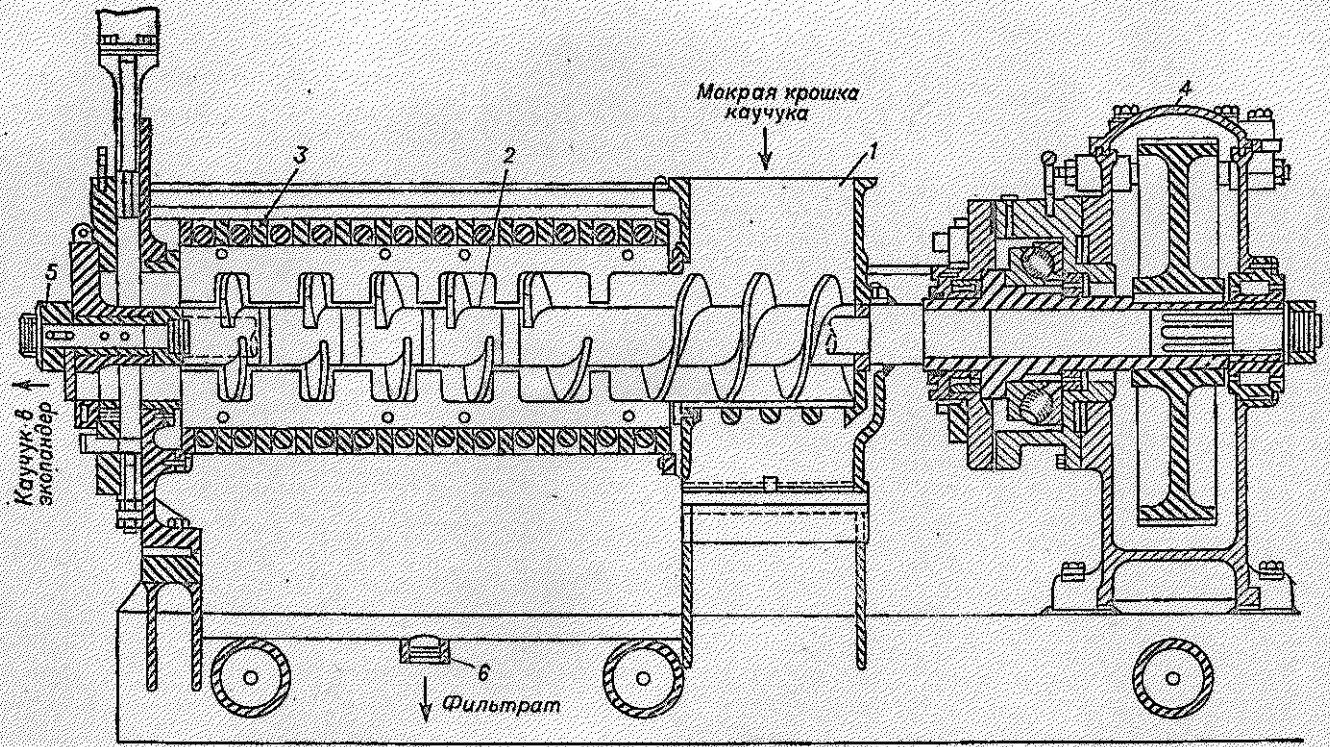


Рис. IV.51. Экспеллер для предварительного обезвоживания каучука:
1—питающий бункер; *2*—шнек; *3*—фильтрующий цилиндр; *4*—коробка передач; *5*—выпускное отверстие; *6*—отверстие для стока фильтрата.

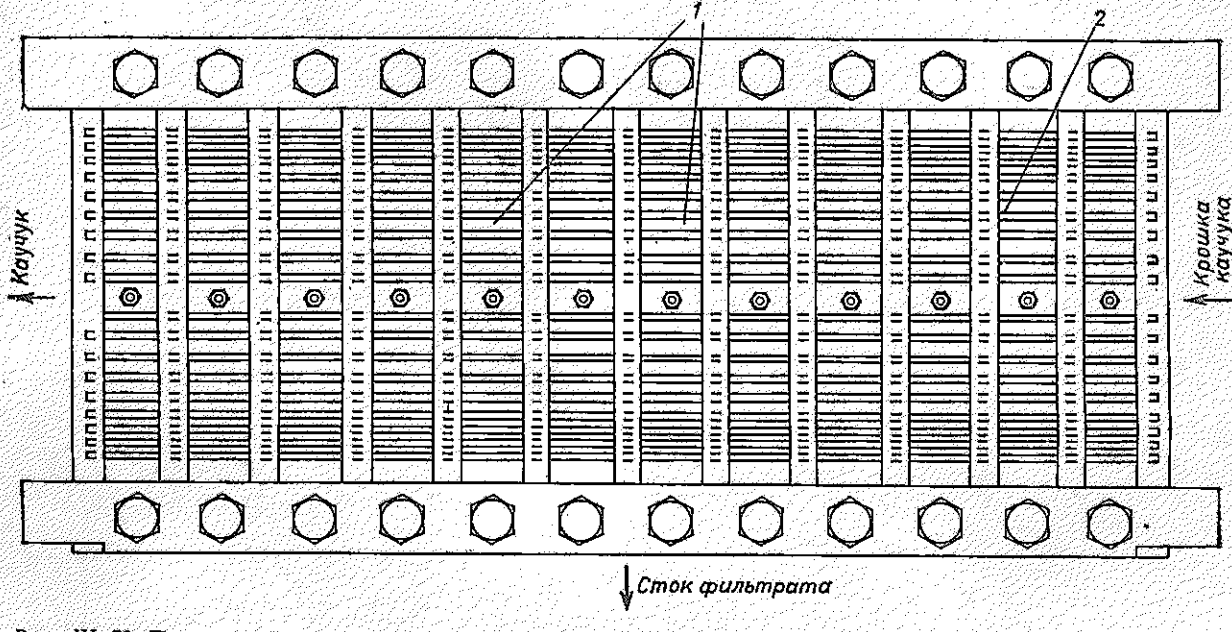


Рис. IV.52. Продольный разрез фильтрующего цилиндра экспеллера червячного пресса Андерсон:
1—пластины; *2*—щелевые отверстия.

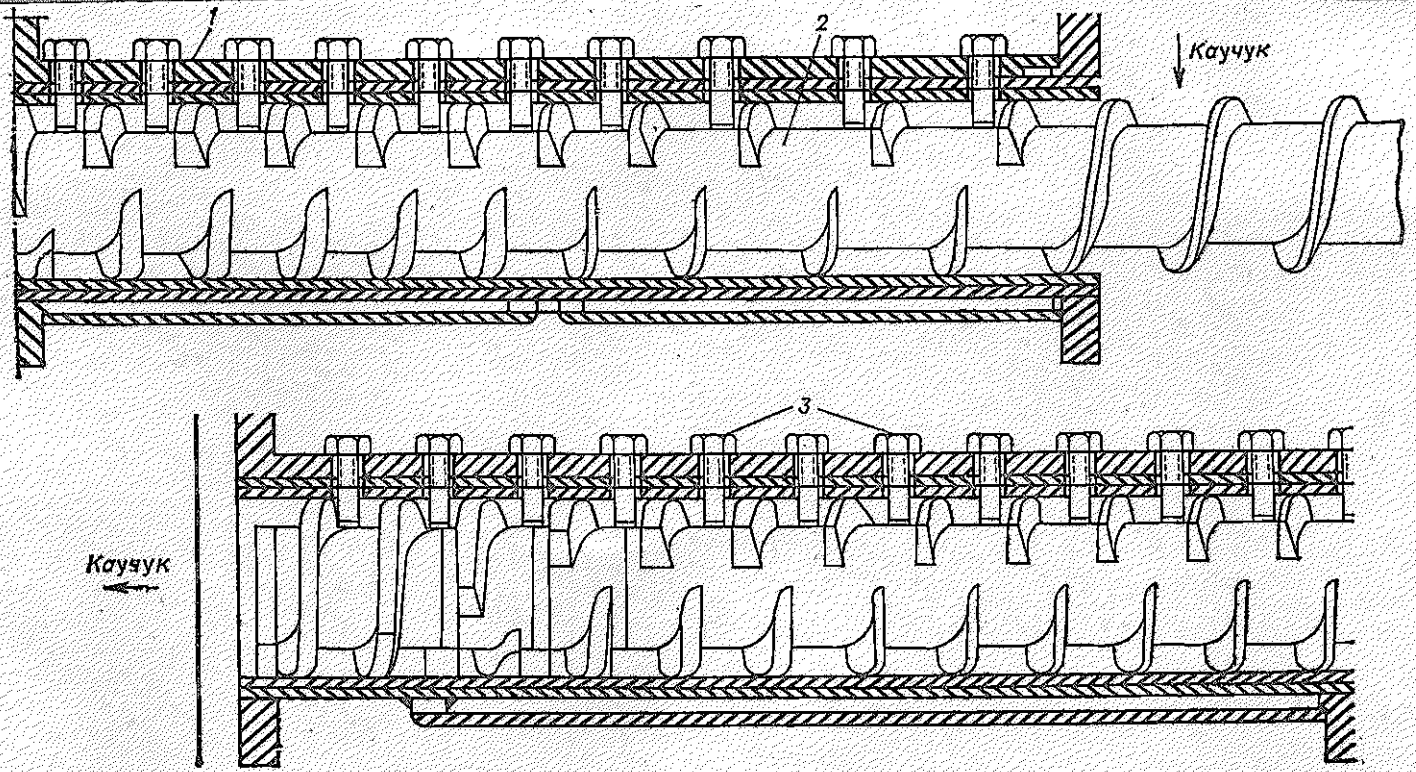


Рис. IV.53. Червячный вал экспандера (вторая ступень червячного пресса Андерсон):
1—цилиндр; *2*—червячный вал; *3*—винты для регулирования степени сжатия каучука.

подъемник; вибрирующий питатель весов; весы для крошки каучука; брикетировочный пресс для получения брикетов каучука.

Как и в червячном прессе Крупп, вода из крошки каучука отжимается давлением шнека *2*, вращающегося в корпусе — фильтрующем цилиндре *3* (рис. IV.51). Цилиндр (рис. IV.52) состоит из набора пластин *1*, образующих продольные щелевые отверстия *2* через которые выходит отжимаемая из каучука вода. Изменяя размер выпускного отверстия *5* (рис. IV.51) при заданной скорости подачи материала или изменяя скорость подачи каучука при постоянном размере отверстия, меняют силу давления на каучук, и следовательно, изменяется степень его обезвоживания.

Экспандер, червячный пресс для сушки каучука, отличается более сложной конструкцией, чем экспеллер. Основная часть экспандера — горизонтальный шнек (рис. IV.53) с переменным шагом. Шнек имеет разрывы для входа верхних винтов. Крошка каучука, предварительно обезвоженная в экспеллере и содержащая 5—10% воды, входит через бункер в экспандер — в правую часть шнека с большим шагом витка и, постепенно сжимаясь, проходит вдоль цилиндра (в отличие от экспеллера цилиндр сплошной — без отверстий). По мере все большего сжатия каучука при движении его вдоль цилиндра температура каучука повышается, достигая на выходе из пресса примерно 150 °С при значительном давлении. Несмотря на высокую температуру, влага из-за повышенного давления не может испариться и находится в массе каучука в перегретом состоянии. В момент выхода каучука из пресса через профилирующую головку резко уменьшается давление (дроссель-эффект), это приводит к мгновенному испарению воды и происходит быстрая и практически полная осушка всей массы гомогенизированного каучука.

Для регулирования степени сжатия каучука (и температуры) в экспандере служат большие верхние винты *3*, по мере введения которых в цилиндр давление увеличивается (и наоборот).

Таким образом, принцип работы экспандера отличается от обычных для червячных прессов: удаляемая влага не отжимается, а отводится путем испарения за счет использования эффекта дросселирования. Так как время пребывания каучука в экспандере невелико (в среднем $\sim$ 2 мин), заметного ухудшения его физико-механических свойств не происходит.

С целью уменьшения вредного влияния высокой температуры на свойства каучука (вследствие термической деструкции) выходящая из экспандера сухая горячая крошка каучука подается на виброконвейер *7* (см. рис. IV.50) в зону конденсирующегося пара. При этом, однако, смачивается только поверхность частиц каучука. При дальнейшем прохождении каучука через вертикальный вибрирующий спиральный подъемник — виброэлеватор *8* при обдувании горячим воздухом влага удаляется. Виброподъемник (рис. IV.54) состоит из спирального лотка *4*, укрепленного на несущей трубе *3*, которая подвешивается на амортизирующих пружинах *2* к неподвижному перекрытию *1*. На нижнем конце несущей трубы

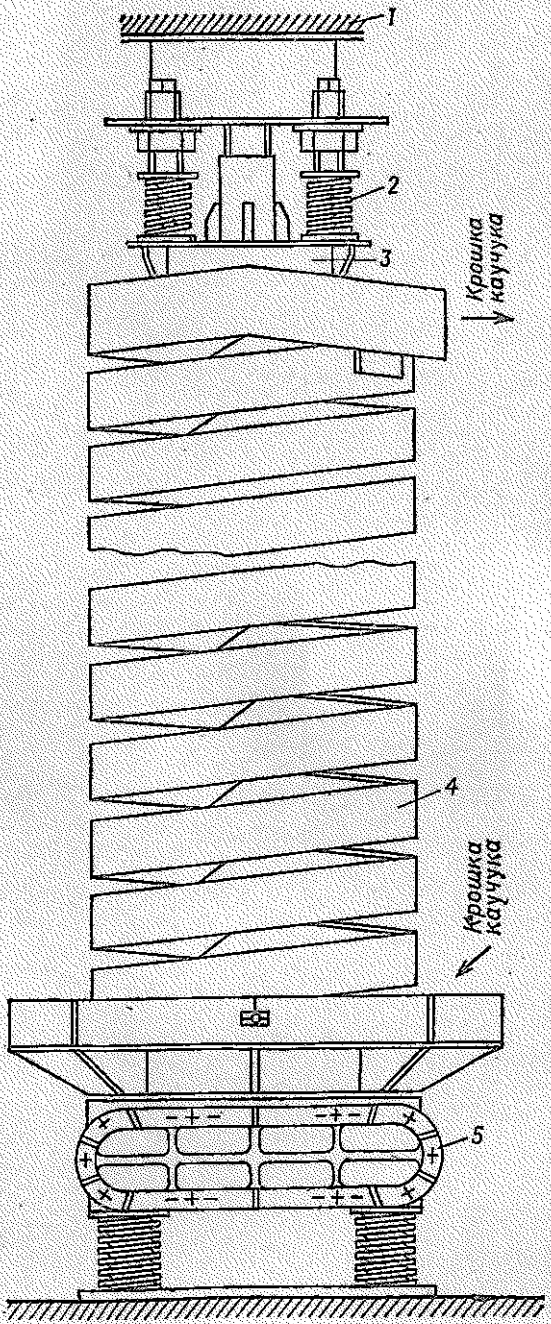


Рис. IV.54. Вертикальный виброподъемник:
1—неподвижное перекрытие; *2*—амортизирующие пружины; *3*—несущая труба; *4*—спиральный лоток; *5*—вибратор.

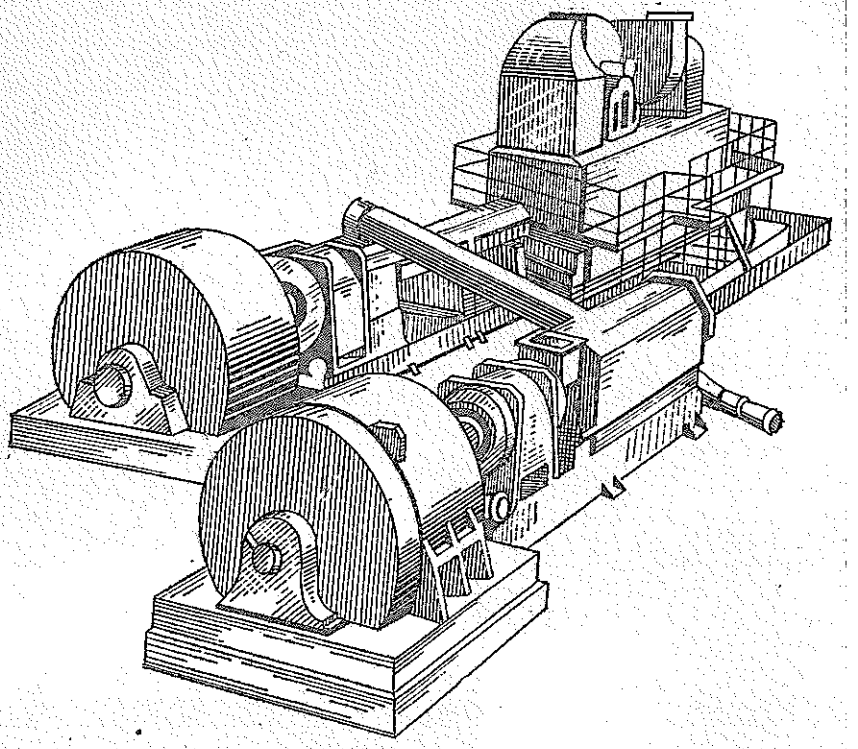


Рис. IV. 55. Комплектная автоматизированная линия ЛК.

установлен вибратор *5*, создающий колебания подъемника вдоль и вокруг вертикальной оси. Подъемник транспортирует каучук на площадку, на которой установлено оборудование для брикетирования каучука в брикеты массой по 30 кг.

Производительность агрегата Андерсон составляет 4 т/ч. Использование сушильных агрегатов Андерсон вместо громоздких воздушных сушилок удешевляет производство и обеспечивает стандартность и высокое товарное качество партий каучука.

Аналогичная комплектная автоматизированная линия для выделения, сушки, формовки и упаковки каучука (линия ЛК) производительностью до 8 т/ч выпускается отечественной промышленностью (рис. IV. 55). Она включает два вибросита, промывную емкость, отжимную и сушильную машину, виброконвейер, два виброподъемника, агрегат формовки и упаковки каучука. Техническая характеристика линии ЛК-8:

Производительность, т/ч	8
Содержание каучука в исходной пульпе, %	2
Удельная энергоемкость, кВт·ч/кг	0,2
Габариты, мм	35 000×9 000 4 000×10 400
Общая масса оборудования линии, кг	150 000

Обезвоживание каучуков, получаемых полимеризацией в растворе

В производстве стереорегулярных каучуков, получаемых олимеризацией в растворе, при принятом на заводах способе водой дегазации каучук выделяется в виде крошки в водной фазе. тделение каучука от воды (обезвоживание) проводится обычно две стадии и в значительной степени аналогично обезвоживанию мульсионных каучуков: 1) отделение и отжим, осуществляемые либо на барабанных вакуум-фильтрах, либо в червячных машинах;) сушка каучука в различных сушилках — конвейерных воздушых или в червячных. Перечисленное оборудование описано выше. Наиболее широко для обезвоживания каучуков в производстве рименяется червячное оборудование в сочетании с виброситом, иброконвейером и виброподъемником: агрегаты Андерсон и комлектные автоматизированные линии ЛК. Как указывалось ранее, собенное распространение на заводах СК червячных прессов свяано именно с развитием производства стереорегулярных каучуков, олучаемых методом полимеризации в растворе.

В производстве бутилкаучука отделение бутилкаучука от воды после окончательной отгонки мономеров и растворителя в вакуумтгонном аппарате) осуществляется на вибросите или на барабанном вакуум-фильтре, на котором проводится и промывка каучука орячей водой.

Для сушки бутилкаучука применяются одноходовые ленточные сушилки, а также туннельные. Сушильная камера туннельной ушилки (рис. IV.56) монтируется на железобетонных скатах под глом 7° к полу, вследствие чего высушенный каучук может ссыаться в бункеры для хранения, расположенные на уровне пола.

Сушка каучука осуществляется горячим воздухом на конейере *4*, представляющем собой наклонный транспортер со стальыми звеньями, валиками, цементированными роликами и вкладышами. Поперечные пластины конвейера сделаны из нержавеющей тали. Они соединены друг с другом шарнирами и укреплены рейами, расположенными по всей ширине конвейера. Поперечные ластины имеют продолговатые отверстия, через которые поступает воздух. Через эти отверстия частицы высушиваемого каучука, роме самых мелких, не проходят. Вдоль всего конвейера тянется ертикальная сетчатая перегородка.

Каучук в виде слипшихся губчатых комочков размером от 3 до 2 мм поступает узким потоком по течке *2* на конвейер сушилки, авномерно распределяясь по всей ширине ленты с помощью вращающегося шнека *3* (с правой и левой резьбой). Скорость вращения и высота шнека над лентой могут быть изменены во время аботы. Каучук перемещается по четырем зонам конвейера с регулируемой температурой и оборудованными вентиляторами. В первых двух зонах установлено по три вентилятора, а в двух других — по два. Высушивающий воздух просасывается вентиляторами через алориферы *12* и отверстия в пластинах конвейера, проходит слой

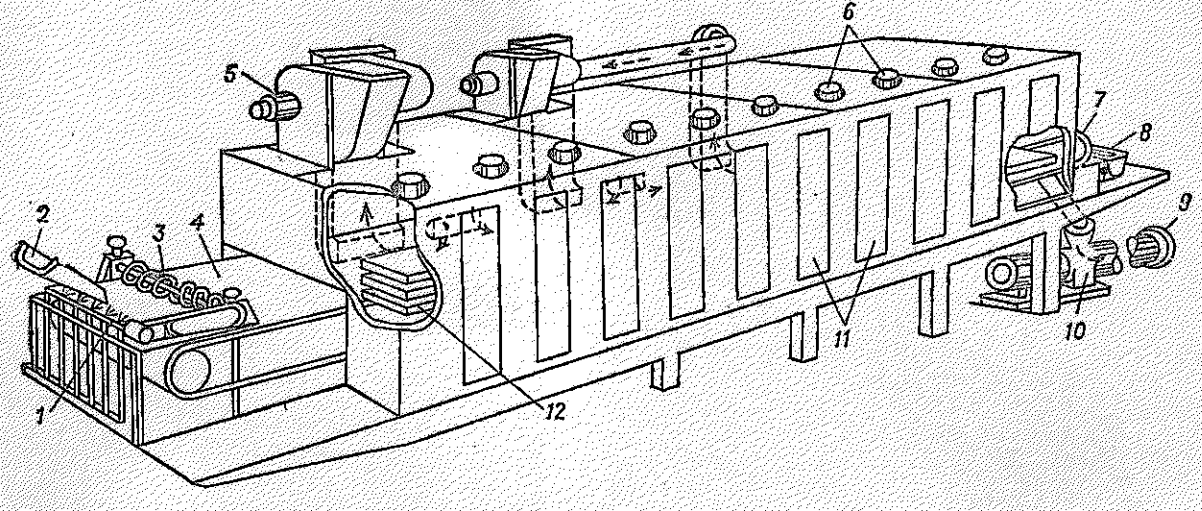


Рис. IV. 56. Туннельная сушилка для бутилкаучука:

1 — распылители силиконовой смазки; *2* — течка для каучука; *3* — шнек; *4* — перфорированный конвейер из нержавеющей стали; *5* — мотор вытяжного вентилятора; *6* — мотор вентилятора; *7* — выводной конец конвейера; *8* — разгрузочный шнек; *9* — головка выдавливателя (червячного пресса); *10* — выдавливатель; *11* — дверц; *12* — калорифер.

стиц каучука и снова возвращается для подогрева в калориферы. лажненный воздух в регулируемых количествах отсасывается тяжной системой в трех точках по длине сушилки. Высушенный учук удаляется с выводного конца *7* конвейера разгрузочным неком *8*, у которого одна половина витков направлена вправо, а угая — влево, собирается к центру и через выдавливатель *10* на-авляется для хранения.

При сушке бутилкаучук может прилипать к металлическим по-рхностям пластин конвейера. Для предотвращения этого на риемном конце сушилки устанавливаются распылители *1* для идкой силиконовой смазки, которой опрыскиваются также с обеих горон пластины конвейера.

Предусмотрен свободный доступ обслуживающего персонала различным частям установки, для чего по всей длине сушильной амеры установлено 20 дверей, по 10 с каждой стороны. Между вумя направлениями хода конвейера — верхней и нижней лентой — становлен гладкий настил, с которого можно легко сметать все мел-ие частицы каучука, просыпавшиеся через отверстия в пластинах.

В последнее время в производстве бутилкаучука успешно при-еняются также агрегаты Андерсон и линии ЛК.

АППАРАТУРА ДЛЯ ОБРАБОТКИ КАУЧУКА

Для придания полимеру вида и свойств товарного продукта его подвергают окончательной обработке на специальном оборудовании. Так, эмульсионный каучук, выделяемый на лентоотливочных машинах, пропудривают тальком на специальной машине, свертывают в рулоны, автоматически взвешивают и упаковывают; натрий-бутадиеновый каучук при одновременной окончательной дегазации гомогенизируется в вакуум-смесителе с последующим рафинированием на вальцах, затем его упаковывают в мешки.

Не останавливаясь на рассмотрении оборудования, предназначенного для чисто механической обработки каучука (пудровочные машины, автоматические весы и т. п.), следует ознакомиться с некоторыми аппаратами, представляющими интерес для технолога.

Месительная машина. Месительная машина (рис. IV. 57) предназначена для гомогенизации и окончательной дегазации полиизобутилена. Она состоит из литого корпуса *2*, имеющего специальные каналы *3* для обогрева водяным паром, и двух шнеков *4* (один из них с правым, другой с левым заходом винта), которые располагаются рядом внутри корпуса так, что витки одного шнека находятся между витками другого и вращаются навстречу один другому.

Сверху в корпусе имеются два отверстия: одно для загрузки полимера, другое (меньшее) — для выгрузки. Полимер через загрузочное отверстие попадает на шнеки и, подвергаясь интенсивному перемешиванию, продвигается ими к разгрузочному отверстию. Выделившиеся из полимера при повышенной температуре легколетучие уходят из аппарата через загрузочное отверстие.

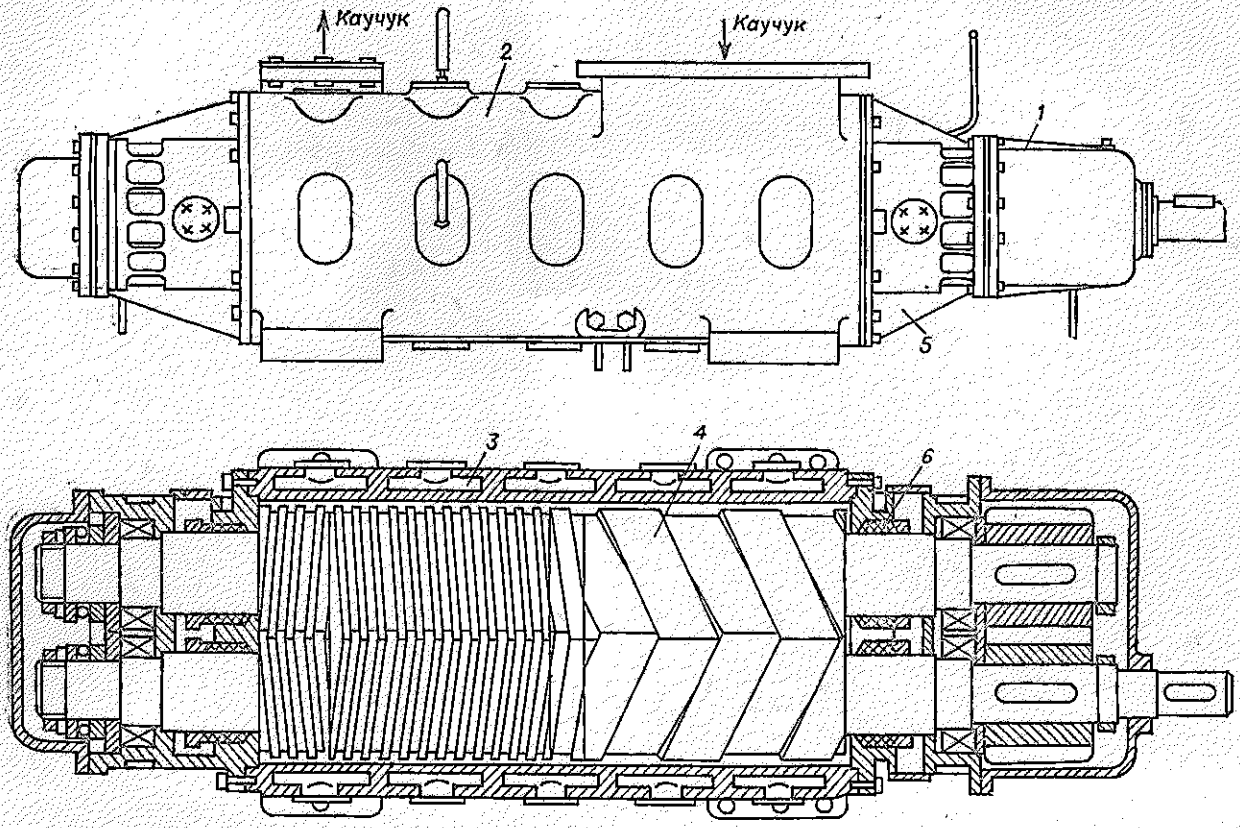


Рис. IV.57. Месительная машина (мастикатор) для полиизобутилена:
1—головка привода; *2*—корпус; *3*—полости для

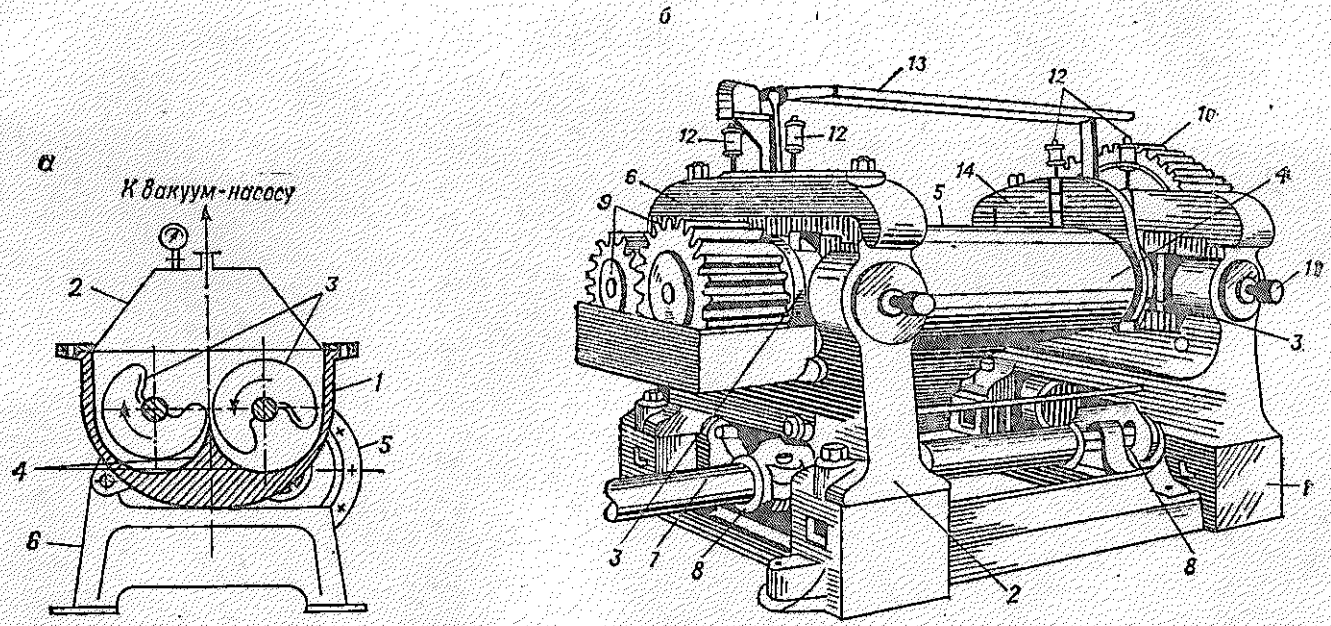


Рис. IV.58. Вакуум-смеситель (*а*) и рафинировочные вальцы (*б*):

а: *1* — корыто; *2* — крышка; *3* — лопасти; *4* — полуцилиндрические углубления; *5* — привод; *6* — станина;
б: *1* — фундаментная плита; *2* — станина вальцев; *3* — подшипники переднего валка; *4* — передний валок; *5* — задний валок; *6* — поперечина станины вальцев; *7* — трансмиссионный вал; *8* — подшипники трансмиссионного вала; *9* — малая приводная шестерня, насаженная на трансмиссионный вал; *10* — большая приводная шестерня, насаженная на шейку заднего валка; *11* — регулировочные винты; *12* — масленки; *13* — тяги аварийноговыключателя; *14* — ограничительные стрелки.

Месительная машина имеет следующие основные размер длина 3600 мм, ширина 1250 мм, высота 1030 мм, диаметр шнек 435 мм, загрузочное отверстие 710 × 850 мм, отверстие для в грузки 300 × 110 мм.

Вакуум-смеситель и рафинировочные вальцы. Вакуум-смесите (рис. IV. 58, *а*) предназначен для окончательной дегазации, а та же гомогенизации натрий-бутадиенового каучука. С помощью ф гурных лопастей *3*, вращающихся навстречу друг другу, каучу подвергается непрерывному перемешиванию и растиранию пр вакууме (630—650 мм рт. ст.). Для обеспечения более быстрого полного удаления газа из полимера аппарат обогревают паром ил горячей водой через рубашку (на рис. IV. 58, *а* не показана).

Рафинировочные вальцы (рис. IV. 58, *б*), называемые такж рифайнер-вальцами, предназначены для удаления встречающихс в каучуке включений жесткого полимера и других примесей. Валь цы представляют собой два стальных валка разного диаметра, вра щающихся с различной окружной скоростью.

При работе рафинировочных вальцев между валками при и вращении возникает фрикция (трение), которая создается в ре зультате неодинаковой частоты вращения и способствует лучшем перемешиванию каучука. Частицы каучука как бы растираются между валками.

Валки *2* и *3* укреплены на станине *1* и сближены настолько, что выходящая лента каучука имеет толщину ~0,1 мм. На перед нем валке *2* укреплен нож для непрерывной подрезки и снятия тон кой ленты каучука. Форма валков не строго цилиндрическая: посре дине они немного утолщены (имеют «бомбировку»). Поэтому при вращении мелкие жесткие включения отделяются от основной массы и передвигаются к краям валков, что улучшает очистку каучука. Боковые кромки, в которых собираются твердые включе ния, срезаются с валков отдельно.

АППАРАТУРА ДЛЯ АГЛОМЕРАЦИИ И КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ ЛАТЕКСОВ

Агломерация

При получении высококонцентрированных латексов про цессу концентрирования предшествует процесс агломерации ча стиц, заключающийся в укрупнении частиц каучука в латексе и обеспечивающий текучесть латекса при высоких концентрациях (60% и выше).

Наибольшее распространение в промышленности получил ме тод агломерации частиц замораживанием — оттаиванием. Преиму щество этого метода в исключении необходимости введения в ла текс дополнительных ингредиентов и легкости регулирования.

На рис. IV. 59 приведена конструкция вымораживающег агломерационного аппарата *, применяемого в отечественной

* *Иванов И. П., Тихомиров Г. С., Ушаков В. Г. и др.* Хим. и нефт. машино строение, 1971, № 6, с. 2—3.

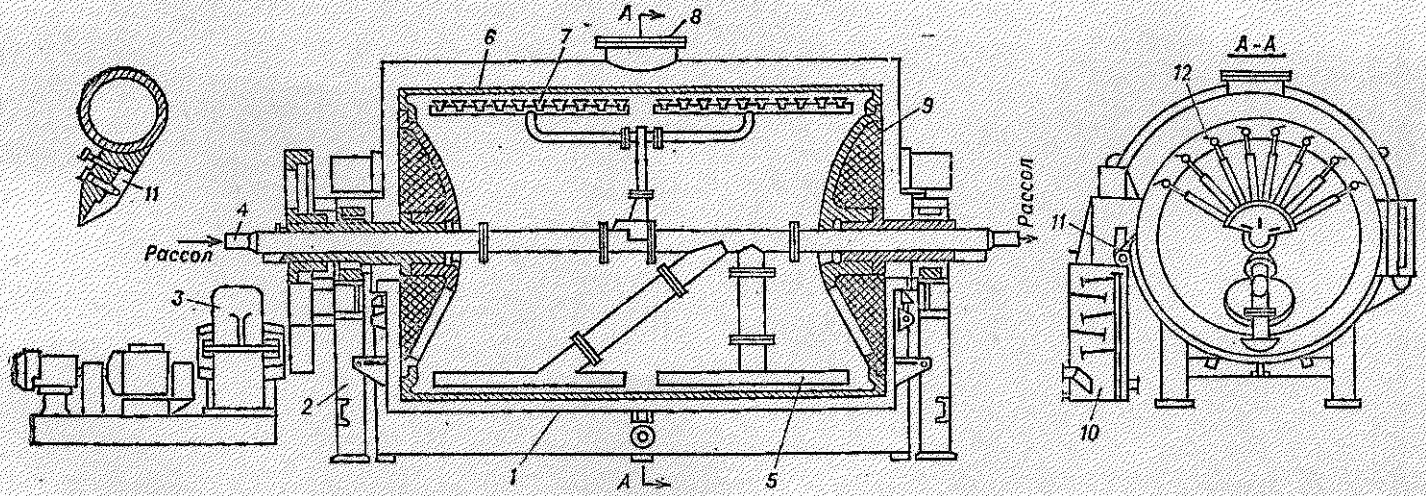


Рис. IV.59. Вымораживающий барабан:
1 — поддон; *2* — рама; *3* — привод; *4* — дистрибутор; *5* — желоб для сбора и отвода хладоагента; *6* — барабан; *7* — разбрызгивающие устройства; *8* — люк; *9* — крышка; *10* — камера оттаивания; *11* — нож; *12* — форсунки.

промышленности. Аппарат состоит из полого цилиндрического барабана *6* с гладкой замораживающей поверхностью. Барабан изнутри охлаждается рассолом, подаваемым в разбрызгивающие устройства *7*. Подлежащий агломерации латекс поступает в поддон *1*. Уровень погружения барабана в латекс составляет 0,2—0,25 его диаметра. По мере вращения барабана на его поверхности образуется намерзшая латексная пленка, которая далее срезается в виде стружки с помощью ножа и падает в камеру оттаивания *10*. Оттаивание идет при 70 °С и очень слабом перемешивании. Рекомендуемая частота вращения барабана 0,5—2,3 об/мин.

Для повышения производительности агломерационного аппарата рекомендован дисковый ротор, отличающийся от ротора в виде барабана в описанной выше конструкции значительно большей замораживающей поверхностью.

Расчет производительности агломерационного аппарата *

Агрегат с барабанным ротором. Процесс замораживания латекса на поверхности барабана можно разделить на две составляющие: намораживание льда на поверхности барабана, погруженной в слой латекса, и замораживание вынесенного жидкого латекса. Для расчета первой составляющей рекомендовано следующее уравнение

$$h_1 = \sqrt{\left(\lambda \sum R\right)^2 + \frac{2\lambda (t_{зам} - t_{хл})\,\tau}{l\rho}} - \lambda \sum R \qquad \text{(IV. 13)}$$

полученное решением упрощенного дифференциального уравнения Фурье:

$$dQ = l\rho F\, dh = KF (t_{зам} - t_{хл})\, d\tau \qquad \text{(IV. 14)}$$

где h_1 — толщина намерзшего слоя льда, м; ρ и λ — соответственно плотность (в кг/м³) и коэффициент теплопроводности [Вт/(м·°С)] латексного льда; l — теплота замерзания, Дж/кг; $t_{зам}$, $t_{хл}$ — соответственно температура замерзания латекса и средняя температура хладоагента, °С; τ — время замораживания, с; $\sum R$ — сумма термических сопротивлений барабана, м²·°С/Вт; в уравнении Фурье Q — количество тепла, Дж; F — площадь намораживания, м²; K — коэффициент теплопередачи, Вт/(м²·°С); $K = 1/(\sum R + h/\lambda)$. По практическим данным $\sum R$ составляет не более $1{,}3 \cdot 10^{-3}$ м²·°С/Вт.

Количество вынесенного жидкого латекса можно рассчитать по уравнениям, выведенным по аналогии с уравнением выноса жидкой пленки на плоской поверхности (Дерягин — Левич): для $H/r_б < 0{,}5$ (H — глубина погружения барабана, $r_б$ — его радиус)

$$V_2 = L \frac{v_0}{3} \sqrt{\frac{2v_0\nu}{g}} \qquad \text{(IV. 15)}$$

---

* *Кузнецов В. Л., Тихомиров Г. С., Чечик О. С.* Промышленность СК. М., ЦНИИТЭнефтехим, 1972, № 10, с. 16.

и для $H/r_б > 0{,}5$

$$V_2 = f\left(\frac{\mu v_0}{\sigma}\right) L \sqrt{\frac{v_0^3 \nu}{g \sin \alpha}} \qquad \text{(IV. 16)}$$

где V_2 — объемный расход выносимой барабаном жидкости (латекса); L — длина барабана; v_0 — окружная скорость его вращения; μ, ν, σ — динамический и кинематический коэффициенты вязкости и поверхностное натяжение жидкости; g — ускорение свободного падения; α — угол наклона плоскости, касательной к барабану в точке выхода его из жидкости, к зеркалу жидкости. Значение функции $f(\mu v_0/\sigma)$ рекомендуется принять по Левичу.

По объему вынесенной жидкости определяется толщина пленки h_2. Общая производительность замораживающего барабана G может быть определена из уравнения:

$$G = \rho \pi D n L (h_1 + h_2) \qquad \text{(IV. 17)}$$

где D — диаметр барабана, n — частота его вращения, об/мин.

Дисковый агломерационный агрегат. Производительность агрегата с дисковым ротором также складывается из двух составляющих: количества латекса, вынесенного и замороженного торцами дисков $G_{в.д}$ и цилиндрической поверхностью ротора $G_{в.ц}$, а также латекса, намороженного за время прохождения поверхности ротора через слой латекса на торцах дисков $G_{н.д}$ и цилиндрической части ротора $G_{н.ц}$.

Для расчета $G_{в.д}$ предложено уравнение

$$G_{в.д} = 0{,}93 \frac{3}{8} \frac{\mu^{2/3} \left(\frac{2\pi n}{60}\right)^{1/3}}{\sigma^{1/6} (\rho g)^{1/2}} \left[r_б^{8/3} - (r_б - H)^{8/3}\right] \qquad \text{(IV. 18)}$$

полученное на основе предложенного Левичем уравнения для извлечения жидкости вертикальной поверхностью, движущейся вверх.

Величину $G_{в.ц}$ можно определить на основе уравнения (IV. 15) и величину $G_{н.ц}$ на основе уравнения (IV. 13). Для расчета величины $G_{н.д}$ рекомендуется уравнение:

$$G_{н.д} = 4N \frac{\Delta t}{l} \int_{r_б - H}^{r_б} \frac{r \arccos \frac{r_б - H}{r}}{\sqrt{\left(\sum R\right)^2 + \frac{\Delta t \arccos \frac{r_б - H}{r}}{30 \pi n l \rho \lambda}} + \sum R} dr \qquad \text{(IV. 19)}$$

где N — число дисков; r — переменный радиус.

Интеграл в уравнении (IV. 19) не приводится к табличному.

Сумма термических сопротивлений ΣR для дискового агломерационного агрегата примерно в два раза выше, чем для барабанного ($\sim 2{,}6 \cdot 10^{-3}$ м^2·°С/Вт).

Концентрирование

Наибольшее распространение получило термическое концентрирование, заключающееся в упаривании латекса либо в токе воздуха, либо под вакуумом.

В первом случае над поверхностью нагретого латекса в аппаратах различной конструкции пропускается воздух, уносящий пары воды и оставшиеся в латексе мономеры. При упаривании под вакуумом может быть осуществлена регенерация мономеров.

Простейший аппарат, применяемый для концентрирования латекса в токе воздуха, изображен на рис. IV. 60. Аппарат после загрузки примерно на $^1/_3$ объема приводят во вращение и в рубашку подают воду для нагревания латекса до температуры концентрирования. Через штуцер *2* в него поступает горячий воздух. Процесс заканчивается при достижении необходимой концентрации сухого вещества в латексе.

Для предотвращения образования пленки на цилиндрических стенках концентратора внутрь барабана параллельно его оси помещают свободно вращающийся тяжелый цилиндр, который препятствует отложению коагулюма, а также способствует перемешиванию и выравниванию концентрации латекса в объеме аппарата.

Описанный концентратор является наиболее универсальным. В нем можно концентрировать любые латексы, например изоляционный СКС-50И ,концентрирование которого в системах, работающих под вакуумом, может, в связи с наличием легко разлагающегося аммиачного мыла, встретить затруднение. Недостаток рассматриваемого концентратора — малая производительность.

При термическом концентрировании под вакуумом применяются установки с колонным вакуумом-аппаратом и выносным теплообменником (рис. IV. 61). Латекс, подлежащий концентрированию, циркулирует между теплообменником *4* и полой отгонной колонной *1* с помощью насоса *2* специальной конструкции. Насос и теплообменник расположены значительно ниже колонны, за счет чего давление в них выше, чем рабочее давление в колонне. В теплообменнике латекс нагревается выше температуры кипения под вакуумом, вследствие этого часть воды при поступлении его в колонну испаряется. Остаточное давление в колонне 50 мм рт. ст., температура 39 °С. Процесс может быть как периодическим, так и непрерывным.

Во избежание загрязнения коагулюмом поверхностей необходимо создать в теплообменнике турбулентный режим. Трубчатые теплообменники малоприемлемы из-за трудности их чистки и сравнительно высокого перепада давления при турбулентном режиме движения латекса. Находят применение пластинчатые теплообменники, подобные используемым в молочной и пищевой промышленности, в которых турбулентность достигается путем принудительного пропускания жидкости по извилистому пути.

Пластинчатый теплообменник состоит из ряда плит — рабочих и холостых, размещенных попарно. Направление потока все время

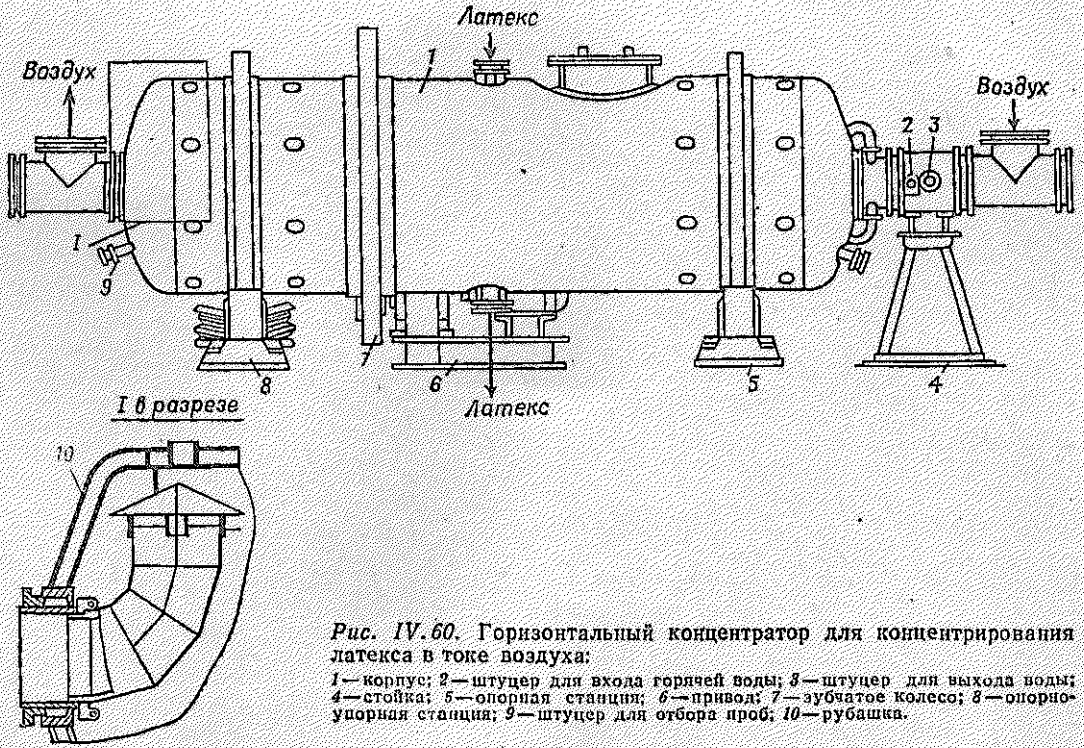


Рис. IV.60. Горизонтальный концентратор для концентрирования латекса в токе воздуха:

1—корпус; *2*—штуцер для входа горячей воды; *3*—штуцер для выхода воды; *4*—стойка; *5*—опорная станция; *6*—привод; *7*—зубчатое колесо; *8*—опорно-упорная станция; *9*—штуцер для отбора проб; *10*—рубашка.

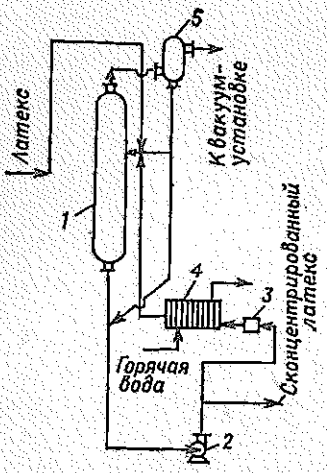


Рис. IV.61. Схема установки для концентрирования латекса в колонном вакуум-аппарате с выносным теплообменником: *1*—колонна; *2*—насос; *3*—фильтр; *4*—выносной теплообменник; *5*—каплеотбойник.

меняется под углом 180°. Соответствующим размещением холостых плит можно широко варьировать число «ходов» продукта и греющей среды. Поверхность плит электрополирована, поэтому она очень медленно загрязняется и легко очищается (протирается тряпкой). Коэффициент теплопередачи при этом может доходить до 1700 Вт/(м²·°С).

Для непрерывного концентрирования латекса под вакуумом применяется также турбулентно-пленочный концентратор (рис. IV.62). Он представляет собой вертикальный аппарат, снабженный ротором *3* — монолитной четырехлопастной мешалкой, вращающейся с частотой 800 об/мин. Корпус разделяется на две секции: испарительную *1* (с полированной внутренней поверхностью) и пеноотбойную *2*. Первая снабжена двумя рубашками *6*, в которые подается пар. Корпус ее имеет слегка коническую форму с меньшим диаметром нижней части. Зазор между лопастями мешалки и корпусом: вверху 3 мм, внизу 1 мм. Испарительная секция заканчивается коническим днищем *4*, служащим предварительным сборником концентрата. Корпус пеноотбойной секции снабжен шестью радиально расположенными ребрами *5* и крышкой, в которую вмонтирован верхний подшипниковый узел вала ротора. Для предотвращения вибрации мешалки в нижней части испарителя имеется подшипник. С помощью эжекционной установки в аппарате поддерживается вакуум — остаточное давление 50—75 мм рт. ст.

Подлежащий концентрированию латекс поступает в верхнюю часть испарительной секции, равномерно распределяется кольцом *7* по сечению и под действием мешалки и силы тяжести перемещается в виде пленки по поверхности испарительной секции сверху вниз. Вследствие нагревания от стенок аппарата и вакуума турбулентно движущаяся пленка подвергается интенсивному упариванию. Выделяющиеся пары вместе с пеной и захваченными мельчайшими капельками поднимаются в пеноотбойную секцию, где происходит разрушение пены. Латекс стекает вниз, в испарительную секцию, а пары выходят из аппарата сверху.

Описанный аппарат отличается компактностью, малым временем пребывания латекса в зоне нагрева, высоким коэффициентом теплопередачи [1500 Вт/(м·°С)], но требует исключительно тонкого регулирования процесса; практически в среднем на 1 кг пара, израсходованного в паровых рубашках, испаряется 0,93 кг воды.

Расчет процесса концентрирования упариванием в токе воздуха

Для расчета процесса концентрирования латексов упариванием в токе воздуха периодическим и непрерывным путем рекомендовано уравнение *:

$$Nu' = 0{,}830\,Re^{0{,}5} \qquad (IV.20)$$

где Nu' — диффузионный критерий Нуссельта

$$Nu' = \frac{Kd_{экв}}{D}; \quad Re = \frac{\omega d_{экв}\rho}{\mu}$$

где K — коэффициент массопередачи, м/с (рассчитывается для периодического и непрерывного процесса); $d_{экв}$ — эквивалентный диаметр свободного сечения концентратора, не занятого латексом, м; D — коэффициент диффузии водяного пара в воздухе при температуре T и давлении процесса p, м²/с; ω — линейная скорость воздуха в концентраторе, м/с; ρ — плотность исходного воздуха, кг/м³; μ — вязкость исходного воздуха, Н·с/м².

$$D = D_0 \frac{p_0}{p}\left(\frac{T}{T_0}\right)^{3/2}$$

где D_0 — коэффициент диффузии водяного пара в воздухе; при $p_0 = 760$ мм рт. ст. и $t_0 = 0\,^{\circ}C$ $D_0 = 0{,}192 \cdot 10^{-4}$ м²/с.

$$K_{период} = \frac{G}{F\,\Delta c\,\tau};$$

$$K_{непр} = \frac{G_c}{F\,\Delta c}$$

где G — количество испаряющейся воды в периодическом процессе за время τ (в с), кг; G_c — количество испаряющейся воды в непрерывном процессе, кг/с; F — поверхность испарения, м²; Δc — средняя движущая сила процесса, определяемая как среднее арифметическое движу-

* *Лебедева Н. Н., Еркова Л. Н., Смирнов Н. И., Фермор Н. А.* ЖПХ, 1961, т. 34, вып. 3, с. 319.

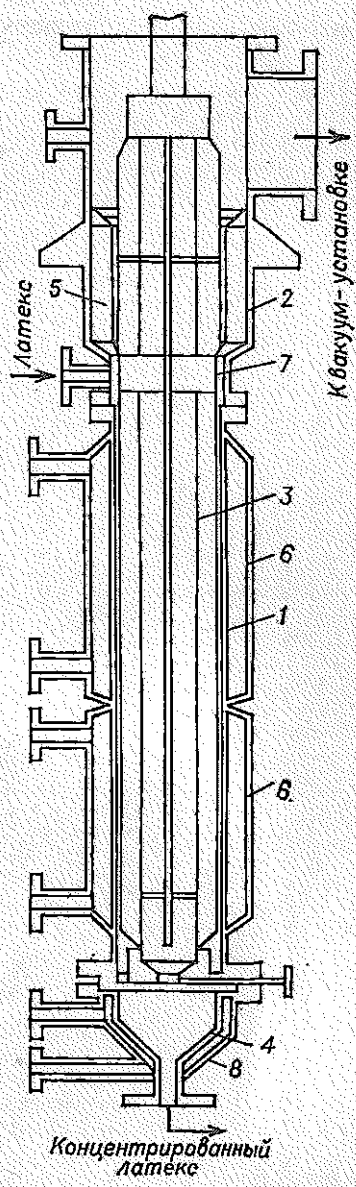


Рис. IV.62. Вертикальный турбулентно-пленочный концентратор:
1 — испарительная секция; *2* — пеноотбойная секция; *3* — ротор; *4* — коническое днище; *5* — ребра; *6, 8* — рубашки; *7* — распределительное кольцо.

щих сил при входе в концентратор и при выходе из него (в начале и конце процесса), кг воды/м^3 сухого воздуха.

За поверхность испарения принимается сумма поверхностей зеркала испарения латекса в концентраторе и стенок концентратора над уровнем латекса, омываемых латексом при вращении аппарата. При периодическом процессе следует рассчитывать среднюю поверхность испарения.

ЛИТЕРАТУРА

Басиев И. М. Аппаратурное оформление процесса выделения полимеров из их углеводородных растворов. М., ЦНИИТЭнефтехим, 1967. 52 с.

Крючков А. П. Общая технология синтетических каучуков. Изд. 4-е. М., «Химия», 1969. 560 с.

Литвин О. Б. Основы технологии синтеза каучуков. Изд. 3-е. М., «Химия», 1972. 528 с.

Ривин Э. М., Страж А. Г., Демакин А. Г. и др. Производство саже- и сажемаслонаполненных каучуков за рубежом. Тематический обзор ЦНИИТЭнефтехим. М., 1969. 40 с.

Шеин В. С., Литвин О. Б., Ривин Э. М. и др. Процессы выделения и обезвоживания синтетических каучуков. М., ЦНИИТЭнефтехим. 1970. 62 с.

Глава V

ОБОРУДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ТЕПЛООБМЕНА

В промышленности ООС и СК широкое распространение имеют процессы теплообмена: нагревание и охлаждение жидкостей и газов без изменения агрегатного состояния, а также испарение жидкостей и конденсация паров. Особое место занимает процесс конденсации парогазовых смесей. Почти во всех процессах, где в качестве продукта реакции получается парогазовая смесь, первый этап разделения ее на отдельные компоненты — конденсация.

В процессах теплообмена большое значение имеет выбор хладоагента и теплоносителя. Этот вопрос требует специального рассмотрения, тем более что он чрезвычайно важен для реакционных процессов, в которых поддержание оптимальной температуры в зоне реакции, как правило, связано с необходимостью подвода или отвода тепла.

В реакционных процессах в ряде случаев теплоносителем (или хладоагентом) может служить один из исходных компонентов сырьевой смеси (который берется в избытке), продукты реакции или предварительно нагретый (охлажденный) катализатор. В качестве примеров можно привести такие процессы, как дегидрирование этилбензола в стирол, дегидрирование бутиленов в бутадиен (теплоноситель — водяной пар), гидратация ацетилена (вода), гидрирование уксусного альдегида (водород), гидрохлорирование винилацетилена (винилацетилен), дегидрирование бутана в бутилены (нагретый катализатор) и т. д. В этих случаях нет надобности применять какой-либо специальный теплоноситель.

Однако в ряде случаев приходится прибегать к теплообмену через поверхность. При этом для поддержания необходимой температуры также могут быть применены исходные или конечные продукты реакции. Но в большинстве случаев приходится использовать специальные теплоносители или хладоагенты, широко применяемые в процессах, связанных с подводом или отводом тепла и выбор которых обусловливается рабочей температурой и спецификой процесса.

ТЕПЛОНОСИТЕЛИ И ХЛАДОАГЕНТЫ

К теплоносителям и хладоагентам предъявляется ряд требований: химическая стойкость в рабочих условиях процесса, высокая теплоемкость, высокая теплота парообразования, небольшая

вязкость, невысокая температура плавления, огне- и взрывобезопасность, нетоксичность, отсутствие коррозионного воздействия на конструкционный материал, доступность и дешевизна.

Дешевыми и распространенными теплоносителями являются топочные газы, позволяющие достичь температур 1000 °С и выше. Однако существенный недостаток топочных газов — невозможность обеспечить достаточно высокий коэффициент теплоотдачи. Значения его обычно не превышают 10—25 Вт/(м²·°С). Поэтому при использовании топочных газов требуются аппараты с большими поверхностями теплообмена. В тех случаях, когда процессы проводятся при умеренных температурах, применение топочных газов с высокой температурой нежелательно, так как возможны местные перегревы реакционной массы у стенки реактора.

Для снижения температуры топочных газов применяют рециркуляцию их, т. е. возвращение части охлажденных газов для разбавления свежих. В результате уменьшается опасность перегрева стенок реакционных аппаратов и создаются более благоприятные условия для равномерного обогрева. Кроме того, применение циркуляции повышает интенсивность теплообмена, так как увеличивается количество и соответственно скорость газов, проходящих через аппарат.

Широкое распространение в качестве теплоносителя находит насыщенный водяной пар благодаря высокому коэффициенту теплоотдачи при конденсации [до 20 000 Вт/(м²·°С)], постоянству температуры на поверхности нагрева, возможности тонкого регулирования температуры, относительной дешевизне и термической устойчивости. Однако применение его ограничивается сравнительно невысокими температурами, так как при повышенных температурах насыщенный водяной пар имеет высокое давление. Так, уже при 310 °С его давление 100 кгс/см² ($t_{кр}$ = 374,16 °С, $p_{кр}$ = 225 кгс/см²). Использование такого пара целесообразно только в случае, если аппарат работает при соответствующем давлении. Для аппаратов, работающих при нормальном давлении, применять пар высокого давления для обогрева бессмысленно, так как придется конструировать аппарат, способный выдерживать давление теплоносителя. Примером, иллюстрирующим целесообразность использования водяного пара высокого давления, является процесс гидратации этилена, протекающий при 260—270 °С и давлении 70—80 кгс/см². Горячая вода применяется в качестве теплоносителя обычно для нагревания до температур не более 100 °С. По сравнению с насыщенным водяным паром коэффициент теплоотдачи от горячей воды, как и от любой другой жидкости, ниже.

Находят широкое применение высокотемпературные органические теплоносители (ВОТ), предельная рабочая температура которых ограничивается их термической стойкостью и не превышает 385—400 °С (табл. V. 1).

Высокотемпературный теплоноситель АТМ-300 представляет собой ароматизированное масло и отличается от обычных мине-

ральных масел (неароматизированных) большей термической стойкостью. Применяется, как и все масла, только в жидком состоянии в атмосфере инертного газа (азота).

Таблица V. 1

Эксплуатационные характеристики некоторых ВОТ

Теплоноситель	Температура, °С				Предельная температура применения, °С	Плотность при 20 °С, кг/м³	Кинематический коэффициент вязкости при 20 °С $\nu \cdot 10^6$, м²/с
	плавления	кипения (при 750 мм рт. ст.)	вспышки	самовоспламенения			
АТМ-300	−30,0	Разлагается	170	290*—220	260—285	969	159
Глицерин	17,9	290	165	174—177*	250	1260	28,60 **
Дифенил	69,5	255,6	~110	~600	370	1006	1,379 **
Дифенильная смесь	12,3	258	102—115	600—695	385—400	1060	4,11
Дитолилметан (ДТМ)	−30÷−36	296	142	500	320—350	983	5,42
Дикумилметан (ДКМ)	−22÷−24	335	161	—	—	948	7,26
Тетраизопропилдифенилметан (ТДМ)	−8	384	182	—	—	927	284
орто-Дифенилбензол (*о*-терфенил)	56,3	337,5	—	>600	—	1019 3*	—
Терфенильные смеси	−4÷+150	300—400	110—160	600—700	385—430	750 4*—1070	0,426 4*—23,9

* Температура воспламенения.
** При 80 °С.
3* При 100 °С.
4* При 316 °С.

Дифенильная смесь (известная также под названием ДФС, даутерм, динил) — эвтектическая и азеотропная смесь 26,5 масс.% дифенила и 73,5 масс.% дифенилового эфира. Она является самым распространенным ВОТ, практически неядовита, сравнительно с другими ВОТ имеет более высокую термическую стойкость: ее предельно допустимая температура применения 385 °С при продолжительной работе и 400 °С — при кратковременной; имеет относительно низкое давление насыщенных паров при высоких температурах. Так, пары дифенильной смеси в пределах температур 350—400 °С имеют давление насыщения 5,3—10,6 кгс/см². Применяется как в жидком, так и в парообразном состояниях.

Высокотемпературные теплоносители дифенилметанового ряда ДТМ, ДКМ, ТДМ и др. выгодно отличаются от дифенильной смеси более низкой температурой плавления и меньшей стоимостью.

Терфенильные смеси представляют собой смеси изомеров терфенила (дифенилбензола) с дифенилом, нафталином и фенантреном; относятся к числу новых теплоносителей, отличаются высокой термической стойкостью и являются самыми дешевыми среди известных ВОТ, кроме минеральных масел.

Обогрев большинством ВОТ возможен в трех его состояниях: некипящей и кипящей жидкостью и конденсирующимися парами.

Коэффициент теплоотдачи у жидких некипящих ВОТ при их турбулентном движении значительно выше коэффициента теплоотдачи при их кипении (без принудительного движения) и конденсации. Поэтому нагревательные установки, работающие на некипящих ВОТ, отличаются большей компактностью. По этой причине в последнее время там, где это возможно, стараются осуществлять нагревательную установку, работающую с ВОТ, недогретым до температуры насыщения при данном давлении.

Представляют большой интерес ионные высокотемпературные теплоносители, к числу которых относятся: соли неорганических кислот и их эвтектические сплавы (бромистый алюминий, эвтектические сплавы бромистого и хлористого алюминия — сплав СС-1, хлористой и бромистой сурьмы — сплав СС-2, нитрит-нитратные сплавы СС-3, СС-4 и др.), кремнийорганические жидкости (часто называемые КОТ) — ароматические эфиры ортокремневой кислоты, смешанные четырехзамещенные силаны и полиорганосилоксаны и др.

Сплавы СС-1 и СС-2 могут применяться как в жидком, так и в парообразном состоянии, негорючи, предельная температура применения 500 °С. Из нитрит-нитратных сплавов наибольшее практическое значение имеет сплав СС-4, состоящий из 40 масс.% $NaNO_2$, 7 масс.% $NaNO_3$ и 53 масс.% KNO_3. Он применяется на установках каталитического крекинга нефти и в других контактно-каталитических процессах; предельная температура применения 550 °С, негорюч; характеризуется тонкостью регулирования степени нагрева, высокой теплоотдачей, практически не оказывает коррозионного воздействия на обыкновенные углеродистые стали; является самым дешевым и недефицитным жидким высокотемпературным теплоносителем; существенный недостаток сплава — его относительно высокая температура плавления (142,2 °С).

Кремнийорганические жидкости применяются при температурах до 350—400 °С.

Для целей обогрева в диапазоне температур 450—800 °С и выше находят применение жидкометаллические теплоносители — жидкие металлы и их сплавы, например олово, свинец, ртуть, сплавы С-1 (50% висмута, 25% свинца, 12,5% олова и 12,5% кадмия) с температурой плавления 60,5 °С; С-7 (50% висмута, 25% свинца, 25% олова) с температурой плавления 93,8 °С и др. Очень малая тепловая инерция жидкометаллических теплоносителей обеспечивает особенно тонкое регулирование температуры. Наибольшее промышленное применение получила ртуть в парообразном состоянии (т. пл. = —38,9 °С и т. кип. = 357,3 °С). Существенным недостатком ртутных паров является их ядовитость; кроме того, ртуть имеет чрезвычайно большую плотность и сравнительно дорога.

Электрический обогрев ввиду относительно высокой стоимости электроэнергии применяется сравнительно редко и преимущественно в небольших установках.

Для отвода тепла в качестве хладоагентов очень часто исполь
зуется вода: промышленная (речная, озерная, морская) и а
тезианская. В зависимости от времени года и климатически
условий температура речной, озерной и морской воды колеблет
в пределах от 4 до 25 °С. Артезианская вода имеет температур
~10 °С. Находит применение также промышленная вода, сп
циально охлажденная, например так называемая нулевая (захол
женная) вода, имеющая температуру близкую к 0 °С.

С целью замены воды и уменьшения количества сточных вод в по
следнее время в качестве хладоагента широко используется возду

Для отвода тепла реакции иногда оказывается нежелательны
применение воды из-за переохлаждения или коррозии стенок аппа
рата. В этом случае в качестве хладоагента применяют масло ил
другие высококипящие органические вещества, температура кот
рых может незначительно отличаться от температуры в реактор
Энергичный отвод тепла достигается за счет принудительной ил
естественной циркуляции масла через теплообменники, охлажда
мые водой.

Такая система отвода тепла осуществляется, например, в реа
торах для окисления этилена в окись этилена, для гидрохлориров
ния ацетилена и т. п. Иногда отвод тепла реакции проводится з
счет испарения специально вводимых в систему высококипящи
органических веществ. Например, температура в реакторах дл
окисления пентана поддерживается постоянной за счет испарени
дифенила (температура кипения 255 °С).

Для процессов, в которых требуется обеспечение более низки
температур, широко применяются рассолы: водные раствор
хлористого кальция (с содержанием соли до 30 масс.%), хлор
стого натрия (с содержанием соли до 23 масс.%) и этилового спи
та, предварительно охлажденные. Температура охлаждения огран
чена температурой замерзания растворов, которая, в свою очеред
зависит от их концентрации.

К недостаткам растворов хлористого кальция и натрия, п
сравнению с раствором этилового спирта как хладоагента, сле
дует отнести их коррозионную активность. Применение спиртовы
растворов особенно целесообразно, когда этиловый спирт испол
зуется в других процессах данного производства.

Для низкотемпературных процессов в качестве хладоагенто
применяются низкотемпературные жидкости: аммиак (т. кип. =
= —33,4 °С), фреоны, например Ф-12, Ф-13, Ф-14 с температурам
кипения при атмосферном давлении соответственно —29,8, —81,5
—127,8 °С; алифатические углеводороды — пропан (т. кип. =
—42,1 °С), пропилен (т. кип. = —47,7 °С), этан (т. кип. =
= —88,6 °С), этилен (т. кип = —103,7 °С) или их смеси, наприме
пропан-пропиленовая фракция, этан-этиленовая и др. Применени
этих хладоагентов в состоянии кипения позволяет эффективно от
водить тепло. Кроме того, за счет изменения давления можн
менять температуру кипения хладоагента и тем самым регулиро
вать температуру процесса.

КОНСТРУКЦИИ ТЕПЛООБМЕННЫХ АППАРАТОВ

Как известно, в зависимости от способа передачи тепла различают три группы теплообменных аппаратов:

1) поверхностные теплообменники, в которых передача тепла осуществляется через поверхность, разделяющую обменивающиеся теплом среды;

2) теплообменники смешения, в которых перенос тепла от одной среды к другой происходит при их непосредственном соприкосновении;

3) регенеративные теплообменники, в которых среды нагреваются за счет их соприкосновения с ранее нагретыми твердыми телами, заполняющими аппарат и периодически нагреваемыми другим теплоносителем.

В производствах ООС и СК преимущественно применяются аппараты первых двух групп. Что касается регенеративных теплообменников, то они главным образом используются в качестве реакторов, например для термокрекинга метана и других углеводородов на ацетилен, и здесь рассматриваться не будут.

Особым типом теплообменной аппаратуры являются конденсационно-отпарные колонны, в работе которых обычно сочетаются принципы рекуперации и смешения. Эти аппараты будут рассмотрены отдельно в гл. VI.

Для высокотемпературных процессов широкое применение находят теплообменные аппараты с огневым нагревом, в частности трубчатые печи. В процессах пиролиза углеводородов они выполняют роль реакторов. В дальнейшем рассмотрим конструкции и принципы действия трубчатых печей как теплообменных аппаратов.

Поверхностные теплообменники

К теплообменникам данного типа относятся кожухотрубные, элементные, змеевиковые, спиральные, пластинчатые, теплообменники типа труба в трубе, воздушные и др. Большинство этих конструкций хорошо известны.

Наиболее распространены и экономичны кожухотрубные теплообменники, которые с успехом используются для нагревания, охлаждения, конденсации и испарения. В последнем случае имеется некоторое конструктивное отличие аппарата, заключающееся в том, что он снабжается высокой крышкой, образующей паровое пространство.

Если разность температур между кожухом аппарата и пучком труб выше 50 °С, необходимо выбирать теплообменники, в которых предусмотрена частичная или полная компенсация возникающих вследствие разности температур напряжений (теплообменники с линзовыми компенсаторами, с плавающей головкой или теплообменники с U-образными трубками).

Применение кожухотрубных теплообменников целесообразно при больших расходах жидкостей или газов, а также во всех

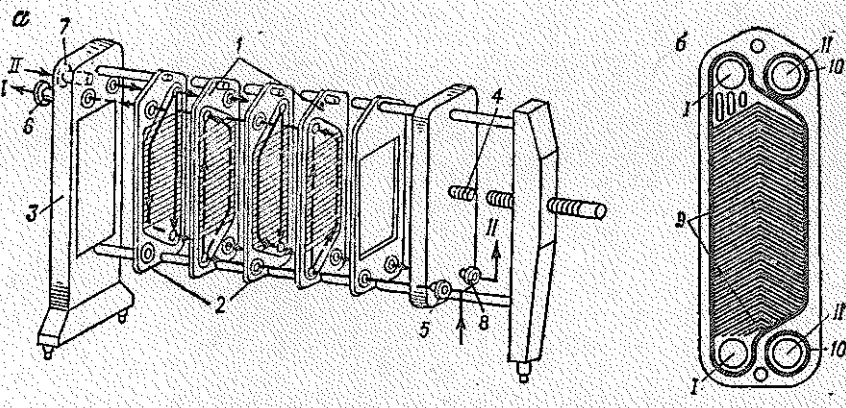


Рис. V. 1. Схема пластинчатого теплообменника (*а*) и пластина теплообменника (*б*): *1*—четные пластины; *2*—нечетные пластины; *3*—неподвижная головная плита; *4*—стяжное винтовое устройство; *5, 6*—штуцеры для входа и выхода теплоносителя I; *7, 8*—то же для теплоносителя II; *9, 10*—прокладки.

случаях, когда коэффициент теплопередачи не зависит от режима движения потока (например, в кипятильниках, обогреваемых конденсирующимся паром). При небольших расходах выгоднее применять теплообменники типа труба в трубе. Хотя удельный расход металла для изготовления этих аппаратов значительно больше, однако в них легче создать условия, обеспечивающие высокий коэффициент теплопередачи, и, таким образом, сэкономить металл за счет сокращения необходимой поверхности теплообмена. Промежуточное положение в указанном смысле занимают секционные теплообменники.

Змеевиковые теплообменники применяются обычно при небольших тепловых нагрузках. Они просты в изготовлении и удобны для работы в агрессивных средах. В качестве конденсаторов змеевики нежелательны, так как в нижней части змеевика может скапливаться конденсат. Это приводит к ухудшению теплопередачи и затрудняет отвод неконденсирующихся газов.

К числу высокоэффективных теплообменных аппаратов относятся пластинчатые теплообменники (рис. V. 1), которые состоят из набора штампованных пластин толщиной 1 мм, установленных между верхней и нижней штангами и неподвижной и подвижной плитами, образующими раму аппарата. Между пластинами образуются извилистые щелевые каналы, уплотнение которых создается резиновыми прокладками. По эффективности теплообмена они значительно превосходят кожухотрубные теплообменники и являются весьма перспективными. Возможность разборки пластин делает теплообменные поверхности доступными для осмотра, чистки и промывки. Поэтому они особенно удобны при работе с загрязненными и застывающими жидкостями. Разновидность пластинчатых — блочные теплообменники собраны из блоков, имеющих проточные каналы, по которым протекает жидкость.

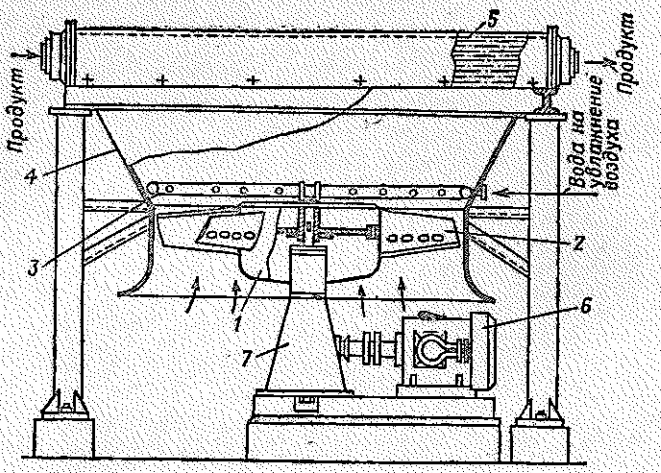


Рис. V.2. Воздушный холодильник:
1 — осевой вентилятор; *2* — лопасть вентилятора; *3* — трубчатая ферма; *4* — диффузор; *5* — трубный пучок; *6* — электродвигатель; *7* — редуктор.

В последнее время в промышленности ООС и СК получают все более широкое применение теплообменники воздушного охлаждения. Это объясняется ограниченностью водных ресурсов и необходимостью уменьшения количества сточных вод, загрязняющих водоемы и требующих для очистки сложных гидротехнических сооружений. Как показывают расчеты, использование воздушных холодильников-конденсаторов взамен других известных аппаратов экономически оправдано. Основными элементами теплообменников воздушного охлаждения является пучок оребренных труб и мощный осевой вентилятор, создающий интенсивный поток воздуха через трубный пучок (рис. V.2). Кроме горизонтального расположения трубного пучка применяют вертикальные теплообменные секции, а также наклонные (в холодильниках шатрового и зигзагообразного типа).

Теплообменники смешения

В теплообменниках смешения можно осуществить нагревание или охлаждение газов и жидкостей, а также процессы испарения и конденсации.

Основным условием их эффективной работы является высокая степень контакта между газом и теплоносителем, что достигается оформлением аппарата в виде колонны с насадкой, практически не отличающейся по конструкции от абсорбционных аппаратов.

Теплообменники смешения характеризуются высокими коэффициентами теплопередачи и большой производительностью, а также незначительным гидравлическим сопротивлением. Они особенно удобны для конденсации водяного пара водой и поэтому часто

применяются в производствах, где реакции проводятся в присутствии водяного пара как разбавителя. Теплообменники смешения удобно применять и в тех случаях, когда в качестве хладоагента используется ожиженный целевой продукт. Например, в производствах хлористых метила и метилена реакционный газ охлаждается в холодильнике смешения, орошаемом хлористым метиленом.

Теплообменники смешения очень удобно применять при работе с агрессивными средами. Стенки аппарата могут быть футерованы коррозионно-стойким материалом, а насадка изготовлена из такого же материала, причем это не оказывает абсолютно никакого влияния на условия теплопередачи, так как последняя происходит в пленке жидкости на поверхности насадки и стенок. Таким образом, теплообменники смешения во всех случаях могут быть изготовлены из дешевых материалов.

Возможность применения смесительных теплообменников ограничена тем, что далеко не всегда допустимо смешение реакционных газов с теплоносителями. Объясняется это двумя обстоятельствами: 1) вредным влиянием теплоносителя на компоненты реакционной смеси и 2) нежелательностью разбавления смеси парами или жидкими теплоносителями. Например, при производстве этилового спирта прямой гидратацией этилена не следует использовать конденсаторы смешения, так как это вызовет разбавление спирта водой, что приведет к повышению расхода пара в процессе ректификации.

В качестве теплообменников смешения могут использоваться, помимо аппаратов с насадкой, также колонны с механическим распыливанием жидкости; однако это вряд ли целесообразно, так как усложнение конструкции не дает особых преимуществ. Весьма эффективными теплообменниками смешения оказались пенные аппараты (см. гл. III).

Трубчатые печи

Трубчатые печи широко применяются в производстве ООС и СК как нагревательные аппараты (например, в производствах дегидрирования бутиленов, изобутана, этилбензола); они находят также широкое применение в процессах пиролиза при получении этилена и других олефинов. В этом случае их следует рассматривать как нагревательно-реакционные аппараты. Трубчатые печи являются основными нагревательными аппаратами для большинства технологических установок нефтеперерабатывающих заводов.

Трубчатые печи представляют собой аппараты непрерывного действия с наружным огневым обогревом. Корпус современной трубчатой печи состоит из двух камер — радиантной и конвекционной. Трубы печного змеевика, расположенные в радиантной камере, получают тепло главным образом за счет радиации — излучения факела и раскаленной кладки камеры и называются *радиантными*. Трубы, расположенные в конвекционной камере, воспринимают тепло главным образом (на ~70%) путем конвекции

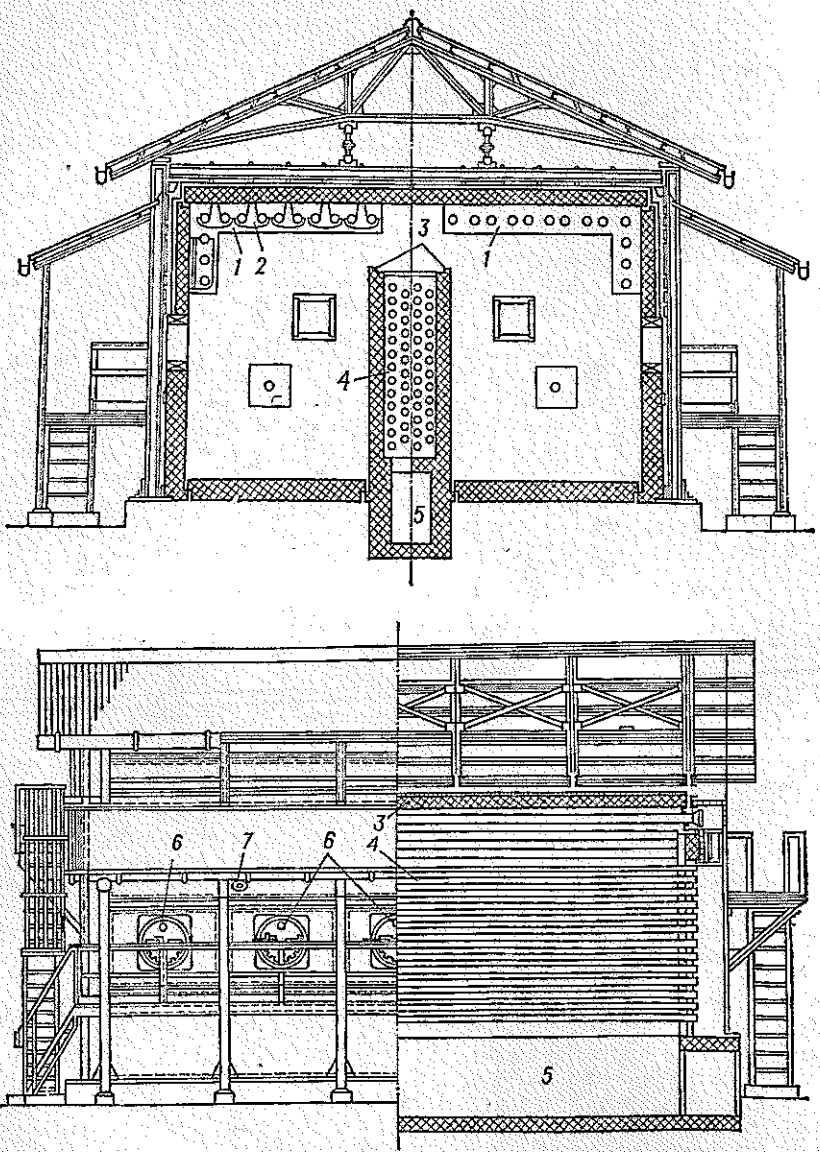


Рис. V.3. Поперечный (*а*) и продольный разрез (*б*) трубчатой печи для пиролиза газообразных углеводородов:

1—радиантные секции; *2*—подвески труб радиантной секции; *3*—перевальные стенки; *4*—конвекционная секция; *5*—подземный боров; *6*—газовые форсунки; *7*—смотровое окно.

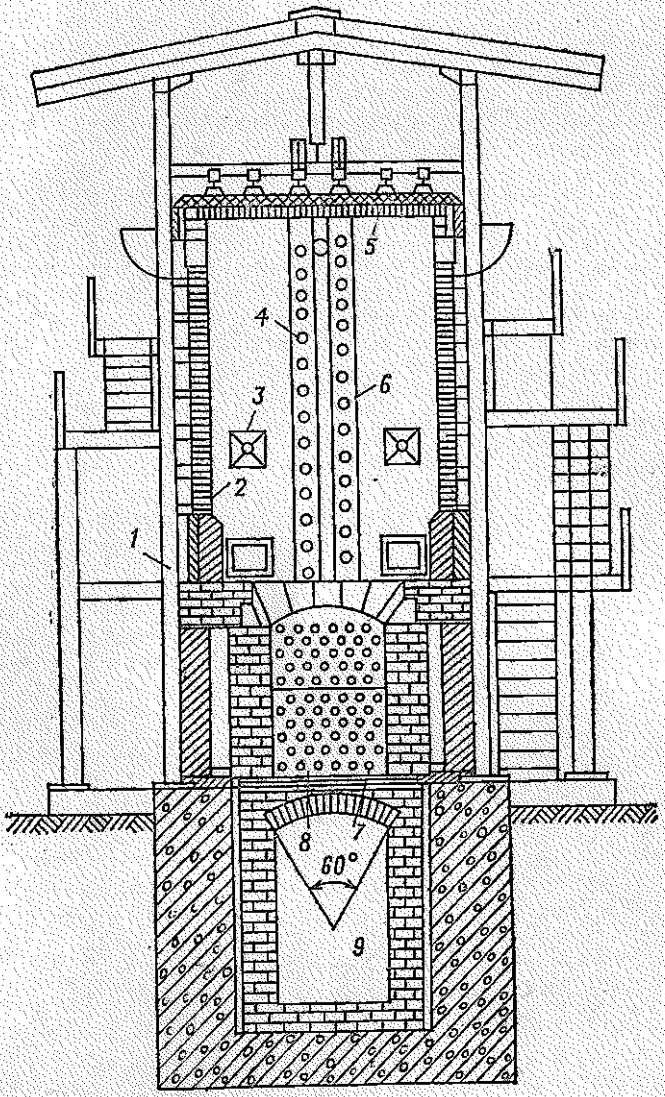


Рис. V. 4. Трубчатая печь с излучающими стенками из беспламенных панельных горелок:

1—каркас печи; *2*—беспламенные панельные горелки; *3*—смотровое окно; *4*—радиантные трубы; *5*—потолок печи; *6*—подвеска для труб; *7*—конвекционные трубы; *8*—трубная решетка; *9*—подземный боров.

от дымовых газов и называются конвекционными. Радиантную камеру от конвекционной отделяет перевальная стенка. Основная доля тепла (~ 70%) передается в радиантной камере.

Конструкция радиантной печи для пиролиза газообразных углеводородов (рис. V.3) имеет две радиантные секции труб *1* с самостоятельными топками. Печь обогревается за счет сжигания газообразного топлива в горизонтальных горелках. Топочные газы из камер сгорания через перевальные стенки *3* поступают в конвекционную секцию *4*, в которой смонтированы два змеевика. Из конвекционной секции топочные газы поступают в подземный боров *5* и затем в дымовую трубу.

Газообразные углеводороды, подвергаемые пиролизу (предварительно смешанные с водяным паром), двумя параллельными потоками поступают в конвекционные змеевики, где нагреваются до ~ 600 °С, и затем поступают в радиантные секции, в которых нагреваются до температуры пиролиза (830—850 °С).

В настоящее время более широкое применение находят печи с излучающими стенками, выполненными из беспламенных панельных горелок (рис. V.4).

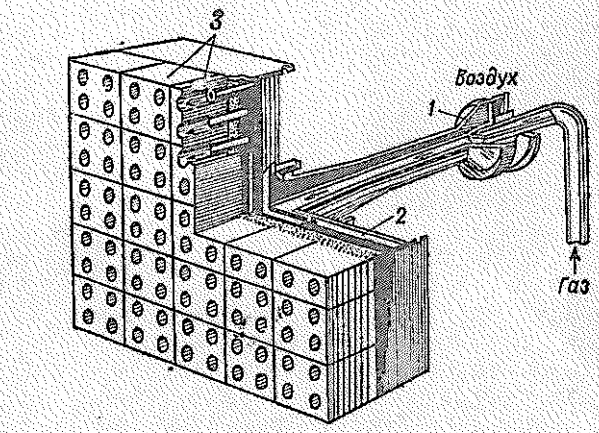
Конструктивной особенностью этих печей является то, что стены топки составлены не из огнеупорного кирпича, как в обычных печах, а из специальных панельных горелок (рис. V.5). Горелки имеют квадратную форму со стороной квадрата 500 или 605 мм и толщину 230 мм. Они снабжены фланцами и соединяются болтами, образуя стенку.

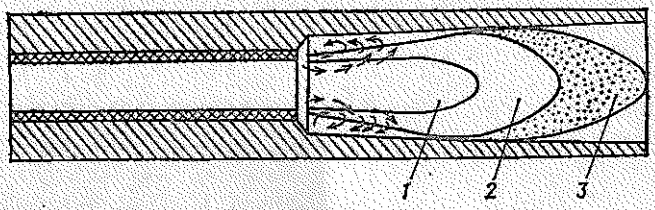
Топливный газ под давлением подается к соплам эжекторов горелок, где смешивается с воздухом, и поступает в распределительную камеру и далее по многочисленным трубкам в мелкие керамические туннели диаметром 18 мм на входе и 20 мм на выходе и длиной 65 мм. В пределах длины туннеля начинается и заканчивается горение хорошо перемешанной газовоздушной смеси (рис. V.6). Видимого пламени не образуется, керамика же сильно раскаляется и излучает тепло.

В отличие от обычных печей с длиннопламенными горелками, в которых теплоотдача осуществляется в основном от факела и газового слоя, в печах с излучающими стенками из панельных горелок теплоотдача происходит в основном от раскаленных поверхностей излучающих стен, имеющих относительно большие размеры. За счет этого увеличивается равномерность нагрева и интенсивность теплоотдачи радиацией.

Температура излучающей поверхности панельной горелки составляет 1000—1250 °С, несмотря на это, наружная поверхность стенки горелки остается относительно холодной (50—90 °С), так как постоянно омывается газовоздушной смесью, подаваемой эжектором. Теплопроизводительность одной панели горелки размером 500 × 500 мм колеблется от 40 до 580 кВт.

В результате интенсивной теплопередачи в печах с излучающими стенами при одинаковом количестве тепла, полученного от сгорания топлива, температура газов, покидающих топку, на





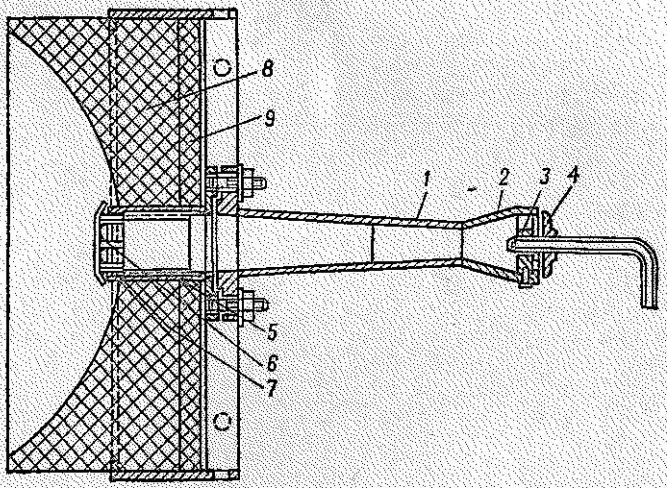


Рис. V.5. Беспламенная панельная горелка:

1—эжектор; *2*—распределительная камера; *3*—керамические призмы.

Рис. V.6. Строение факела газовоздушной смеси:

1—область холодной невоспламененной смеси; *2*—видимый фронт пламени; *3*—граница завершения горения.

Рис. V.7. Чашеобразная горелка:

1—смеситель; *2*—эжектор; *3*—сопло; *4*—воздушная шайба; *5*—втулка; *6*—колпачок; *7*—втулка; *8*—футеровка; *9*—теплоизоляция.

200—250 °С ниже, чем в печах с обычными горелками. Это значительно сокращает поверхность конвекционного пучка и повышает к. п. д. печи до 0,82—0,87.

Панельные горелки имеют большие пределы регулирования и работают с почти полным отсутствием потерь от химической неполноты сгорания при малых коэффициентах избытка воздуха ($\alpha = 1{,}05 \div 1{,}1$). Кроме того, они взрывобезопасны, удобны для монтажа и ремонта.

Горелки беспламенного горения другого типа — чашеобразные изображены на рис. V. 7. Горелки располагаются рядами в шахматном или коридорном порядке на боковых стенках печи. Газ подводится через засасывающий воздух эжектор, аналогичный по конструкции эжектору панельной горелки. Полное сгорание газа происходит на чашеобразной футеровке горелки без образования факела с коэффициентом избытка воздуха 1,02—1,03. Горелки этого типа, по-видимому, найдут наибольшее применение в печах пиролиза, так как их конструкция позволяет в широких пределах регулировать расход газа в соответствии с требующимся по технологическим условиям расходом тепла в любой зоне змеевика.

В описанных конструкциях печей трубчатые змеевики располагаются горизонтально. Однако в новых конструкциях используется также вертикальное расположение труб змеевика. Вертикальное расположение радиантных труб позволяет увеличить производительность печи за счет увеличения числа потоков (до четырех и более) при том же диаметре труб и сохранении средних величин теплового напряжения и значительно уменьшить расход металла (легированных сталей).

На рис. V. 8 изображена печь для пиролиза бензина в производстве этилена с вертикальным расположением труб, которые подвешиваются на специальных подвесках у потолка печи. Расположение труб в радиантной и конвекционной камерах печи показано на рис. V. 9.

В последнее время помимо обычной коробчатой трубчатой печи конструируют также вертикальные цилиндрические печи.

Основные показатели работы трубчатых печей. Основными показателями, характеризующими работу трубчатой печи, являются теплопроизводительность печи, теплонапряженность поверхности нагрева, коэффициент полезного действия.

Под *теплопроизводительностью* печи понимают количество тепла, передаваемое сырью в печи. Теплопроизводительность трубчатых печей составляет от 2000—3000 до 20000 кВт. Современные высокоэффективные печи имеют теплопроизводительность 40 000—100 000 кВт.

Теплонапряженностью поверхности нагрева называется количество тепла, переданное через 1 м² поверхности нагрева труб (Вт/м²). Различают среднюю теплонапряженность трубвсей печи, радиантных и конвекционных труб, а также теплонапряженность отдельных участков труб (так называемая локальная

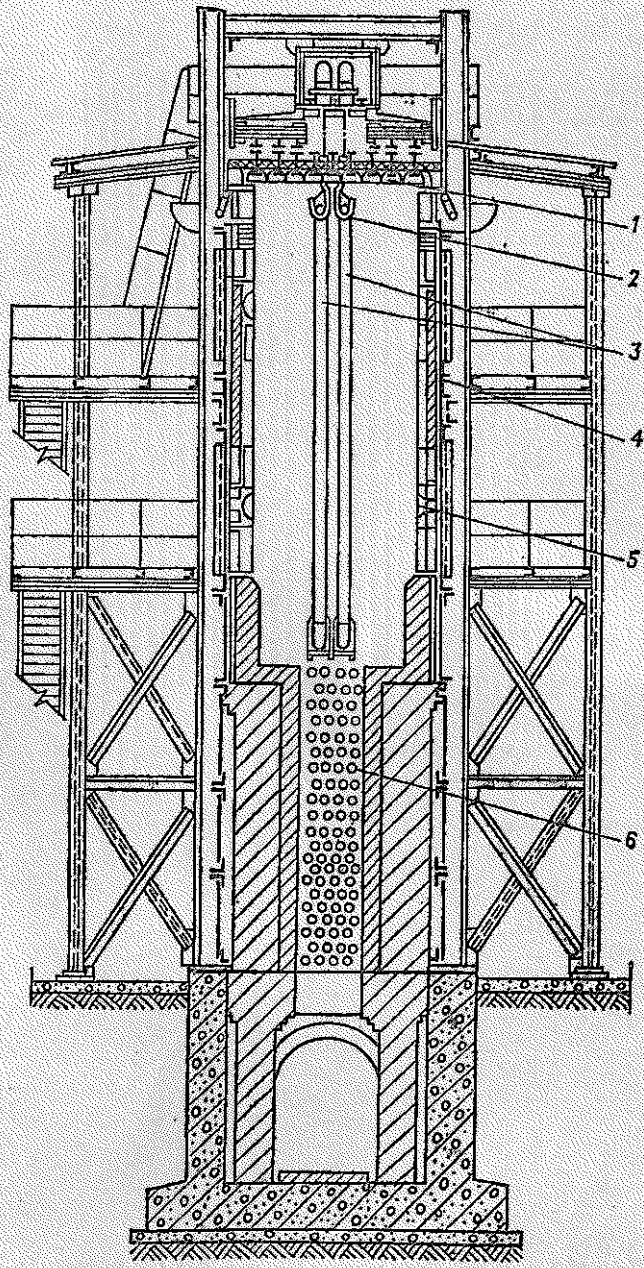


Рис. V.8. Трубчатая печь с вертикальным расположением радиантных труб: *1*—потолок топочной камеры; *2*—подвески; *3*—четырехпоточные вертикальные змеевики; *4*—стены топочной камеры; *5*—панельные горелки; *6*—конвекционная часть змеевика печи.

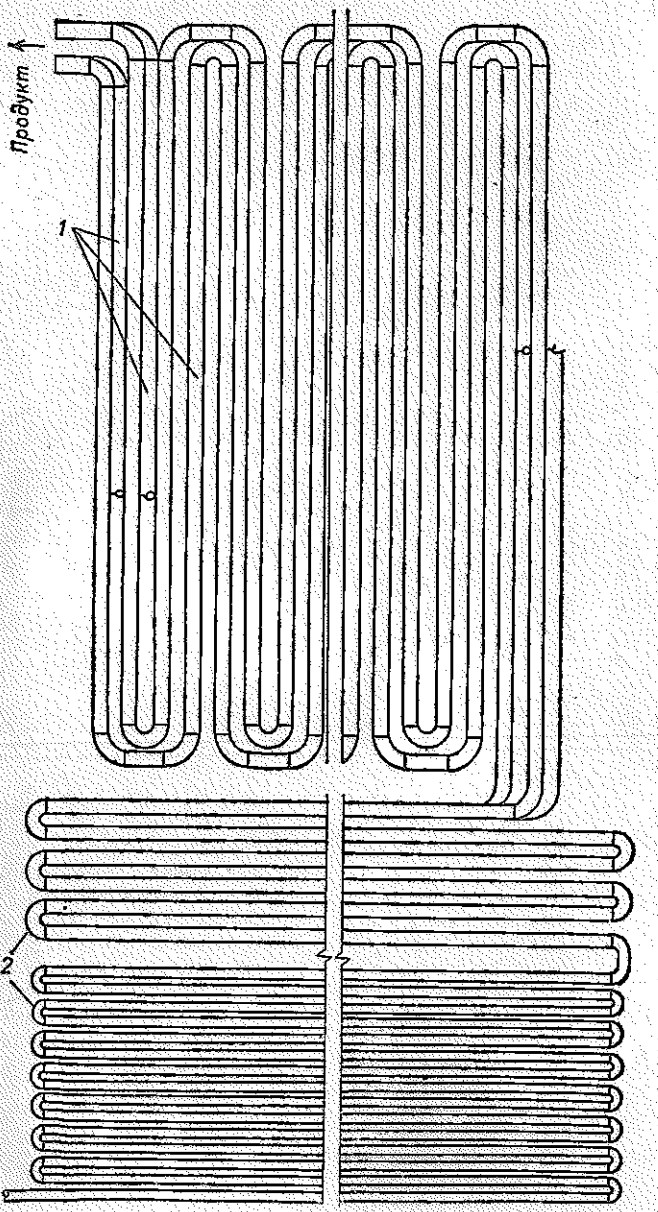


Рис. V.9. Расположение труб в радиантной (*1*) и конвекционной (*2*) части змеевика печи.

теплонапряженность). Теплонапряженность характеризует, насколько эффективно передает тепло поверхность нагрева всей печи или отдельных ее частей.

Наиболее ответственной и дорогостоящей частью печи является ее радиантная секция. Поэтому особенно следует обращать внимание на выбор средней теплонапряженности поверхности радиантных труб. С точки зрения экономии металла, расходуемого на изготовление радиантных секций, а также и всей печи, необходимо принимать возможно большие значения средней теплонапряженности поверхности радиантных труб (рис. V. 10).

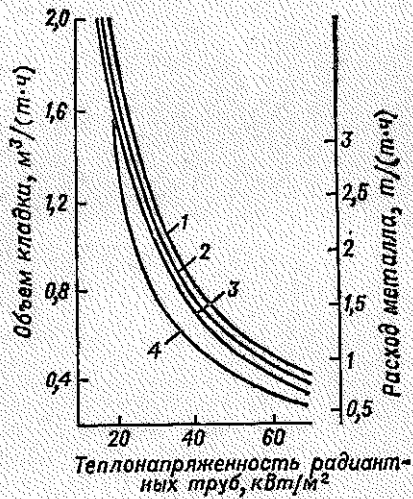


Рис. V. 10. Зависимость объема кладки (*1, 2, 3*) и расхода металла (*4*) от теплонапряженности радиантных труб.

Скорость газа в газоходе конвективного пучка: *1*—20 м/с; *2*—8 м/с; *3*—2 м/с.

Выбор значения средней теплонапряженности зависит от технологического процесса, для которого предназначена данная печь, и от режима ее работы. При этом важнейшим фактором, предопределяющим допустимую теплонапряженность поверхности нагрева, является температура стенки трубы, которая возрастает с повышением теплонапряженности труб. При высоких температурах стенки трубы снижается механическая прочность металла и возрастает опасность прогара труб. Большое значение имеет выбор материала труб.

Для термически устойчивого сырья допускаются более высокие значения теплонапряженности. Это объясняется тем, что при перегреве труб в случае термически неустойчивого сырья имеется опасность разложения сырья с образованием кокса на внутренней поверхности труб. В местах отложения кокса из-за его плохой теплопроводности температура стенки трубы еще более возрастает, что, в свою очередь, приводит к увеличению коксообразования, в результате которого может произойти прогар стенки трубы.

Увеличение скорости движения сырья в трубах позволяет повышать теплонапряженность поверхности нагрева вследствие повышения коэффициента теплоотдачи к сырью от поверхности труб, а также уменьшения времени пребывания сырья в трубах печи.

Допустимые средние значения теплонапряженности поверхности нагрева зависят также от равномерности тепловой нагрузки на отдельных участках радиантной секции и равномерности обогрева поверхности трубы по ее окружности. Теплонапряженность поверхности радиантных труб в разных точках печи может различаться в 4 раза. Естественно, что в этом случае даже при низкой средней теплонапряженности поверхности радиантных труб отдельные

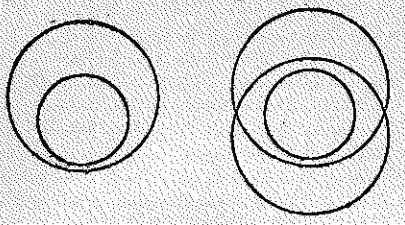


Рис. V.11. Распределение тепловых напряжений по окружности труб, освещенных с одной (*а*) и с двух (*б*) сторон.

трубы или их участки будут иметь недопустимо высокую теплонапряженность.

Равномерность тепловой нагрузки зависит от конструкции печи, расположения форсунок, формы факела и других факторов.

Выравниванию тепловых нагрузок способствует, например, переход от двухрядного экрана к однорядному. В двухрядном экране теплонапряженность верхнего ряда труб в 2,27 раза меньше, чем нижнего ряда. Кроме того, применение двухрядного экрана экономически нецелесообразно, так как двухрядный экран получает тепла всего лишь на 11,5% больше, чем однорядный, расположенный на той же площади кладки, в то время как число труб (поверхность) в двухрядном экране в 2 раза больше, чем в однорядном. Поэтому в настоящее время строят печи почти исключительно с однорядными экранами. Для выравнивания тепловых нагрузок отдельных участков применяют беспламенное горение и описанные ранее беспламенные панельные горелки.

Выравниванию тепловых нагрузок по окружности труб в значительной степени способствует применение экранов двухстороннего облучения (рис. V. 11). При одностороннем облучении трубы теплонапряженность на освещенной стороне трубы значительно больше, чем на неосвещенной (рис. V. 11, *а*), и коэффициент полезного использования поверхности неосвещенной части трубы невелик. Трубы же, освещенные с двух сторон (рис. V. 11, *б*), имеют весьма равномерную тепловую нагрузку по окружности трубы, и, как следствие, коэффициент полезного использования поверхности нагрева увеличивается при этом в 1,5 раза.

При проектировании нагревательно-реакционной печи желательно печной змеевик разбить на две секции: нагревательную (в которой следует принимать максимально допустимые для данного вида сырья значения теплонапряженности) и реакционную (где следует принимать значения теплонапряженности, обеспечивающие по возможности оптимальный температурный режим процесса).

Ниже приведены значения средней теплонапряженности поверхности нагрева радиантных труб в действующих трубчатых печах, отнесенные к наружной поверхности нагрева (в кВт/м²):

Термический крекинг	
мазута	23—46
дистиллятов	30—40
в реакционном змеевике печи	14—23
Нагревание и испарение дистиллятного сырья установок каталитического крекинга	23—58
Пиролиз нефтяного сырья на этилен	12—23

Средняя теплонапряженность конвекционной поверхности в большинстве случаев значительно ниже теплонапряженности поверхности нагрева радиантных труб и составляет 9—17 кВт/м². Средняя теплонапряженность поверхности нагрева всей печи составляет 16—20 кВт/м².

Для современных высокоэффективных трубчатых печей с радиантными трубами двухстороннего облучения, оребренными конвекционными трубами, теплонапряженность радиантных труб достигает 70—75, а средняя теплонапряженность по всей печи 35—40 кВт/м².

К. п. д. трубчатой печи (отношение количества тепла, полезно использованного в печи, к общему количеству тепла, выделенному при сгорании топлива) зависит главным образом от температуры дымовых газов, выходящих из печи, и коэффициента избытка воздуха, а также от качества тепловой изоляции печи. Понижение температуры дымовых газов и коэффициента избытка воздуха способствует повышению к. п. д. печи. К. п. д. трубчатых печей равен 0,65—0,87.

РАСЧЕТ ТЕПЛООБМЕННОЙ АППАРАТУРЫ

Основная задача расчета теплообменной аппаратуры — определение величины поверхности теплообмена, которая определяет и размеры всего аппарата. В поверхностных теплообменниках определяется поверхность труб или элементов теплопередачи, в теплообменниках смешения — поверхность насадки, в конденсационно-отпарных колоннах — кроме поверхности труб еще и число тарелок в отпарной части.

Основой расчета является тепловой баланс. Если в процессе теплообмена происходит изменение агрегатного состояния, то для составления теплового баланса необходим предварительный расчет материального баланса, данные которого в этом случае используются и для непосредственного расчета размеров аппаратуры.

Далее будет рассмотрен расчет трубчатых печей. Расчет материального баланса процессов конденсации парогазовых смесей в поверхностных теплообменниках и конденсационно-отпарных колоннах приведен в гл. VI.

Расчет трубчатых печей

Расчет трубчатых печей включает следующие этапы: 1) расчет процесса горения; 2) расчет теплового баланса печи, к. п. д. печи и топки и расхода топлива; 3) расчет радиантной камеры печи; 4) расчет конвекционной камеры печи; 5) гидравлический расчет змеевика печи.

Расчет процесса горения

Основной характеристикой топлива является его теплота сгорания. В зависимости от того, в жидком или парообразном состоянии находится имеющаяся в продуктах горения вода, различают соответственно высшую и низшую теплоту сгорания топлива.

В трубчатых печах (а также в других нагревательных устройствах) отходящие дымовые газы имеют температуру значительно выше точки росы, следовательно, тепло конденсации водяного пара не используется. Поэтому низшую теплоту сгорания иногда называют также рабочей теплотой сгорания.

Соотношение между высшей $Q_в$ и низшей $Q_н$ теплотой сгорания выражается следующим уравнением:

$$Q_в = Q_н + 2450 \cdot 0{,}01\,(9H + W) \qquad (V.1)$$

где H и W — содержание в топливе водорода и влаги, масс.%; 2450 кДж/кг — теплота конденсации воды при 25 °С.

Теплота сгорания может быть отнесена к любой единице количества топлива, поэтому измеряется в кДж/кг, кДж/моль и т. д.

Наиболее точные данные о теплоте сгорания топлива получают экспериментально. Если топливо представляет собой индивидуальный углеводород, то теплота сгорания его $Q_н$ равна стандартной теплоте сгорания за вычетом теплоты испарения воды, находящейся в продуктах горения (в соответствии с уравнением реакции горения), или может быть рассчитана по стандартным тепловым эффектам образования исходных и конечных продуктов исходя из закона Гесса.

Для топлива, состоящего из смеси углеводородов, она может определяться по правилу аддитивности:

$$Q_{н_{см}} = \sum Q_{н_i} \cdot x_i \qquad (V.2)$$

где $Q_{н_{см}}$ — теплота сгорания смеси; $Q_{н_i}$ — теплота сгорания отдельных компонентов топлива; x_i — концентрация отдельных компонентов топлива в долях единицы.

Если топливо является сложной смесью различных веществ, для которой известен только элементарный состав, $Q_н$ (в кДж/кг) приближенно рассчитывается по формуле:

$$Q_н = 327{,}8C + 1202H + 92{,}7\,(S-O) - 24{,}50W \qquad (V.3)$$

где C, H, O и S — содержание элементов (углерода, водорода, кислорода и серы) в топливе, масс.%; W — содержание влаги в топливе, масс.%.

Элементарный состав топлива, для которого известно содержание отдельных его компонентов, может быть рассчитан из следующих уравнений:

$$\left.\begin{aligned}
C &= 12{,}01 \sum \frac{n_{C_i} x_i}{M_i} = \frac{12{,}01}{M_т} \sum n_{C_i} x'_i \\
H &= 1{,}008 \sum \frac{n_{H_i} x_i}{M_i} = \frac{1{,}008}{M_т} \sum n_{H_i} x'_i \\
S &= 32{,}06 \sum \frac{n_{S_i} x_i}{M_i} = \frac{32{,}06}{M_т} \sum n_{S_i} x'_i \\
N &= 14{,}01 \sum \frac{n_{N_i} x_i}{M_i} = \frac{14{,}01}{M_т} \sum n_{N_i} x'_i \\
O &= 16{,}00 \sum \frac{n_{O_i} x_i}{M_i} = \frac{16{,}00}{M_т} \sum n_{O_i} x'_i
\end{aligned}\right\} \qquad (V.4)$$

где n_{C_i}, n_{H_i}, n_{S_i}, n_{O_i} и n_{N_i} — число атомов углерода, водорода, серы, кислорода и азота в молекулах отдельных компонентов, входящих в состав топлива; x_i — содержание каждого компонента топлива, масс.%; x'_i — содержание каждого компонента топлива, мол.%; M_i — молекулярный вес компонентов топлива; $M_т$ — средний молекулярный вес топлива.

Для определения теплоты сгорания жидких нефтепродуктов (в кДж/кг) рекомендуется следующая эмпирическая формула:

$$Q_н = 51916 - 0{,}8792 \cdot 10^{-3} \rho_т^2 - 211{,}2H \qquad (V.5)$$

где $\rho_т$ — плотность топлива при 15 °С, кг/м³.

Содержание водорода в топливе (в масс.%) может быть найдено по эмпирической формуле:

$$H = 26 - 0{,}015\rho_т \qquad (V.6)$$

Теоретическое количество воздуха, необходимое для сгорания единицы количества топлива, можно рассчитать на основе реакций сгорания отдельных компонентов топлива. Если известен элементарный состав топлива, теоретическое количество воздуха L_0 (в кг/кг) вычисляют по формуле

$$L_0 = 0{,}115C + 0{,}345H + 0{,}043\,(S—O) \qquad (V.7)$$

или объем воздуха (в м³/кг) при 0 °С и 760 мм рт. ст.

$$V_0 = 0{,}089C + 0{,}267H + 0{,}033\,(S—O) \qquad (V.8)$$

На практике для обеспечения полноты сгорания топлива приходится подавать в топку некоторый избыток воздуха:

$$L = \alpha L_0 \qquad (V.9)$$

где L — практический расход воздуха; α — коэффициент избытка воздуха.

С увеличением избытка воздуха повышается общее количество дымовых газов, что приводит к росту потерь тепла с газами, уходящими в дымовую трубу. Наряду с этим понижается температура дымовых газов в топке, а следовательно, и интенсивность теплоотдачи радиантным трубам. Поэтому значение коэффициента избытка воздуха должно быть возможно меньшим. При работе трубчатых печей α обычно принимается равным 1,2—1,4. В печах с горелками, обеспечивающими беспламенное горение, как указывалось ранее, коэффициент избытка воздуха близок к единице ($\alpha = 1{,}05 \div 1{,}1$).

Количество дымовых газов $G_{д.г}$ (в кг/кг), образующихся при сгорании 1 кг топлива:

$$G_{д.г} = 1 + \alpha L_0 + W_ф \qquad (V.10)$$

где $W_ф$ — расход форсуночного пара, кг/кг.

Состав дымовых газов рассчитывают исходя из реакций сгорания составных частей топлива. Если известен элементарный состав топлива, то состав дымовых газов в расчете на 1 кг топлива

при полном его сгорании может быть определен на основе следующих уравнений:

$$\left.\begin{aligned} g_{CO_2} &= 0{,}03667C \\ g_{H_2O} &= 0{,}09H + 0{,}01W + W_ф \\ g_{N_2} &= \alpha L_0 \cdot 0{,}768 + 0{,}01N \\ g_{O_2} &= L_0(\alpha - 1)\,0{,}232 \\ g_{SO_2} &= 0{,}02S \end{aligned}\right\} \qquad (V.11)$$

где g_{CO_2}, g_{H_2O}, g_{N_2}, g_{O_2} и g_{SO_2} — количество соответствующих газов (в кг), образующихся при сгорании 1 кг топлива.

Объемы дымовых газов $V_т$ (в м³/кг), образующихся при сгорании 1 кг топлива при теоретическом и фактическом расходе воздуха, соответственно равны (при нормальных условиях):

$$V_т = V_0 - 0{,}056\left(H - \frac{O}{8}\right) + \frac{9H + W + 100W_ф}{80{,}5} \qquad (V.12)$$

$$V = V_т + (\alpha - 1)V_0 \qquad (V.13а)$$

или

$$V = \alpha V_0 - 0{,}056\left(H - \frac{O}{8}\right) + \frac{9H + W + 100W_ф}{80{,}5} \qquad (V.13б)$$

Объем дымовых газов при любой температуре

$$V_t = V\frac{t + 273}{273} \qquad (V.14)$$

Расчет тепловой баланса печи, к. п. д. печи и топки и расхода топлива

Тепловой баланс трубчатой печи обычно составляется в расчете на 1 кг топлива.

Приходные статьи теплового баланса:

1. Основное тепло, вносимое в печь, — тепло, выделяющееся при сгорании топлива (теплота сгорания топлива), $Q_н$.
2. Явное тепло топлива $q_т$ (теплосодержание топлива).
3. Тепло, вносимое в топку с воздухом, $q_в$.
4. Тепло форсуночного пара (теплосодержание форсуночного пара) $q_ф$.

Суммируя все приходные статьи теплового баланса, получим:

$$Q_{прих} = Q_н + q_т + q_в + q_ф = Q_н + c_т t_т + \alpha L_0 c_в t_в + W_ф c_{в.п} t_{в.п} \qquad (V.15)$$

где $c_т$, $c_в$, $c_{в.п}$ и $t_т$, $t_в$, $t_{в.п}$ — теплоемкость и температура топлива, воздуха, водяного пара.

Явное тепло топлива, воздуха и водяного пара обычно невелико, и часто им пренебрегают, за исключением тех случаев, когда воздух, поступающий на горение, предварительно подогрет. При отсутствии воздухоподогревателя $Q_{прих} \approx Q_н$.

Расходные статьи теплового баланса:

1. Тепло, полезно воспринятое в печи сырьем, $q_{пол}$.

2. Тепло, теряемое с уходящими из печи дымовыми газами, $q_{ух}$. Величина этих потерь, как уже отмечалось ранее, зависит от коэффициента избытка воздуха и от температуры уходящих газов. Температура уходящих газов должна быть выше температуры сырья, поступающего в камеру конвекции, и при естественной тяге не должна быть ниже 250 °С.

3. Тепло, теряемое в окружающую среду через тепловую изоляцию печи

$$q_{пот} = q_1 + q_2 \qquad (V.16)$$

где q_1, q_2 — потери через тепловую изоляцию, приходящиеся на долю радиантной и конвекционной камер соответственно.

Величина $q_{пот}$ составляет (0,03—0,08) $Q_п$, причем обычно около 80% этих потерь приходится на долю радиантной камеры.

4. Тепло, теряемое от механической и химической неполноты сгорания, $q_н$. В случае жидкого и газообразного топлива эти потери обычно не существенны и в расчет не принимаются.

Суммируем все расходные статьи теплового баланса:

$$Q_{расх} = q_{пол} + q_{ух} + q_{пот} + q_н \qquad (V.17)$$

Расход тепла равен приходу $Q_{прих} = Q_{расх}$, т. е.

$$Q_н + q_т + q_в + q_ф = q_{пол} + q_{ух} + q_{пот} + q_н \qquad (V.18)$$

откуда

$$q_{пол} = Q_н + q_т + q_в + q_ф - (q_{ух} + q_{пот} + q_н) \qquad (V.19)$$

к. п. д. печи:

$$\eta = \frac{q_{пол}}{Q_н} = \frac{Q_н + q_т + q_в + q_ф - (q_{ух} + q_{пот} + q_н)}{Q_н} \qquad (V.20)$$

В случае, когда можно пренебречь значениями $q_т$, $q_в$, $q_ф$ и $q_н$:

$$\eta = \frac{q_{пол}}{Q_н} \approx 1 - \frac{q_{ух}}{Q_н} - \frac{q_{пот}}{Q_н} \qquad (V.21)$$

К. п. д. топки $\eta_т$ учитывает только потери тепла в окружающую среду через тепловую изоляцию радиантной камеры и потери тепла от механической и химической неполноты сгорания:

$$\eta_т = \frac{Q_н + q_т + q_в + q_ф - (q_1 + q_н)}{Q_н} \qquad (V.22)$$

В случае, когда можно пренебречь значениями $q_т$, $q_в$, $q_ф$ и $q_н$:

$$\eta_т = \frac{Q_н - q_1}{Q_н} = 1 - \frac{q_1}{Q_н} \qquad (V.23)$$

К. п. д. топки обычно равен 0,93—0,98.

Расход топлива B (в кг/с) определяют из выражения:

$$B = \frac{Q_{пол}}{1000 q_{пол}} = \frac{Q_{пол}}{1000 Q_н \eta} \qquad (V.24)$$

где $Q_{пол}$ — полезная тепловая нагрузка печи, Вт.

В общем случае, когда в печи помещено несколько самостоятельных змеевиков для нагревания потоков различных веществ, $Q_{пол}$ равно сумме количеств тепла, полученных отдельными потоками:

$$Q_{пол} = \sum Q_i \qquad (V.25)$$

Тепло, полученное отдельным потоком, может быть определено по следующему выражению:

$$Q_i = 1000G_i(i_{i_к} - i_{i_н}) + Q_{i_{реакц}} \qquad (V.26)$$

где G_i — количество сырья, уходящее через рассматриваемый печной змеевик, кг/с; $i_{i_н}$, $i_{i_к}$ — соответственно удельная энтальпия потока, поступающего в змеевик и покидающего его, кДж/кг; $Q_{i_{реакц}}$ — теплота реакции (если в печном змеевике она есть), Вт.

Расчет радиантной камеры печи

В трубчатых печах передача тепла в основном происходит лучеиспусканием в камере радиации, одновременно выполняющей роль топочной камеры. Поэтому основной задачей расчета трубчатых печей является определение радиантной поверхности нагрева.

Радиантные трубы поглощают в основном тепло, излучаемое раскаленными частицами пламени, стенками кладки и потоком трехатомных дымовых газов. Радиантные трубы воспринимают также тепло, передаваемое свободной конвекцией (в результате возникновения конвекционных токов вблизи радиантных труб). Однако количество тепла, полученное за счет конвекции, по сравнению с количеством тепла, полученным за счет радиации, незначительно.

На интенсивность теплоотдачи в радиантной камере оказывают влияние многие факторы: характер топлива, коэффициент избытка воздуха, способ сжигания топлива, форма и величина поверхности экранных труб, форма и размеры самой топки и др.

Влияние многих факторов на процесс теплоотдачи обусловливает сложность и трудность расчета радиантной камеры печи.

В литературе описан целый ряд эмпирических и аналитических методов расчета трубчатых печей, предложенных отечественными и зарубежными исследователями.

Печи с факельным сжиганием топлива. Для печей с чисто факельным сжиганием топлива наиболее точным является аналитический метод Белоконя, основанный на совместном решении уравнений теплового баланса и теплоотдачи и учитывающий важнейшие факторы, которые влияют на теплоотдачу в радиантной камере.

Белоконь вводит понятие эквивалентной абсолютно черной поверхности H_s, т. е. такой поверхности, излучение которой на радиантные трубы при температуре дымовых газов на перевале $T_п$ равно всему прямому и отраженному излучению. Таким образом,

все излучающие источники (факел, кладка, дымовые газы) с различной температурой условно заменяются излучающей абсолютно черной поверхностью, температура которой $T_п$.

Величину H_S можно определить в соответствии с законом Стефана — Больцмана из уравнения:

$$Q_{р.л.} = C_S H_S \left[\left(\frac{T_п}{100}\right)^4 - \left(\frac{\theta}{100}\right)^4\right] \quad (V.27)$$

где $Q_{р.л}$ — количество лучистого тепла, переданного радиантным трубам, Вт; C_S — постоянная излучения абсолютно черного тела [5,77 Вт/(м²·К⁴)]; $T_п$ — температура дымовых газов на перевале, т. е. при переходе из топочной камеры в конвекционную, К; θ — средняя температура наружной поверхности радиантных труб, К.

Тепло, полученное радиантными трубами за счет конвекции, $Q_{р.к}$ определяется по уравнению:

$$Q_{р.к} = \alpha_к F_р (T_п - \theta) \quad (V.28)$$

где $F_р$ — поверхность радиантных труб; $\alpha_к$ — коэффициент теплоотдачи свободной конвекцией [в Вт/(м²·°С)]

$$\alpha_к = 2{,}1 \sqrt[4]{T_п - \theta} \quad (V.29)$$

Уравнение теплового баланса топки Белоконь представляет в следующем виде:

$$1000 B Q_н \eta_т = Q_1 + 1000 B G c_{pg} (t_п - t_0) \quad (V.30)$$

где B — расход топлива, кг/с; $\eta_т$ — к. п. д. топки; Q_1 — тепло, полученное радиантными трубами за счет лучеиспускания и конвекции, Вт

$$Q_1 = Q_{р.л} + Q_{р.к} \quad (V.31)$$

G — количество продуктов сгорания 1 кг топлива, кг/кг; c_{pg} — средняя теплоемкость продуктов сгорания в пределах температур t_0 и $t_п$, кДж/(кг·°С); $t_п$ — температура дымовых газов на перевале, °С; t_0 — приведенная температура исходной системы, °С.

Произведение Gc_{pg} представляет собой теплоемкость продуктов сгорания 1 кг топлива, которую можно рассчитать по следующей формуле:

$$Gc_{pg} = g_{CO_2} c_{p\,CO_2} + g_{H_2O} c_{p\,H_2O} + g_{N_2} c_{p\,N_2} + g_{O_2} c_{p\,O_2} + g_{SO_2} c_{p\,SO_2} \quad (V.32)$$

где g_{CO_2} и $c_{p\,CO_2}$, g_{H_2O} и $c_{p\,H_2O}$ и т. д. — количества различных газов (в кг), образующихся при сгорании 1 кг топлива, и их удельные теплоемкости.

За приведенную температуру исходной системы принимается условная температура, которую имели бы дымовые газы, если бы их энтальпия равнялась сумме энтальпий компонентов смеси, поступающей в топочную камеру (топливо, воздух, форсуночный водяной пар и газы рециркуляции, если они имеются).

Приведенная температура определяется по уравнению:

$$t_0 = \frac{c_т t_т + L c_в t_в + W_ф i_ф + G_{г.р} c_{г.р} t_{г.р}}{G c_{pg}} \quad (V.33)$$

где $c_т$, $c_в$ и $c_{г.р}$ — соответственно теплоемкость топлива, воздуха и газов рециркуляции, кДж/(кг·°С); $t_т$, $t_в$ и $t_{г.р}$ — соответственно температура топлива, воздуха и газов рециркуляции, °С; $W_ф$ — расход форсуночного пара, кг/кг; $i_ф$ — явное тепло водяного пара, равное произведению теплоемкости на температуру, кДж/кг; $G_{г.р}$ — количество газов рециркуляции, кг/кг.

Согласно уравнению теплового баланса топки (V.30), тепло, полезно выделенное в печи при сгорании топлива, передается радиантным трубам в количестве Q_1 и уносится с дымовыми газами в камеру конвекции в количестве $BGc_{pg}(t_п - t_0)$.

При отсутствии передачи тепла в топке, когда $Q_1 = 0$, уравнение (V.30) имеет вид:

$$BQ_н\eta_т = BGc_{pg}(t_{макс} - t_0) \quad (V.34)$$

где $t_{макс}$ — максимальная расчетная температура горения, т. е. температура, которую имели бы дымовые газы при отсутствии передачи тепла к радиантным трубам

$$t_{макс} = t_0 + \frac{Q_н\eta_т}{Gc_{pg}} \quad (V.35)$$

Подставив в уравнение (V.30) значения $Q_{р.л}$ и $Q_{р.к}$ соответственно из уравнений (V.27) и (V.28) и решив полученное уравнение теплового баланса топки с уравнением (V.35), получим:

$$\frac{C_S H_S \cdot 10^{-8}}{1000BGc_{pg} + \alpha_к F_р} T_п^4 + T_п = T_{макс} - \Delta\theta \quad (V.36)$$

где $\Delta\theta$ — температурная поправка теплопередачи в топке, характеризующая превышение предельной теплоотдачи конвекцией над обратным излучением экрана ($\Delta\theta > 0$) или наоборот ($\Delta\theta < 0$):

$$\Delta\theta = \frac{\alpha_к F_р (T_{макс} - \theta) - C_S H_S \theta^4 \cdot 10^{-8}}{1000BGc_{pg} + \alpha_к F_р} \quad (V.37)$$

Для упрощения расчетных уравнений Белоконь ввел понятия характеристики излучения β_S и аргумента излучения X

$$\beta_S = \frac{T_п}{T_{макс} - \Delta\theta} \quad (V.38)$$

и

$$X = \frac{10 C_S H_S}{1000BGc_{pg} + \alpha_к F_р} \left(\frac{T_{макс} - \Delta\theta}{1000}\right)^3 \quad (V.39)$$

Преобразовав уравнение (V.36) к виду

$$\frac{10 C_S H_S}{1000BGc_{pg} + \alpha_к F_р} \left(\frac{T_{макс} - \Delta\theta}{1000}\right)^3 \left(\frac{T_п}{T_{макс} - \Delta\theta}\right)^4 + \frac{T_п}{T_{макс} - \Delta\theta} = 1 \quad (V.40)$$

и учитывая уравнения (V. 38) и (V. 39), получим уравнение, связывающее значения X и β_S

$$X\beta_S^1 + \beta_S = 1 \qquad (V.41)$$

из которого может быть найдено выражение для β_S:

$$\beta_S = \frac{1}{0{,}25 + \sqrt{0{,}1875 + \sqrt{0{,}141 + X + \varphi(X)}}} \qquad (V.42)$$

В технических расчетах вполне допустимо принимать $\varphi(X) \approx 0$. Тогда

$$\beta_S = \frac{1}{0{,}25 + \sqrt{0{,}1875 + \sqrt{0{,}141 + X}}} \qquad (V.43)$$

Графическая зависимость β_S от X приведена на рис. V. 12.

Количество тепла, воспринимаемое радиантными трубами, можно определить и из такого уравнения:

$$Q_1 = 1000BGc_{pg}(T_{\text{макс}} - T_{\text{п}}) \qquad (V.44)$$

Смысл этого уравнения заключается в том, что тепло, выделяемое в топке при охлаждении дымовых газов от расчетной максимальной температуры горения $T_{\text{макс}}$ до температуры на перевале $T_{\text{п}}$, воспринимается радиантными трубами.

Уравнение (V. 44) совместно с уравнением (V. 34) позволяет определить коэффициент прямой отдачи топки μ, который представляет собой отношение прямой отдачи топки к теплу, полезно выделенному при сгорании топлива:

$$\mu = \frac{Q_1}{1000BQ_{\text{н}}\eta_{\text{г}}} = \frac{T_{\text{макс}} - T_{\text{п}}}{T_{\text{макс}} - T_0} \qquad (V.45)$$

Согласно уравнению (V. 38), абсолютная температура дымовых газов на перевале определяется выражением:

$$T_{\text{п}} = \beta_S(T_{\text{макс}} - \Delta\theta) \qquad (V.46)$$

Для определения величины эквивалентной абсолютно черной поверхности H_S Белоконь составил уравнение теплового баланса для сплошного экрана (считая, что расстояние между центрами труб S равно наружному диаметру трубы) и, решив это уравнение совместно с уравнением (V. 27), вывел следующее конечное уравнение для H_S:

$$H_S = \frac{\varepsilon_V}{\varphi(T)}(\varepsilon_H H_{\text{л}} + \beta\varepsilon_F F) \qquad (V.47)$$

где ε_V, ε_H и ε_F — степень черноты поглощающей среды (продукты горения и факел), поверхности экрана и кладки печи; $H_{\text{л}}$ — эквивалентная плоская поверхность экрана, которую принято также называть эффективной лучевоспринимающей поверхностью, м^2; F — неэкранированная поверхность кладки топки, м^2; β — коэффициент; $\varphi(T)$ — функция, зависящая от распределения температур в топке (в среднем составляет 0,80—0,85).

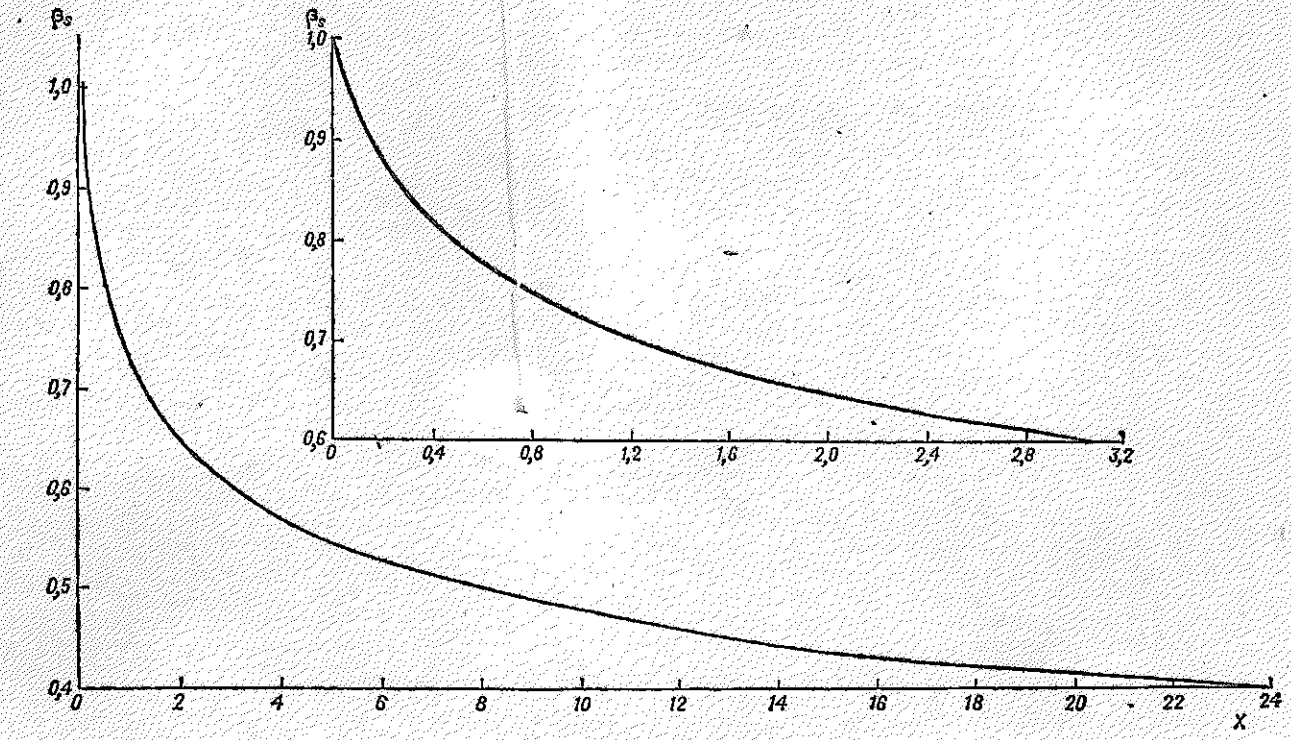


Рис. V.12. Зависимость характеристики излучения β_S от аргумента излучения X.

Величина ε_V зависит от концентрации трехатомных газов в продуктах сгорания топлива. Адельсон рекомендует следующее приближенное уравнение для определения ε_V:

$$\varepsilon_V = \frac{2}{1 + 2{,}15\alpha} \qquad (V.48)$$

Степени черноты экрана и кладки могут быть приняты:

$$\varepsilon_H = \varepsilon_F = 0{,}9$$

Коэффициент β находят по уравнению:

$$\beta = \frac{1}{1 + \dfrac{\varepsilon_V}{1 - \varepsilon_V} \dfrac{1}{\varepsilon_H \rho_{FH}}} \qquad (V.49)$$

где ρ_{FH} — угловой коэффициент взаимного излучения поверхности экрана и кладки.

Величину ρ_{FH} определяют приближенно, в зависимости от соотношения $H_л/F$:

при $H_л/F < 0{,}5$

$$\rho_{FH} = \frac{H_л}{F} \qquad (V.50)$$

при $H_л/F \geqslant 0{,}5$

$$\rho_{FH} = \frac{H_л}{F + H_л} = \frac{H_л}{\sum F} = \psi \qquad (V.51)$$

где $\sum F$ — суммарная поверхность всей кладки (экранированной и неэкранированной); ψ — степень экранирования топки (величина степени экранирования топки находится в пределах 0,3—0,8, однако чаще всего она изменяется в интервале 0,35—0,5).

Для перехода от эквивалентной плоской поверхности $H_л$ к фактической поверхности нагрева радиантных труб $F_р$ пользуются следующими зависимостями.

Как известно, действительные экраны в трубчатых печах не сплошные, т. е. $S > d_н$. Обычно расстояние между осями труб S составляет $(1{,}65 \div 2{,}0)\, d_н$, где $d_н$ — наружный диаметр труб.

Количество тепла, полученное таким экраном, всегда меньше, чем полученное сплошным экраном, занимающим такую же поверхность кладки. Причем разница в получаемом тепле увеличивается с увеличением отношения $S/d_н$ и может быть определена фактором формы экрана K по рис. V. 13 (для однорядного и двухрядного экранов).

Фактор формы экрана K равен отношению количества тепла, поглощенного радиантными трубами, к количеству тепла, поглощенного при тех же условиях сплошным экраном, равным по величине заэкранированной поверхности кладки.

Для часто встречающегося в практике расстояния между центрами труб $S = 2d_н$ значение фактора формы K, как видно из графика, составляет для двухрядного экрана 0,98 и для однорядного — 0,87.

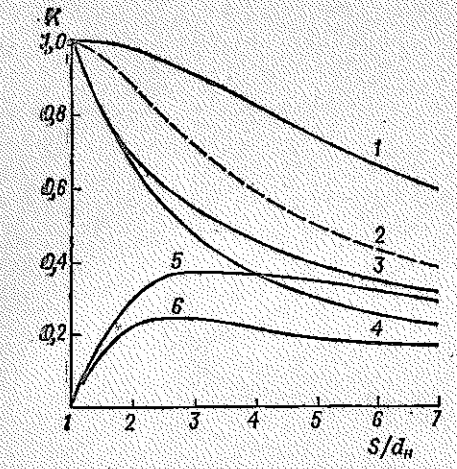


Рис. V. 13. График для определения фактора формы K для однорядного (— — — —) и двухрядных (————) экранов:

1—общее количество тепла, передаваемое двум рядам; *2*—общее количество тепла, передаваемое одному ряду; *3*—количество тепла, передаваемое нижнему ряду; *4*—прямое излучение, передаваемое нижнему ряду; *5*—общее количество тепла, передаваемое верхнему ряду; *6*—прямое излучение, передаваемое верхнему ряду.

Таким образом, для получения одного и того же количества тепла радиантные трубы должны иметь бо́льшую заэкранированную поверхность кладки H, чем сплошной экран:

$$H = \frac{H_л}{K} \qquad (V.52)$$

Тогда поверхность нагрева радиантных труб определится по уравнениям:

для однорядного экрана

$$F_{рI} = \pi \frac{H_I}{(S/d_н)} \qquad (V.53)$$

для двухрядного экрана

$$F_{рII} = \pi \frac{2H_{II}}{(S/d_н)} \qquad (V.54)$$

где H_I и H_{II} — заэкранированная поверхность кладки однорядного и двухрядного экранов соответственно.

При расстоянии между центрами труб $S = 2d_н$ последние уравнения примут вид:

$$F_{рI} = \frac{\pi}{2} H_I \qquad (V.55)$$

$$F_{рII} = \pi H_{II} \qquad (V.56)$$

Порядок расчета радиантной секции. Прежде чем приступить к расчету радиантной секции, необходимо рассчитать процесс горения, тепловой баланс печи, к. п. д. печи и топки и расход топлива, как это описано выше.

При расчете радиантной секции следует определить количество тепла, воспринятое радиантными трубами Q_I, поверхность радиантных труб $F_р$, температуру дымовых газов на перевале $t_п$, теплонапряженность радиантных труб $Q_{нр}$. Определение этих величин можно проводить в следующем порядке.

1. Задают температуру дымовых газов на перевале $t_п$. Верхний предел значения этой температуры принимают исходя из допустимой теплонапряженности для первых рядов труб конвекционной секции, зависящей, в свою очередь, от характера нагреваемого сырья, скорости его движения в трубах и теплостойкости металла труб.

Нижний предел значения $t_п$ принимают исходя из следующих соображений: во-первых, температура дымовых газов над перевалом должна быть не ниже, чем температура сырья в радиантных

трубах, расположенных непосредственно над перевальной стенкой, и, во-вторых, снижение температуры газов на перевале соответствует более низкой температуре в радиантной камере и приводит к нежелательному увеличению общей поверхности теплообмена.

Обычно $t_п$ находится в пределах 750—900 °С, причем чаще всего 800—850 °С.

2. Определяют количество тепла, уносимое дымовыми газами из радиантной камеры печи (на 1 кг топлива), $q_п$ по уравнению:

$$q_п = Gc_{pg}t_п = (g_{CO_2}c_{p\,CO_2} + g_{H_2O}c_{p\,H_2O} + g_{N_2}c_{p\,N_2} + g_{O_2}c_{pO_2})\,t_п \qquad (V.57)$$

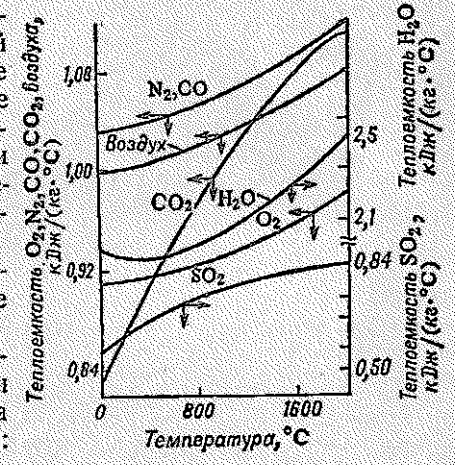


Рис. V.14. Средние массовые теплоемкости газов.

Значения теплоемкостей могут быть определены по рис. V.14 при средней температуре между t_0 и $t_п$. Если топливо и воздух подаются без предварительного подогрева, значения теплоемкостей без большого ущерба для точности расчета можно определять при температуре $t_п/2$.

3. Определяют количество тепла, передаваемое радиантным трубам:

$$Q_1 = 1000B\,(Q_н\eta_т - q_п) \qquad (V.58)$$

4. Определяют количество тепла, передаваемое конвекционным трубам:

$$Q_к = Q_{пол} - Q_1 \qquad (V.59)$$

5. Определяют энтальпию сырья на входе в радиантную секцию:

$$i = i_к - \frac{Q_1}{G_с \cdot 1000} \qquad (V.60)$$

($G_с$ — общее количество сырья; $i_к$ — энтальпия сырья на выходе из печи), а по ней — температуру t_2 сырья, поступающего в радиантную секцию.

6. Определяют среднюю температуру сырья в радиантной секции:

$$t_{ср} = \frac{t_2 + t_к}{2} \qquad (V.61)$$

где $t_к$ — температура сырья на выходе из печи.

7. Задаются разностью температур Δt между средними температурами наружной поверхности радиантных труб θ (К) и нагреваемого в трубах сырья $t_{ср} + 273$. Затем определяют среднюю температуру наружной поверхности радиантных труб:

$$\theta = (t_{ср} + 273) + \Delta t \qquad (V.62)$$

Значение величины Δt на основании опыта принимается в пределах 20—60 °С. Величина Δt зависит от теплонапряженности труб, толщины стенки труб, величины загрязнения наружной и внутренней поверхности труб и может быть рассчитана только после определения теплонапряженности труб. Однако неточность в определении Δt мало влияет на результаты расчета теплоотдачи в радиантной секции. В случае необходимости после определения теплонапряженности радиантных труб величину Δt можно скорректировать путем определения температуры наружной поверхности труб.

8. Определяют приведенную температуру исходной системы по уравнению (V. 33).

9. Определяют максимальную расчетную температуру горения по уравнению (V. 35).

10. Далее определяют величину поверхности радиантных труб $F_р$, которая должна обеспечить снижение температуры дымовых газов на перевале до принятой величины $t_п$. Для этого необходимо задать значение эквивалентной абсолютно черной поверхности H_S. Для облегчения выбора значения H_S Адельсон предложены вспомогательные графики (рис V.15), позволяющие достаточно точно выбрать при принятой температуре дымовых газов на перевале и температуре экрана величину эквивалентной абсолютно черной поверхности H_S. Последовательность расчета с применением этих графиков следующая. По одному из них определяют значение параметра q_S в зависимости от принятой температуры дымовых газов на перевале $t_п$ и максимальной расчетной температуры горения $t_{макс}$:

$$q_S = \frac{Q}{H_S} \qquad (V.63)$$

где Q — общее количество полезного тепла, внесенного в топку, Вт.

Графики составлены для трех значений средней температуры наружной стенки радиантных труб: 200, 400 и 600 °С. Если фактическая температура стенки труб не совпадает со значениями, для которых построены графики, то определяются величины q_S для всех трех значений $t_{ст}$ (200, 400 и 600 °С), затем строится вспомогательная кривая $q_S = f(t_{ст})$, при помощи которой определяется q_S для фактической температуры стенки.

11. Определяют общее количество полезного тепла, внесенного в топку:

$$Q = 1000B(Q_н\eta_т + \alpha L_0 c_в t_в + W_ф c_{в.п} t_{п.п} + c_т t_т) \qquad (V.64)$$

Без подогрева воздуха эта величина с достаточной для технических расчетов точностью может быть вычислена из выражения:

$$Q = 1000BQ_н\eta_т \qquad (V.65)$$

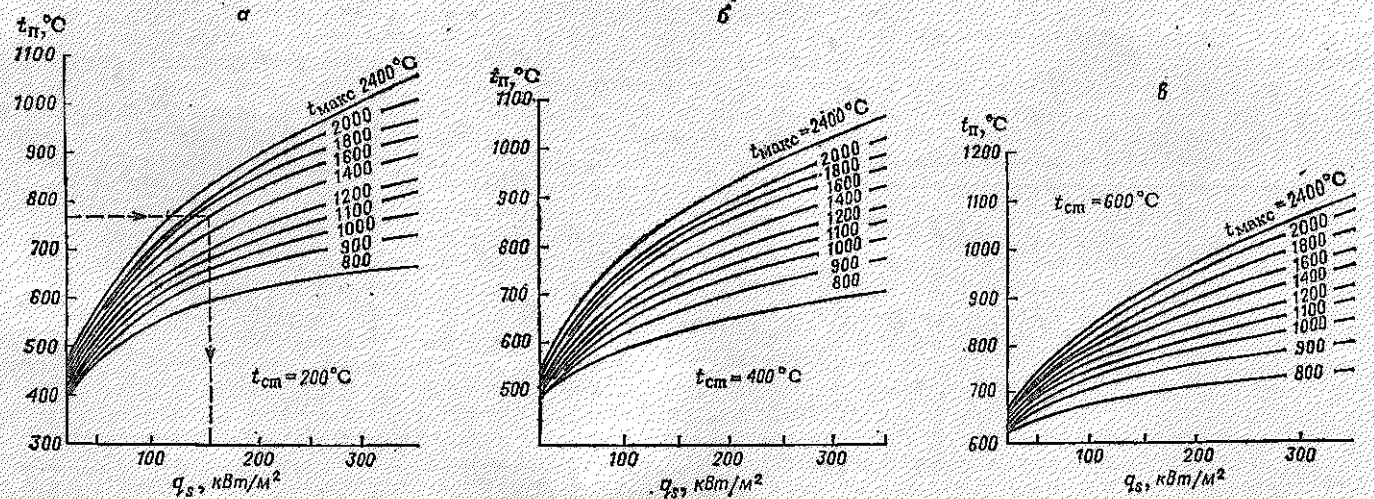
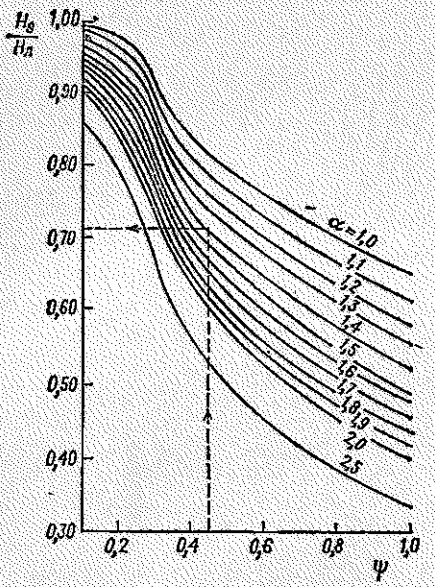


Рис. V.15. Зависимость температуры газов на перевале $t_п$ от максимальной температуры горения $t_{макс}$ и параметра $q_S = Q/H_S$ для постоянной температуры экрана $t_{ст}$.



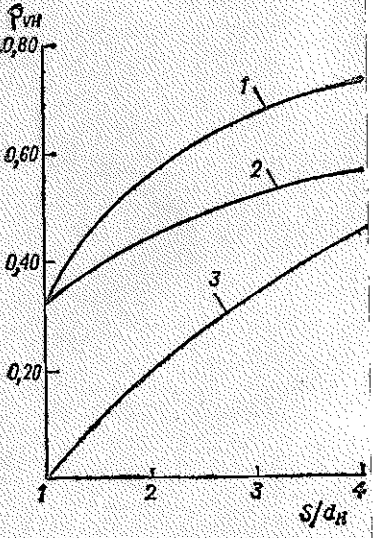


Рис. V.16. График для определения величины $H_S/H_л$.

Рис. V.17. Зависимость ρ_{VH} от $S/d_н$:
1—однорядный экран; *2*—двухрядный экран, первый ряд; *3*—двухрядный экран, второй ряд.

12. Определяют из выражения (V.63) предварительное значение величины эквивалентной абсолютно черной поверхности:

$$H_S = \frac{Q}{q_S} \qquad (V.66)$$

13. Задаются степенью экранирования кладки $\psi = H_л/(H_л + F)$ и затем на рис. V.16 при принятом значении ψ и коэффициенте избытка воздуха α определяют величину $H_S/H_л$.

Задавшись определенной степенью экранирования, в дальнейшем при выборе конструктивных размеров топки необходимо обеспечить принятую величину ψ.

14. Определяют величину эквивалентной плоской поверхности:

$$H_л = H_S : \frac{H_S}{H_л} \qquad (V.67)$$

15. Принимают расстояние между центрами труб и размещение труб в один или в два ряда и определяют величину заэкранированной поверхности кладки $H = H_л/K$, где K — фактор формы экрана, определяемый по рис. V.13 в зависимости от расстояния между осями труб и принятого размещения.

16. Определяют поверхность нагрева радиантных труб $F_р$ по уравнению (V.53) или (V.54), а при расстоянии между центрами труб $S = 2d$ — по уравнению (V.55) или (V.56).

17. Определяют величину неэкранированной поверхности кладки:

$$F = \left(\frac{1}{\psi} - 1\right) H_л \qquad \text{(V. 68)}$$

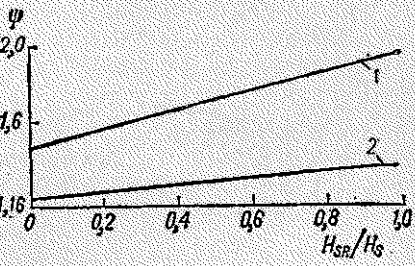


Рис. V. 18. Зависимость ψ от H_{SR}/H_S; *1* — беспламенное горение; *2* — пламенное горение со свободным факелом.

18. Определяют более точно значение H по уравнению (V. 47) и сверяют его с ранее найденным значением.

Для этого предварительно определяют степень черноты поглощающей среды ε_V по уравнению (V. 48), угловой коэффициент взаимного излучения поверхности экрана и кладки ρ_{FH} по уравнению (V. 50) или (V. 51) и коэффициент β по уравнению (V. 49).

Разница между значением эквивалентной абсолютно черной поверхности, рассчитанным более точно по уравнению (V. 47), и предварительно найденным значением обычно мала. Поэтому часто можно ограничиться только нахождением предварительного значения величины H_S.

Дальнейший расчет сводится к проверке температуры дымовых газов на перевале и определению напряженности радиантных труб.

19. Определяют коэффициент теплоотдачи свободной конвекцией от дымовых газов к радиантным трубам $\alpha_к$ по уравнению (V. 29).

20. Определяют температурную поправку $\Delta\theta$ по уравнению (V. 37).

21. Определяют аргумент излучения X по уравнению (V. 39).

22. Определяют характеристику излучения β_S по уравнению (V. 43) или по рис. V. 12.

23. Определяют температуру дымовых газов на перевале по уравнению (V. 46) и сравнивают со значением $t_п$, принятым в начале расчета (см. п. 1). Если рассчитанная температура незначительно отличается от принятой величины, то результаты вычислений являются окончательными. Если же полученная расчетом температура газов на перевале значительно отличается от ранее принятой, то следует провести пересчет. При этом возможны два случая.

В первом случае, когда полученное расчетом значение температуры на перевале приемлемо, задачей пересчета является корректирование расчетных данных. Для этого принимают новое значение температуры дымовых газов на перевале и проводят соответствующий пересчет по изложенной схеме. Обычно подобный пересчет не вносит ощутимого изменения в значение температуры дымовых газов на перевале, определяемой по уравнению (V. 46).

Во втором случае может оказаться, что найденное расчетное значение температуры дымовых газов на перевале неприемлемо

(завышено или занижено). Это свидетельствует о том, что выбранная поверхность радиантных труб мала или велика. Поэтому для получения приемлемой температуры необходимо изменить поверхность радиантных труб, скорректировав в расчете те величины, в которые входит $F_р$.

24. Определяют коэффициент прямой отдачи топки μ по уравнению (V. 45).

25. Определяют количество тепла, полученное радиантными трубами:

$$Q_1 = 1000BQ_н\eta_т\mu \qquad (V.69)$$

26. Определяют среднюю теплонапряженность радиантных труб:

$$Q_{пр} = \frac{Q_1}{F_р} \qquad (V.70)$$

Если полученная величина оказывается неподходящей для данного технологического процесса, то следует задать другое значение $t_п$ и проделать расчет заново. При этом необходимо иметь в виду, что при увеличении $t_п$ повышается теплонапряженность радиантных труб и понижается требуемая их поверхность, и наоборот.

Печи с беспламенными горелками. В топках с излучающими стенами соотношение теплообмена между факелом, газообразными продуктами горения, стенами кладки и трубным экраном резко отличается от такового в топках печей с факельным сжиганием топлива. В последних 80—90% тепла передается непосредственно от факела и газов трубному экрану, а остальные 10—20% — от газов через неэкранированные стены; в печах с излучающими стенами (из беспламенных панельных горелок) от газов непосредственно излучается только 20—30% всего тепла. Остальные 70—80% сообщаются конвекцией и излучением от газов к поверхности туннелей и неэкранированным стенам и уже от них — трубному экрану.

Поэтому при тепловом расчете необходимо более точно подсчитать теплоотдачу от вторичных излучателей. Метод расчета топки с излучающими стенами, основанный на методе Белоконя, разработан Бахшияном *. Основная расчетная формула метода сводится к определению температуры газов, покидающих радиантную камеру:

$$T_п = \sqrt[4]{\frac{1}{\psi}\left[\frac{100^4}{C_S H_S}(Q_1 - Q_{р.к}) + \theta^4\right]} \qquad (V.71)$$

Эквивалентная абсолютно черная поверхность

$$H_S = H_{SR} + H_{SV} \qquad (V.72)$$

---

* Бахшиян Ц. А. В кн. Трубчатые печи. Труды Гипронефтемаш. Вып. 5 (15). М., «Химия», 1969, с. 5—104.

где

$$H_{SR}=\varepsilon_H\varepsilon_R(1-\varepsilon_V)\left[\Pi_{RH}+\frac{(1-\varepsilon_V)\varepsilon_F\Pi_{RF}\Pi_{FH}}{\varepsilon_V\Pi_{VF}+(1-\varepsilon_V)(\varepsilon_R\Pi_{RF}+\varepsilon_H\Pi_{FH})}\right] \quad (V.73)$$

$$H_{SV}=\varepsilon_V\varepsilon_H\left[\Pi_{VH}+\frac{(1-\varepsilon_V)\varepsilon_F\Pi_{FH}\Pi_{VF}}{\varepsilon_V\Pi_{VF}+(1-\varepsilon_V)(\varepsilon_R\Pi_{RF}+\varepsilon_H\Pi_{FH})}\right] \quad (V.74)$$

где ε_V, ε_H, ε_R, ε_F — степень черноты соответственно газового слоя, экрана, излучающей стены и кладки; Π_{FH}, Π_{RH}, Π_{RF}, Π_{VH}, Π_{VF} — расчетные поверхности взаимного излучения: соответственно отражающей стены и экрана, излучающей стены и экрана, излучающей и отражающей стены, газового слоя и экрана и газового слоя и отражающей стены.

Для определения Π_{RH} и Π_{FH} трубный экран заменяют сплошной плоской поверхностью, и отклонение величины действительной поверхности экрана от принятой сплошной учитывают при помощи коэффициента K:

$$\Pi_{RH}=K\Pi'_{RH}$$

$$\Pi_{FH}=K\Pi'_{FH}$$

где Π'_{RH} и Π'_{FH} — расчетные поверхности взаимного излучения при замене трубного экрана плоской стеной, которые определяют по

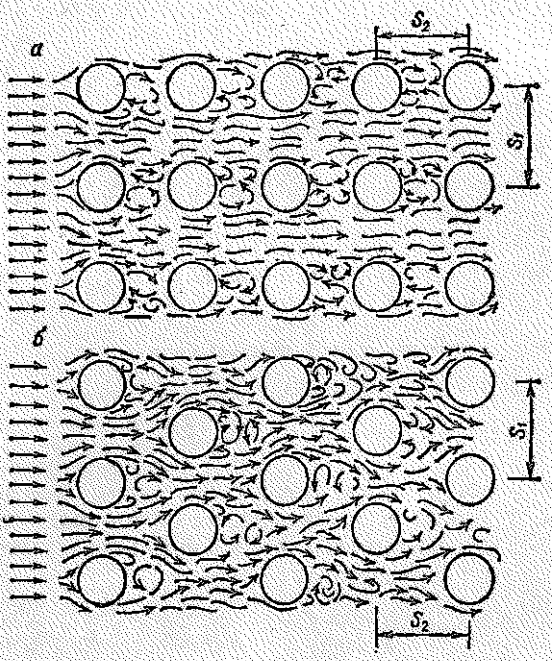


Рис. V.19. Характер движения газа в коридорных (*а*) и шахматных (*б*) пучках труб.

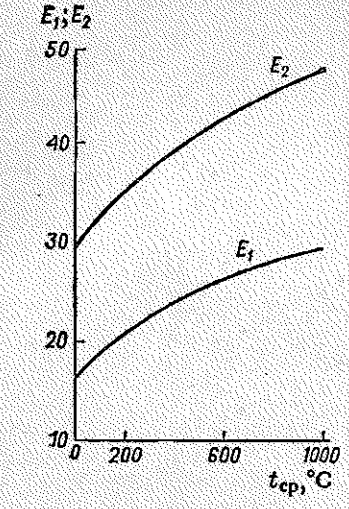


Рис. V.20. Зависимость коэффициентов E_1 и E_2 уравнения (V.90) от температуры дымовых газов или воздуха.

методу Поляка по правилу натянутой нити (величина расчетной поверхности равна длине тел, умноженной на разность полусумм внутренних и внешних нитей).

Значение коэффициента K можно найти, например, по графику на рис. V.13.

Поверхность взаимного излучения газового слоя и кладки F равна поверхности этой кладки:

$$П_{VF} = F$$

Поверхность взаимного излучения газового слоя и экрана F_ρ:

$$П_{VH} = \rho_{VH} F_\rho$$

где ρ_{VH} — коэффициент приведения экранной поверхности к эквивалентной плоской поверхности, зависящий от отношения шага к диаметру (рис. V.17).

В формуле (V.71) коэффициент

$$\psi = \psi_V + \frac{H_{SR}}{H_S}(\psi_R - \psi_V) \qquad (V.75)$$

где ψ_V и ψ_R — коэффициенты в принятой Бахшияном зависимости температур излучающей поверхности T_R и газовой среды T_V от температуры газов $T_п$, покидающих топку:

$$T_V^4 = \psi_V T_п^4$$
$$T_R^4 = \psi_R T_п^4$$

Коэффициент ψ можно определить по графику рис. V.18 в зависимости от отношения H_{SR}/H_S.

Так как входящие в расчетную формулу (V.71) величины Q_1 и $Q_{р.к}$ зависят от $T_п$, расчет $T_п$ проводится методом последовательных приближений.

Расчет конвекционной камеры печи

Поверхность конвекционных труб

$$F_к = \frac{Q_к}{\Delta t_{ср} K} \qquad (V.76)$$

где $Q_к$ — количество тепла, воспринимаемое конвекционными трубами; $\Delta t_{ср}$ — средняя разность температур между дымовыми газами и нагреваемым сырьем; K — коэффициент теплопередачи от дымовых газов к нагреваемому сырью.

Величина $Q_к$ может быть определена по разности между общим количеством тепла, сообщаемым сырью в печи, $Q_{пол}$ и количеством тепла, воспринимаемым радиантными трубами, Q_1:

$$Q_к = Q_{пол} - Q_1$$

Средняя разность температур между дымовыми газами и нагреваемым сырьем $\Delta t_{ср}$ зависит в основном от начальных и конечных температур потоков дымовых газов и сырья $(t'_{д.г}, t''_{д.г}, t'_{с}, t''_{с})$, а также от схемы теплообмена:

$$\Delta t_{ср} = \frac{\Delta t_1 - \Delta t_2}{\ln \frac{\Delta t_1}{\Delta t_2}} \qquad (V.77)$$

где Δt_1 и Δt_2 — наибольшая и наименьшая разности температур потоков.

Значения Δt_1 и Δt_2 определяются по формулам:

$$\Delta t_1 = \Delta t_{ар} + \frac{1}{2}\Delta T \qquad (V.78)$$

$$\Delta t_2 = \Delta t_{ар} - \frac{1}{2}\Delta T \qquad (V.79)$$

где $\Delta t_{ар}$ — разность средних арифметических температур потоков

$$\Delta t_{ар} = \frac{t'_{д.г} + t''_{д.г}}{2} - \frac{t'_{с} + t''_{с}}{2} \qquad (V.80)$$

ΔT — характеристическая разность температур потоков

$$\Delta T = \sqrt{(\Delta t_{д.г} + \Delta t_{с})^2 - 4P\,\Delta t_{д.г}\Delta t_{с}} \qquad (V.81)$$

$\Delta t_{д.г}$ — перепад температур потока дымовых газов в конвекционной части печи

$$\Delta t_{д.г} = t'_{д.г} - t''_{д.г} \qquad (V.82)$$

$\Delta t_{с}$ — перепад температур потока сырья в конвекционной части печи

$$\Delta t_{с} = t''_{с} - t'_{с} \qquad (V.83)$$

P — индекс противоточности конвекционной части печи, зависящий от схемы теплообмена.

Значения P для различных схем теплообмена приведены в табл. V. 2.

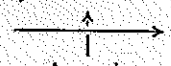
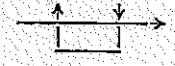
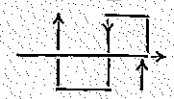
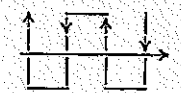
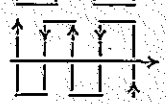
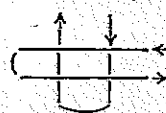
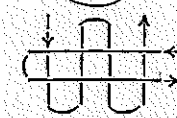
Для расчета K необходимо определить коэффициенты теплоотдачи от дымовых газов к стенке трубы α_1 и от стенки трубы к нагреваемому сырью α_2. Как известно, теплоотдача со стороны дымовых газов складывается из теплоотдачи за счет прямого соприкосновения с дымовыми газами, излучения от трехатомных несветящихся газов и излучения кладки:

$$\alpha_1 = \alpha_к + \alpha_{л.г} + \alpha_{л.к} \qquad (V.84)$$

где $\alpha_к$, $\alpha_{л.г}$ и $\alpha_{л.к}$ — соответственно коэффициенты теплоотдачи конвекцией, излучением трехатомных несветящихся газов и излучением кладки.

Таблица V. 2

Значения индекса противоточности для различных схем теплообмена

Вид теплообменной поверхности	Схема теплообмена	P
Прямоток		0
Противоток		1,00
Симметричный U-образный элемент		0,50
Оба тока однократные		0,56
Первый ток однократный, второй двухкратный		0,88
То же, но второй ток трехкратный		0,95
То же, но второй ток четырехкратный		0,98
То же, но второй ток пятикратный и более		1,00
Оба тока двухкратные		0,90
Один ток двухкратный, второй четырехкратный		0,49

Излучение кладки незначительно [$\alpha_{л.к} = 2 \div 5$ Вт/(м^2·°С)], и его принято учитывать в виде коэффициента равного 1,1. В этом случае

$$\alpha_1 = 1{,}1\,(\alpha_к + \alpha_{л.г}) \qquad \text{(V. 85)}$$

Величина $\alpha_к$ определяется по формулам теплоотдачи для случая внешнего обтекания труб.

Продольное омывание дымовыми газами конвекционных труб встречается сравнительно редко. Наиболее распространен поперечный ход газов.

Теплоотдача в условиях поперечного омывания пучка труб зависит помимо обычных факторов (скорости, температуры газа и т. п.) также и от компоновки пучка (в коридорном или в шахмат-

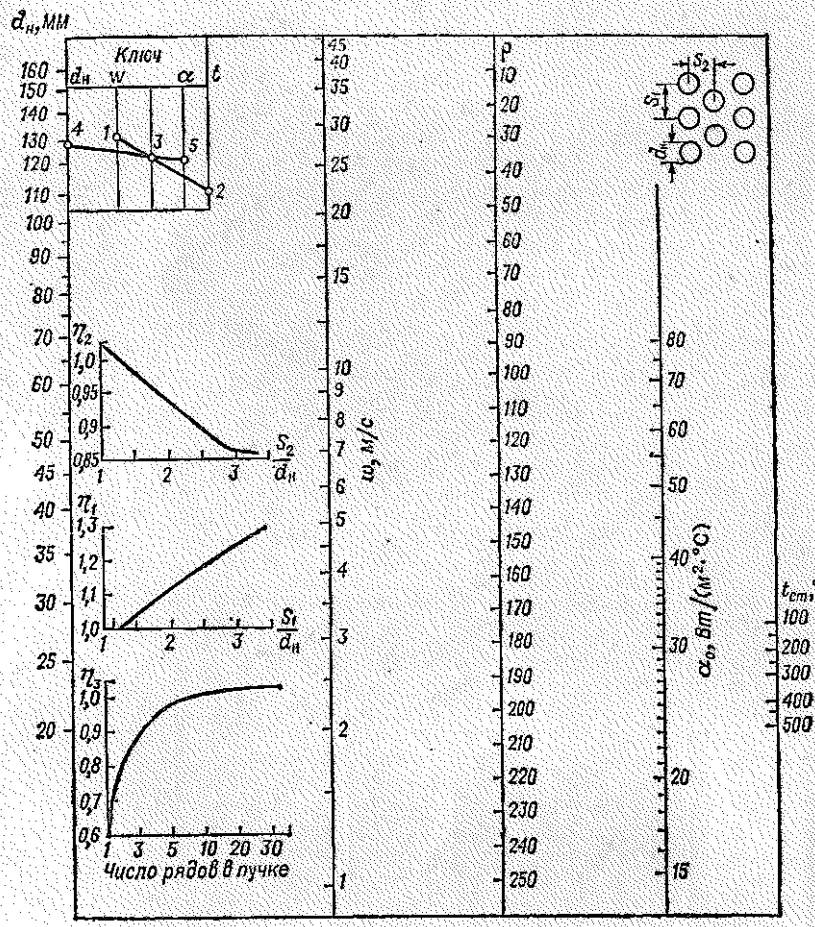


Рис. V. 21. Номограмма для определения коэффициента теплоотдачи $\alpha_к$.

ном порядке), числа рядов труб в направлении движения дымовых газов и шага труб по ширине и глубине пучка S_1 и S_2 (рис. V. 19).

Условия омывания первого ряда труб в обоих пучках одинаковы и близки к условиям омывания единичной трубы. Газовый поток омывает трубу в лобовой части и затем отрывается от нее. Для последующих же рядов характер омывания изменяется. В коридорных пучках все трубки второго и последующего рядов находятся в вихревой зоне впереди стоящих; между трубами по глубине пучка получается застойная (мертвая) зона со слабой циркуляцией газа, в результате чего лобовые и кормовые части последующих рядов труб омываются менее интенсивно, чем в первом ряду. В шахматных пучках характер омывания труб во всех рядах близок между собой.

Теплоотдача к трубам второго и третьего рядов всегда возрастает по сравнению с теплоотдачей к трубам первого ряда как в шахматном, так и в коридорном пучках. Объясняется это возрастанием турбулентности потока при его движении через пучок. После третьего ряда труб турбулентность потока стабилизируется. При прочих равных условиях теплоотдача в шахматных пучках всегда выше, чем в коридорных.

Коэффициент теплоотдачи для условий поперечного омывания пучка труб может быть рассчитан по формуле

$$\mathrm{Nu} = C\varepsilon_m \mathrm{Re}^n \qquad \text{(V. 86)}$$

в которой за определяющий размер принят наружный диаметр труб и за определяющую скорость — линейная скорость в наиболее узком сечении пучка.

Формула (V. 86) применима только в случаях омывания труб топочными газами или воздухом.

Значения коэффициента ε_m и показателя степени n зависят от схемы расположения труб и порядкового номера ряда и приведены в табл. V. 3.

Таблица V. 3

Значения коэффициента εm и показателя степени n при различном расположении конвекционных труб

Номер ряда	Коридорное		Шахматное	
	n	ε_m	n	ε_m
1	0,60	0,15	0,60	0,15
2	0,65	0,138	0,60	0,20
3	0,65	0,138	0,60	0,255
4	0,65	0,138	0,60	0,255

Коэффициент C является функцией шага труб:

при $\frac{S_1}{d_н} = 1{,}2 \div 3 \quad C = 1 + 0{,}1\frac{S_1}{d_н}$

при $\frac{S_1}{d_н} > 3 \qquad C = 1{,}3 = \text{const}$

Если формулу (V. 86) развернуть, то получим:

$$\alpha_к = C\varepsilon_m \frac{\lambda}{d_н}\left(\frac{w d_н \rho}{\mu}\right)^n = C\varepsilon_m E \frac{(w\rho)^n}{d_н^{1-n}} \qquad \text{(V. 87)}$$

где $E = \lambda/\mu^n$.

В зависимости от значения n формула (V. 87) принимает вид: при $n = 0{,}60$

$$\alpha_к = C\varepsilon_m B_1 \frac{(w\rho)^{0,6}}{d_н^{0,4}} \qquad \text{(V. 88)}$$

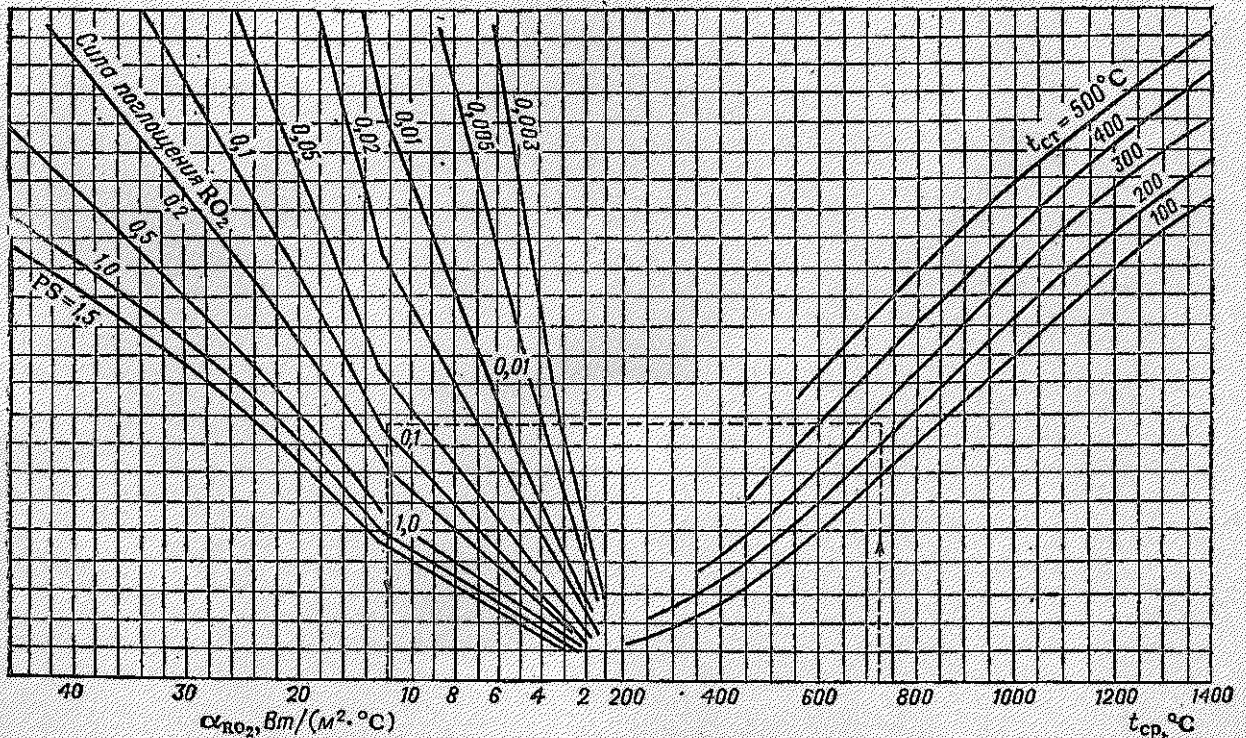


Рис. V. 22. Номограмма для определения коэффициента теплоотдачи излучением от трехатомных газов α_{RO_2}. Сила поглощения равна произведению P (кгс/см²) · S (м).

при $n = 0{,}65$

$$\alpha_к = C\varepsilon_m E_2 \frac{(\omega\rho)^{0,65}}{d_н^{0,35}} \qquad (V.89)$$

где

$$\left.\begin{aligned} E_1 &= \frac{\lambda}{\mu^{0,60}} \\ E_2 &= \frac{\lambda}{\mu^{0,65}} \end{aligned}\right\} \qquad (V.90)$$

Значения E_1 и E_2 для дымовых газов в зависимости от их температуры приведены на графике (рис. V.20).

Определив по формулам (V.88), (V.89) значения $\alpha_к$ для отдельных рядов, находят среднее значение $\alpha_к$ для пучка в целом:

$$\alpha_к = \frac{\alpha_{к_1} F_1 + \alpha_{к_2} F_2 + \ldots + \alpha_{к_m} F_m}{F_1 + F_2 + \ldots + F_m} \qquad (V.91)$$

где $\alpha_{к_1}$, $\alpha_{к_2}$, ..., $\alpha_{к_m}$ — коэффициенты теплоотдачи по рядам; F_1, F_2, ..., F_m — поверхности нагрева всех труб в каждом из рядов (F_1 — в первом ряду, F_2 — во втором ряду и т. д.).

Так как в конвекционных камерах трубчатых печей первые два ряда труб обычно получают довольно значительное количество тепла радиацией, которое не учитывается при расчете, Адельсон рекомендует в формуле (V.88) в случае шахматного расположения труб не учитывать уменьшения коэффициента ε_m (см. табл. V.3), а принимать для всех рядов труб одинаковое значение $\varepsilon_m = 0{,}255$, что несколько упростит расчеты.

Коэффициент теплоотдачи конвекцией при шахматном расположении труб можно определить также по рис. V.21. Зная скорость движения дымовых газов w, наружный диаметр трубы $d_н$ и температуру стенки трубы $t_{ст}$, находят значение α_0. Величина $\alpha_к$ определяется из уравнения:

$$\alpha_к = \alpha_0 \eta_1 \eta_2 \eta_3 \qquad (V.92)$$

где η_1, η_2 и η_3 — поправочные коэффициенты, учитывающие, соответственно, влияние шага по ширине и глубине пучка, а также числа рядов труб (по рис. V.21).

Вторая составляющая в уравнении (V.85) — коэффициент теплоотдачи излучением от трехатомных газов $\alpha_{л.г}$ — зависит от концентрации и температуры этих газов, температуры стенки труб и эффективной толщины газового слоя. Эта величина может быть определена как сумма коэффициентов теплоотдачи излучением от сухих трехатомных газов α_{RO_2} и водяных паров α_{H_2O}:

$$\alpha_{л.г} = \alpha_{RO_2} + \alpha_{H_2O} \qquad (V.93)$$

Коэффициент теплоотдачи излучением от сухих трехатомных газов можно определить по рис. V.22 в зависимости от средней температуры газов $t_{ср}$, температуры стенки $t_{ст}$ и силы поглощения

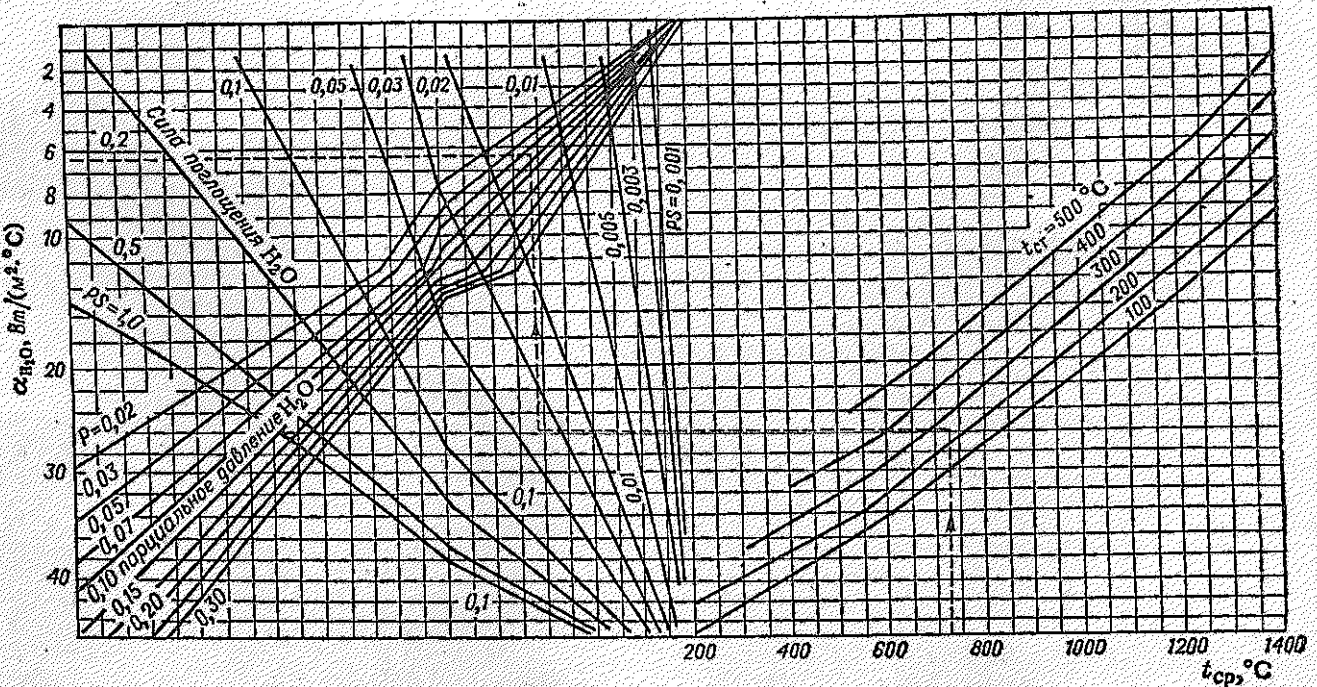
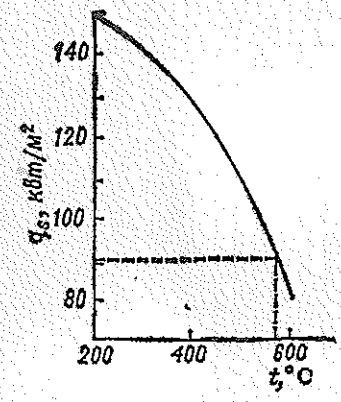


Рис. V. 23. Номограмма для определения коэффициента теплоотдачи излучением от водяного пара α_{H_2O}.
Сила поглощения равна произведению P (кгс/см²) · S (м).



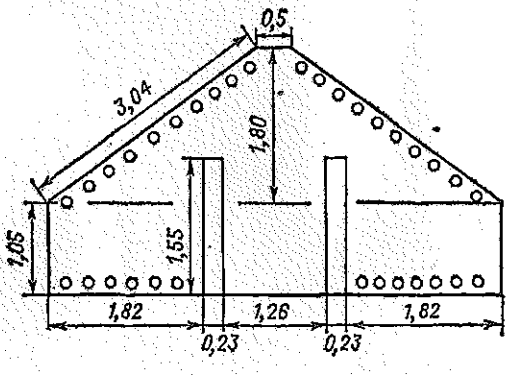


Рис. V.24. Вспомогательный график для определения q_S при заданной температуре экрана.

Рис. V.25. Схема рассчитываемой печи:
Размеры на рисунке в метрах.

(произведения парциального давления сухих трехатомных газов на эффективную толщину газового слоя $p_{RO_2}S$).

Коэффициент теплоотдачи излучением от водяных паров α_{H_2O} можно определить по рис. V.23. Величина α_{H_2O}, кроме температуры $t_{ср}$, $t_{ст}$ и произведения $p_{H_2O}S$, зависит также от парциального давления p_{H_2O}.

Эффективная толщина газового слоя S вычисляется по уравнению:

$$S = 1{,}87\,(S_1 + S_2) - 4{,}1\,d_н \qquad \text{(V. 94)}$$

где $d_н$ — наружный диаметр труб; S_1, S_2 — шаг труб по ширине и глубине пучка соответственно (рис. V.19).

Парциальное давление вычисляется из следующих соотношений (принимая во внимание, что общее давление близко к 1 кгс/см²):

$$\left.\begin{aligned} p_{RO_2} &= \frac{M_{RO_2}}{\sum n} \\ p_{H_2O} &= \frac{M_{H_2O}}{\sum n} \end{aligned}\right\} \qquad \text{(V. 95)}$$

где M_{RO_2} и M_{HO_2} — соответственно количество сухих трехатомных газов и водяных паров, моль; $\sum n$ — общее количество дымовых газов, моль.

В приближенных расчетах величина коэффициента теплоотдачи $\alpha_{л.г}$ может определяться по эмпирической формуле:

$$\alpha_{л.г} = 0{,}026 t_{ср} + 0{,}17 \qquad \text{(V. 96)}$$

Гидравлический расчет змеевика печи нужен для определения необходимого давления при входе сырья в печь.

Давление газообразного сырья при входе в печь

$$p_{вх} = p_{вых} + \Delta p \qquad (V.97)$$

где $p_{вх}$ и $p_{вых}$ — давление сырья при входе и выходе из печи; Δp — потеря давления в змеевике.

Величину Δp рассчитывают по формулам гидравлики.

Пример V. 1. Рассчитать печь с факельным сжиганием топлива для получения перегретого водяного пара с параметрами $p = 2$ кгс/см², $t = 760$ °С в количестве 2,222 кг/с (8000 кг/ч). Начальные температура и давление промышленного пара 180 °С и 5 кгс/см² ($i = 2820$ кДж/кг). Топливом служит газ следующего состава (в объемн.%):

Водород	82,0	Окись углерода	0,5
Азот	2,0	Метан	1,4
Кислород	0,3	Этилен	6,3
Двуокись углерода	5,6	Пропилен	1,9

Топливный газ поступает в печь при температуре 20 °С.

Решение. *Расчет процесса горения.* Рассчитаем теплоту сгорания газа $Q_н$, исходя из стандартных теплот сгорания (в кДж/моль): метана —890,91; этилена —1411,9; пропилена —2059,9.

Теплоту сгорания водорода найдем как теплоту образования воды из элементов: $Q_{H_2O_г} = -286{,}03$ кДж/моль; теплоту сгорания окиси углерода найдем по разности теплот образования из элементов двуокиси и окиси углерода:

$$-393{,}78 - (-110{,}60) = -283{,}18 \text{ кДж/моль}$$

Тогда теплота сгорания $Q_н$ газа с учетом теплоты испарения воды (—44,041 кДж/моль) * будет:

$$Q_н = (890{,}91 - 2 \cdot 44{,}041) \cdot 0{,}014 + (1411{,}9 - 2 \cdot 44{,}041) \cdot 0{,}063 + (2059{,}9 - 3 \cdot 44{,}041) \cdot 0{,}019 + (286{,}03 - 44{,}041) \cdot 0{,}82 + 283{,}18 \cdot 0{,}005 = 331{,}09 \text{ кДж/моль}$$

Рассчитаем средний молекулярный вес топлива:

$$M_т = 2 \cdot 0{,}82 + 28 \cdot 0{,}02 + 32 \cdot 0{,}003 + 44 \cdot 0{,}056 + 28 \cdot 0{,}005 + 16 \cdot 0{,}014 + 28 \cdot 0{,}063 + 42 \cdot 0{,}019 = 7{,}69$$

Тогда теплота сгорания газа, отнесенная к 1 кг

$$Q_н = \frac{331{,}09 \cdot 1000}{7{,}69} = 43\,040 \text{ кДж/кг}$$

Для определения теоретического расхода воздуха, необходимого для сгорания 1 кг топлива, и состава дымовых газов рассчитаем элементарный состав газа. Этот расчет представлен в табл. V. 4 и V. 5.

Теоретический расход воздуха по уравнению (V. 7)

$$L_0 = 0{,}115 \cdot 40{,}29 + 0{,}345 \cdot 26{,}82 + 0{,}043\,(0 - 25{,}60) = 12{,}79 \text{ кг/кг}$$

и по уравнению (V. 8)

$$V_0 = 0{,}089 \cdot 40{,}29 + 0{,}267 \cdot 26{,}82 + 0{,}033\,(0 - 25{,}60) = 9{,}88 \text{ м}^3\text{/кг}$$

Принимаем коэффициент избытка воздуха $\alpha = 1{,}3$. Тогда практический расход воздуха будет:

$$L = 1{,}3 \cdot 12{,}79 = 16{,}63 \text{ кг/кг} \quad \text{или} \quad V = 1{,}3 \cdot 9{,}88 = 12{,}84 \text{ м}^3\text{/кг}$$

* Знак минус при $Q_н$ отброшен, так как, в отличие от термодинамики, в теплотехнике выделяемая системой теплота считается положительной.

Таблица V. 4

Расчет элементарного состава газа (в моль)

Компонент	Содержание компонента, мол. %	Молекулярный вес	Количество компонентов, кг/100 моль топлива	Формулы образования компонентов топлива из элементов	Количество элемента, требуемое для образования компонентов топлива, моль/100 моль топлива			
					углерод	водород	кислород	азот
Водород	82	2	164	$1H_2$	—	$1 \cdot 82$	—	—
Азот	2	28	56	$1N_2$	—	—	—	$1 \cdot 2$
Кислород	0,3	32	9,6	$1O_2$	—	—	$1 \cdot 0,3$	—
Двуокись углерода	5,6	44	246,4	$1C+1O_2$	$1 \cdot 5,6$	—	$1 \cdot 5,6$	—
Окись углерода	0,5	28	14	$1C+\frac{1}{2}O_2$	$1 \cdot 0,5$	—	$0,5 \cdot 0,5$	—
Метан	1,4	16	22,4	$1C+2H_2$	$1 \cdot 1,4$	$2 \cdot 1,4$	—	—
Этилен	6,3	28	176,4	$2C+2H_2$	$2 \cdot 6,3$	$2 \cdot 6,3$	—	—
Пропилен	1,9	42	79,8	$3C+3H_2$	$3 \cdot 1,9$	$3 \cdot 1,9$	—	—
Всего	100,0	—	768,6	—	25,8	103,1	6,15	2

Таблица V. 5

Расчет элементарного состава газа

Компонент	Количество элемента, моль/100 моль топлива	Элементарный состав топлива		Содержание элемента, масс. %
		моль/кг топлива	кг/кг топлива	
Углерод	25,8	$25,8 : 768,6 = 0,03357$	$0,03357 \cdot 12 = 0,4029$	40,29
Водород	103,1	$103,1 : 768,6 = 0,1341$	$0,1341 \cdot 2 = 0,2682$	26,82
Кислород	6,15	$6,15 : 768,6 = 0,0080$	$0,0080 \cdot 32 = 0,2560$	25,60
Азот	2,0	$2,0 : 768,6 = 0,0026$	$0,0026 \cdot 28 = 0,0729$	7,29
			Всего . . . 1,0000	100,00

Количество дымовых газов, образующихся при сгорании 1 кг топлива, по уравнению (V. 10):

$$G_{д.г} = 1 + 16,63 = 17,63 \text{ кг/кг}$$

Количество (в кг/кг) отдельных компонентов в дымовых газах по уравнениям (V. 11):

$$g_{CO_2} = 0,03667 \cdot 40,29 = 1,477$$

$$g_{H_2O} = 0,09 \cdot 26,82 = 2,414$$

$$g_{N_2} = 16,63 \cdot 0,768 + 0,01 \cdot 7,29 = 12,845$$

$$g_{O_2} = 12,79\,(1,3-1)\,0,232 = 0,891$$

Объем дымовых газов, образующихся при сгорании 1 кг топлива, по уравнению (V. 136):

$$V = 1{,}3 \cdot 9{,}88 - 0{,}056\left(26{,}82 - \frac{25{,}60}{8}\right) + \frac{9 \cdot 26{,}82}{80{,}5} = 14{,}52 \text{ м}^3/\text{кг}$$

Плотность дымовых газов при 0 °С и 760 мм рт. ст.

$$\rho_0 = \frac{G_{\text{д. г}}}{V} = \frac{17{,}63}{14{,}52} = 1{,}21 \text{ кг/м}^3$$

Расчет теплового баланса печи, к. п. д. топки и печи и расхода топлива. Тепло, сообщаемое пару в печи (полезная тепловая нагрузка)

$$Q_{\text{по. т}} = 1000 G_{\text{п}} (i_{\text{к}} - i_{\text{п}}) = 1000 \cdot 2{,}222\,(3985{,}8 - 2820) = 2\,591\,200 \text{ Вт}$$

(3985.8 и 2820 — конечная и начальная энтальпия пара).

Принимаем температуру уходящих дымовых газов на 150 °С выше температуры поступающего пара. Тогда

$$t_{\text{у. г}} = 180 + 150 = 330 \text{ °С}$$

Вычисляем потери тепла с уходящими дымовыми газами (в расчете на 1 кг топлива):

$$q_{\text{ух}} = (g_{\text{CO}_2} c_{p\,\text{CO}_2} + g_{\text{H}_2\text{O}} c_{p\,\text{H}_2\text{O}} + g_{\text{N}_2} c_{p\,\text{N}_2} + g_{\text{O}_2} c_{p\,\text{O}_2})\, t_{\text{у. г}} =$$
$$= (1{,}477 \cdot 0{,}862 + 2{,}414 \cdot 1{,}934 + 12{,}845 \cdot 1{,}038 + 0{,}891 \cdot 0{,}913)330 =$$
$$= 20{,}097 \cdot 330 = 6632 \text{ кДж/кг}$$

Значения теплоемкостей найдены при 165 °С по рис. V. 14.

Принимаем потери тепла излучением в окружающую среду 8%, причем считаем, что 7% из них теряется в радиантной камере, а 1% — в конвекционной; потерями тепла от химической и механической неполноты горения, а также количеством явного тепла топлива и воздуха пренебрегаем.

Тогда к. п. д. печи

$$\eta = 1 - \frac{6632}{43\,040} - 0{,}08 = 0{,}766$$

к. п. д. топки

$$\eta_{\text{т}} = 1 - 0{,}07 = 0{,}93$$

расход топлива

$$B = \frac{2\,591\,200}{1000 \cdot 43\,040 \cdot 0{,}766} = 0{,}0789 \text{ кг/с}$$

Расчет радиантной камеры печи. Задаемся температурой дымовых газов на перевале: $t_{\text{п}} = 800$ °С.

Определяем количество тепла, уносимое дымовыми газами из радиантной камеры печи (на 1 кг топлива):

$$q_{\text{п}} = (1{,}477 \cdot 0{,}913 + 2{,}414 \cdot 1{,}934 + 12{,}845 \cdot 1{,}047 + 0{,}891 \cdot 0{,}917) \cdot 800 =$$
$$= 20{,}281 \cdot 800 = 16\,224 \text{ кДж/кг}$$

Определяем количество тепла, переданное водяному пару в радиантных трубах:

$$Q_1 = 1000B\,(Q_{\text{н}}\eta_{\text{т}} - q_{\text{п}}) = 1000 \cdot 0{,}0789\,(43\,040 \cdot 0{,}93 - 16\,224) =$$
$$= 1\,877\,700 \text{ Вт}$$

Определяем количество тепла, переданное водяному пару в конвекционных трубах:

$$Q_{\text{к}} = Q_{\text{пол}} - Q_1 = 2\,591\,200 - 1\,877\,700 = 713\,500 \text{ Вт}$$

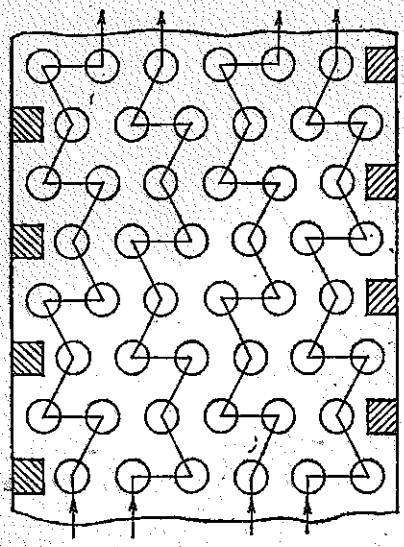


Рис. V. 26. Схема расположения труб в камере конвекции.

Энтальпия водяного пара на входе в радиантную секцию

$$I = 3985{,}8 - \frac{1\,877\,700}{10^3 \cdot 2{,}222} =$$

$$= 3140 \text{ кДж/кг}$$

Чтобы по найденной энтальпии определить температуру пара на входе в радиантную секцию, необходимо знать давление пара. Принимаем общий перепад давления в печи равным 1,5 кгс/см². Тогда давление пара на входе в конвекционную камеру будет 3,5 кгс/см². Принимаем перепад давления в конвекционной секции равным 0,5 кгс/см². Тогда давление пара на входе в радиантную секцию будет 3 кгс/см².

Энтальпии пара 3140 кДж/кг при давлении 3 кгс/см² соответствует температура 335 °С *.

Средняя температура $t_{ср}$ водяного пара в радиантной секции

$$t_{ср} = \frac{760 + 335}{2} = 547{,}5 \text{ °С}$$

Принимаем разность температур $\Delta t = 20$ °С и определяем среднюю температуру наружной поверхности радиантных труб:

$$\theta = 547{,}5 + 20 + 273 = 840{,}5 \text{ К}$$

Определяем приведенную температуру исходной смеси по уравнению (V.33) (в данном примере $W_ф = 0$ и $c_{г.\,р} = 0$):

$$t_0 = \frac{c_т t_т + L c_в t_в + W_ф i_ф + G_{г.\,р} c_{г.\,р} t_{г.\,р}}{G c_{pg}} =$$

$$= \frac{4{,}07 \cdot 20 + 16{,}63 \cdot 1{,}03 \cdot 20}{20{,}281} = 20 \text{ °С}$$

Теплоемкость топливного газа ($c_т = 4{,}07$) определена в соответствии с заданным составом при 20 °С.

Определяем максимальную расчетную температуру горения по уравнению (V.35):

$$t_{макс} = t_0 + \frac{Q_н \eta_т}{G c_{pg}} = 20 + \frac{43\,040 \cdot 0{,}93}{20{,}281} = 1995 \text{ °С}$$

По рис. V.15 находим при $t_{макс} = 1995$ °С и $t_п = 800$ °С значения q_B для различных температур радиантных труб:

$t_{ст}$, °С	200	400	600
q_B, Вт/м²	149 000	128 000	81 400

Строим вспомогательный график (рис. V.24), по которому находим, что при $t_{ст} = 567$ °С ($\theta = 840{,}5$ К) $q_B = 90130$ Вт/м².

Определяем общее количество полезного тепла, внесенного в топку:

$$Q = 1000 B Q_н \eta_т = 1000 \cdot 0{,}0789 \cdot 43\,040 \cdot 0{,}93 = 3\,157\,545 \text{ Вт}$$

---

* *Павлов К. Ф., Романков П. Г., Носков А. А.* Примеры и задачи по курсу процессов и аппаратов химической технологии. Л., «Химия», 1970, с. 615.

Определяем предварительное значение величины эквивалентной абсолютно черной поверхности:

$$H_S = \frac{3\,157\,545}{90\,130} = 35 \text{ м}^2$$

Задаемся степенью экранирования кладки $\psi = 0{,}45$ и по рис. V.16 находим отношение $H_в/H_л$.

Для $\psi = 0{,}45$ и $\alpha = 1{,}3$ отношение $H_в/H_л = 0{,}74$.

Определяем величину эквивалентной плоской поверхности:

$$H_л = \frac{35}{0{,}74} = 47{,}3 \text{ м}^2$$

Принимаем однорядный экран и расстояние между центрами труб $S = 2d_н$. Тогда $K = 0{,}87$ и величина заэкранированной поверхности кладки

$$H = \frac{47{,}3}{0{,}87} = 54{,}4 \text{ м}^2$$

Определяем поверхность нагрева радиантных труб по уравнению (V.55):

$$F_р = \frac{\pi}{2} \cdot 54{,}4 = 85{,}4 \text{ м}^2$$

Конструируем двухкамерную печь (рис. V.25). Выбираем трубы с $d_н = 0{,}152$ и $d_в = 0{,}140$ м. На поду каждой камеры размещаем по шесть труб, на своде — по десять труб. Общее число радиантных труб — 32. Полезная их длина

$$l_{пол} = \frac{85{,}4}{3{,}14 \cdot 0{,}152 \cdot 32} = 5{,}6 \text{ м}$$

Принимаем длину труб равной 6,1 м.

Поверхность кладки

$$\sum F = (1{,}82 + 1{,}05 + 3{,}04 + 1{,}55 + 0{,}23 + 0{,}25)\,5{,}6 \cdot 2 +$$

$$+ 1{,}05 \cdot 1{,}82 \cdot 4 + \frac{2 \cdot 1{,}82 + 2 \cdot 0{,}23 + 1{,}26 + 0{,}5}{2} 1{,}80 \cdot 2 -$$

$$- (2 \cdot 0{,}23 + 1{,}26)\,0{,}50 \cdot 2 = 88{,}92 + 7{,}64 + 10{,}55 - 1{,}72 = 105{,}39 \text{ м}^2$$

Степень экранирования

$$\psi = \frac{H_л}{\sum F} = \frac{47{,}3}{105{,}39} = 0{,}45$$

что совпадает с ранее принятым значением.

Определяем величину неэкранированной поверхности кладки:

$$F = \left(\frac{1}{\psi} - 1\right) H_л = \left(\frac{1}{0{,}45} - 1\right) \cdot 47{,}3 = 57{,}8 \text{ м}^2$$

Степень черноты поглощающей среды

$$\varepsilon_V = \frac{2}{1 + 2{,}5\alpha} = \frac{2}{1 + 2{,}5 \cdot 1{,}3} = 0{,}47$$

Угловой коэффициент взаимного излучения поверхности экрана и кладки ρ_{FH} при $\frac{H_л}{F} = \frac{47,4}{57,8} = 0,82$, согласно уравнению (V.51), равен степени экранирования кладки 0,45. Тогда

$$\beta = \frac{1}{1 + \frac{\varepsilon_V}{1-\varepsilon_V}\frac{1}{\varepsilon_H \rho_{FH}}} = \frac{1}{1 + \frac{0,47}{1-0,47}\frac{1}{0,9 \cdot 0,45}} = 0,313$$

$$H_S = \frac{\varepsilon_V}{\varphi(T)}(\varepsilon_H H_л + \beta \varepsilon_F F) = \frac{0,47}{0,80}(0,9 \cdot 47,3 + 0,313 \cdot 0,9 \cdot 57,8) = 34,6 \text{ м}^2$$

Функция $\varphi(T)$ принята равной 0,80; $\varepsilon_H = \varepsilon_F = 0,9$.

Рассчитанная величина H_S очень близка к предварительно определенной величине H_S (35 м²).

Определяем коэффициент теплоотдачи свободной конвекцией:

$$\alpha_к = 2,1\sqrt[4]{T_п - \theta} = 2,1\sqrt[4]{1073 - 840} = 8,14 \text{ Вт/(м}^2 \cdot °\text{C)}$$

Определяем температурную поправку:

$$\Delta\theta = \frac{\alpha_к F_p (T_{макс} - \theta) - C_S H_S \theta^4 \cdot 10^{-8}}{1000 B G c_{pg} + \alpha_к F_p} =$$

$$= \frac{8,14 \cdot 85,4\,(2268 - 840) - 5,77 \cdot 34,6 \cdot 840^4 \cdot 10^{-8}}{1000 \cdot 0,0789 \cdot 20,281 + 8,14 \cdot 85,4} = 1 \text{ °C}$$

Определяем аргумент излучения по уравнению (V.39):

$$X = \frac{10 C_S H_S}{1000 B G c_{pg} + \alpha_к F_p}\left(\frac{T_{макс} - \Delta\theta}{1000}\right)^3 =$$

$$= \frac{10 \cdot 5,77 \cdot 34,6}{1000 \cdot 0,0789 \cdot 20,281 + 8,14 \cdot 85,4}\left(\frac{2268 - 1}{1000}\right)^3 = 10$$

Определяем характеристику излучения по рис. V.12: $\beta_S = 0,475$.

Температура дымовых газов на перевале

$$T_п = \beta_S (T_{макс} - \Delta\theta) = 0,475\,(2268 - 1) = 1077 \text{K}$$

$$t_п = 1077 - 273 = 804 \text{ °C}$$

Полученное значение температуры дымовых газов на перевале незначительно отличается от принятого значения (800 °C).

Коэффициент прямой отдачи

$$\mu = \frac{T_{макс} - T_п}{T_{макс} - T_о} = \frac{2268 - 1077}{2268 - 293} = 0,6$$

Количество тепла, полученное радиантными трубами

$$Q_1 = 1000 B Q_н \eta_т \mu = 1000 \cdot 0,0789 \cdot 43040 \cdot 0,93 \cdot 0,6 = 1\,895\,700 \text{ Вт}$$

Определяем среднюю теплонапряженность радиантных труб:

$$Q_{нр} = \frac{Q_1}{F_p} = \frac{1\,895\,700}{85,7} = 22\,120 \text{ Вт/м}^2$$

Полученное значение теплонапряженности допустимо.

Расчет камеры конвекции. Количество тепла, передаваемое пару в конвекционных трубах (см. стр. 325) $Q_к = 713500$ Вт.

Примем среднее значение теплонапряженности конвекционных труб $Q_{ик} = 8140$ Вт/м² и определим предварительное значение размера конвекционной поверхности:

$$F_к = \frac{Q_к}{Q_{ик}} = \frac{713\,500}{8140} = 88{,}0 \text{ м}^2$$

Выбираем трубы диаметром 0,114 × 0,006 м. При полезной длине конвекционных труб 5,6 м число труб

$$n_к = \frac{88{,}0}{3{,}14 \cdot 0{,}114 \cdot 5{,}6} = 44$$

(поверхность труб считаем по наружному диаметру, так как термическое сопротивление от дымовых газов составляет основную часть общего термического сопротивления).

Принимаем число труб 48, располагаем их в шахматном порядке по 6 труб в одном горизонтальном ряду: всего 8 рядов (поверхность равна 96 м²).

Принимаем расстояние между осями труб $S_1 = S_2 = 1{,}7\,d_н$.

Для обеспечения равномерного обтекания каждой трубы дымовыми газами устанавливаем в кладке конвекционной камеры выступы, обеспечивающие для каждого ряда труб одинаковое расстояние от ограничивающих стенок. Направляем пар по трубам четырьмя потоками (рис. V. 26).

Определим среднюю разность температур между дымовыми газами и нагреваемым паром $\Delta t_{ср}$. Температура пара на входе в конвекционную камеру при $i = 2820$ кДж/кг и $p = 3{,}5$ кгс/см² равна 180 °С. Пар нагревается до 335 °С.

Дымовые газы охлаждаются от 800 до 330 °С. При выбранной схеме теплообмена значение индекса противоточности P равно единице, поэтому

$$\Delta t_{ср} = \frac{(800 - 335) - (330 - 180)}{\ln \dfrac{800 - 335}{330 - 180}} = \frac{465 - 150}{\ln \dfrac{465}{150}} = 278{,}4 \text{ °С}$$

Определим коэффициент теплоотдачи от стенки трубы к нагреваемому пару (давление пара на выходе из конвекционной камеры 3,0 кгс/см²).

Средняя скорость пара в конвекционной камере

$$w_{ср} = \frac{2{,}222 \cdot 22{,}4\,(273 + 257{,}5)\,1{,}033}{18 \cdot 273 \cdot 3{,}25 \cdot 0{,}785 \cdot 0{,}102^2 \cdot 4} = 50{,}6 \text{ м/с}$$

где 257,5 °С — средняя температура пара в конвекционной камере; 3,25 кгс/см² — среднее давление пара, 1,033 кгс/см² — нормальное давление.

Средняя плотность пара в конвекционной камере

$$\rho_{ср} = \frac{18 \cdot 3{,}25 \cdot 273}{22{,}4\,(257{,}5 + 273)\,1{,}033} = 1{,}35 \text{ кг/м}^3$$

Средний динамический коэффициент вязкости пара

$$\mu_{ср} = 1{,}82 \cdot 10^{-5} \text{ Н} \cdot \text{с/м}^2$$

Находим значение критерия Рейнольдса:

$$\mathrm{Re} = \frac{w_{ср} d_н \rho_{ср}}{\mu_{ср}} = \frac{50{,}6 \cdot 0{,}102 \cdot 1{,}35}{1{,}82 \cdot 10^{-5}} = 383\,000$$

Следовательно, режим турбулентный. Для определения коэффициента теплоотдачи воспользуемся формулой:

$$\mathrm{Nu} = 0{,}021\,\mathrm{Re}^{0{,}8}\,\mathrm{Pr}^{0{,}43} \qquad \text{(V. 98)}$$

$$\mathrm{Nu} = \frac{\alpha_2 d_н}{\lambda}; \quad \mathrm{Pr} = \frac{\mu_{ср} c_p}{\lambda}$$

где $c_p = 2{,}09 \cdot 10^3$ Дж/(кг·°С); $\lambda = 0{,}041$ Вт/(м·°С).

Критерий Прандтля равен

$$Pr = \frac{1{,}82 \cdot 10^{-5} \cdot 2{,}09 \cdot 10^3}{0{,}041} = 0{,}928$$

Найдем значение критерия Нуссельта:

$$Nu = 0{,}021 \cdot 383\,000^{0{,}8} \cdot 0{,}928^{0{,}43} = 600$$

откуда

$$\alpha_2 = \frac{Nu\,\lambda}{d_в} = \frac{600 \cdot 0{,}041}{0{,}102} = 242 \text{ Вт/(м}^2 \cdot \text{°C)}$$

Определим коэффициент теплоотдачи от дымовых газов к стенке труб. Свободное сечение для прохода дымовых газов равно:

$$f = n\,(S_1 - d_н)\,l_{пол} = 6\,(1{,}7d_н - d_н)\,l_{пол} = 6 \cdot 0{,}7 \cdot 0{,}114 \cdot 5{,}6 = 2{,}68 \text{ м}^2$$

Средняя скорость движения дымовых газов в камере конвекции

$$w_{ср} = \frac{0{,}0789 \cdot 14{,}52\,(273 + 565)}{273 \cdot 2{,}68} = 1{,}31 \text{ м/с}$$

(565 °С — средняя температура дымовых газов в камере конвекции).

Средняя плотность дымовых газов в конвекционной камере

$$\rho_{ср} = 1{,}21\,\frac{273}{273 + 565} = 0{,}39 \text{ кг/м}^3$$

Находим коэффициент теплоотдачи конвекцией по уравнению (V. 88):

$$\alpha_к = C\varepsilon_m E_1 \frac{(w\rho)^{0{,}6}}{d_н^{0{,}4}},$$

$$C = 1 + 0{,}1\,\frac{S_1}{d_н} = 1 + 0{,}1\,\frac{1{,}7d_н}{d_н} = 1{,}17; \quad \varepsilon_m = 0{,}255$$

Значение $E_1 = 25{,}6$ находим по рис. V. 20 при средней температуре дымовых газов 565 °С.

$$\alpha_к = 1{,}17 \cdot 0{,}255 \cdot 25{,}6\,\frac{(1{,}31 \cdot 0{,}38)^{0{,}6}}{0{,}114^{0{,}4}} = 12{,}0 \text{ Вт/(м}^2 \cdot \text{°C)}$$

Найдем коэффициент теплоотдачи излучением от трехатомных газов $\alpha_{л.г.}$ Для этого определим среднюю температуру наружной поверхности стенки конвекционных труб (загрязнением стенки пренебрегаем):

$$t_{ст} = t_{ср.\,п} + \Delta t \qquad (V.99)$$

где $t_{ср.\,п}$ — средняя температура потока водяного пара в конвекционной камере, равная 257,5 °С; Δt — разность между температурой наружной поверхности стенки трубы и средней температурой нагреваемого пара внутри трубы

$$\Delta t = Q_{вк}\left(\frac{1}{\alpha_2} + \frac{\delta}{\lambda}\right) \qquad (V.100)$$

где δ — толщина стенки трубы; λ — коэффициент теплопроводности металла трубы.

Принимаем $\lambda = 46{,}5$ Вт/(м·°С).

Тогда

$$\Delta t = \frac{713\,500}{96}\left(\frac{1}{242} + \frac{0{,}006}{46{,}5}\right) = 31{,}5 \text{ °С}$$

$$t_{ст} = 257{,}5 + 31{,}5 = 289 \text{ °С}$$

Определим парциальное давление CO_2 и H_2O в дымовом газе:

$$p_{CO_2} = \frac{1{,}477 \cdot 22{,}4}{44 \cdot 14{,}52} = 0{,}052 \text{ кгс/см}^2$$

$$p_{H_2O} = \frac{2{,}417 \cdot 22{,}4}{18 \cdot 14{,}52} = 0{,}206 \text{ кгс/см}^2$$

Эффективная толщина газового слоя

$$S = 1{,}87\,(S_1 + S_2) - 4{,}1 d_н = 1{,}87 \cdot 3{,}4 d_н - 4{,}1 d_н =$$

$$= 2{,}25 d_н = 2{,}25 \cdot 0{,}114 = 0{,}256$$

$$p_{CO_2} S = 0{,}052 \cdot 0{,}256 = 0{,}0133$$

$$p_{H_2O} S = 0{,}206 \cdot 0{,}256 = 0{,}0528$$

По рис. V.22 и V.23 находим, что при средней температуре дымовых газов 565 °С и температуре стенки 289 °С коэффициент теплоотдачи излучением CO_2 при силе поглощения $p_{CO_2} S = 0{,}0133$ составляет 5,6 Вт/(м²·°С) и коэффициент теплоотдачи излучением H_2O при $p_{H_2O} = 0{,}206$ кгс/см² и $p_{H_2O} S = 0{,}0528$ составляет 11,3 Вт/(м²·°С). Тогда

$$\alpha_{л.\,г} = 5{,}6 + 11{,}3 = 16{,}9 \text{ Вт/(м}^2 \cdot \text{°С)}$$

$$\alpha_1 = 1{,}1\,(\alpha_к + \alpha_{л.\,г}) = 1{,}1\,(12{,}0 + 16{,}9) = 31{,}8 \text{ Вт/(м}^2 \cdot \text{°С)}$$

Коэффициент теплопередачи

$$K = \frac{1}{\frac{1}{\alpha_1} + \frac{\delta}{\lambda} + \frac{1}{\alpha_2}} = \frac{1}{\frac{1}{31{,}8} + \frac{0{,}006}{46{,}5} + \frac{1}{242}} = 28{,}0 \text{ Вт/(м}^2 \cdot \text{°С)}$$

Необходимая поверхность конвекционной камеры

$$F = \frac{Q}{278{,}4 \cdot 28{,}0} = 91{,}5 \text{ м}^2$$

Таким образом, принятое количество труб ($n = 48$) с поверхностью 96 м² является достаточным.

Гидравлический расчет змеевика печи. а) Конвекционная камера. Как было найдено ранее, в конвекционной камере

$$w_{ср} = 50{,}6 \text{ м/с}; \quad \rho_{ср} = 1{,}35 \text{ кг/м}^3; \quad \mu_{ср} = 1{,}82 \cdot 10^{-5} \text{ Н} \cdot \text{с/м}^2;$$

$$\text{Re} = 383\,000$$

Общая длина труб на прямом участке

$$L_{общ} = 6{,}1 \cdot 48 = 293 \text{ м}$$

Потеря давления в камере конвекции

$$\Delta p_к = \Delta p_{тр} + \Delta p_{м.\,с}$$

Потеря давления на трение

$$\Delta p_{тр} = \frac{\lambda L}{d_в} \frac{w^2 \rho}{2}$$

Значение коэффициента трения λ находим* при принятой шероховатости $l = 0{,}2$ мм равным 0,023.

Потеря давления на трение в одной ветви труб ($L = L_{общ}/4$)

$$\Delta p_{тр} = \frac{0{,}023 \cdot 293 \cdot 50{,}6^2 \cdot 1{,}35}{0{,}102 \cdot 2 \cdot 4} = 2{,}85 \cdot 10^4 \text{ Н/м}^2$$

---

* *Павлов К. Ф., Романков П. Г., Носков А. А.* Примеры и задачи по курсу процессов и аппаратов химической технологии. Л., «Химия», 1970, с. 32.

Потерю давления на местные сопротивления рассчитаем по формуле:

$$\Delta p_{м.с} = \xi \frac{\omega^2 \rho}{2} (n-1)$$

где ξ — коэффициент сопротивления, учитывающий в данном случае потерю давления при повороте трубы на 180°; n — число труб; $(n-1)$ — число поворотов.

Коэффициент местного сопротивления ξ рассчитаем по формуле:

$$\xi = \left[0{,}131 + 0{,}16\left(\frac{d_в}{R}\right)^{3{,}5}\right]\frac{\alpha^\circ}{90^\circ} \qquad \text{(V. 101)}$$

где R — радиус закругления; α° — угол поворота.

$$\xi = \left[0{,}131 + 0{,}16\left(\frac{0{,}102}{0{,}85 \cdot 0{,}114}\right)^{3{,}5}\right]\frac{180}{90} = 0{,}64$$

$$\Delta p_{м.с} = 0{,}64\,\frac{50{,}6^2 \cdot 1{,}35}{2}\left(\frac{48}{4} - 1\right) = 1{,}22 \cdot 10^4 \text{ Н/м}^2$$

$$\Delta p_к = 2{,}85 \cdot 10^4 + 1{,}22 \cdot 10^4 = 4{,}07 \cdot 10^4 \text{ Н/м}^2$$

б) Радиантная камера. Средняя скорость водяного пара в радиантной камере найдена: $\omega_{ср} = 110$ м/с.

Средняя плотность пара

$$\rho_{ср} = 0{,}742 \text{ кг/м}^3; \quad \mu_{ср} = 2{,}80 \cdot 10^{-5} \text{ Н} \cdot \text{с/м}^2$$

Общая длина труб на прямом участке

$$L_{общ} = 6{,}1 \cdot 32 = 195{,}2 \text{ м}$$

$$\text{Re} = \frac{110 \cdot 0{,}140 \cdot 0{,}742}{280 \cdot 10^{-5}} = 408\,000$$

При данном значении критерия Рейнольдса аналогично предыдущему находим $\lambda = 0{,}022$. Тогда

$$\Delta p_{тр} = \frac{0{,}022 \cdot 195{,}2 \cdot 110^2 \cdot 0{,}742}{0{,}140 \cdot 2 \cdot 2} = 6{,}89 \cdot 10^4 \text{ Н/м}^2$$

$$\xi = \left[0{,}131 + 0{,}16\left(\frac{0{,}140}{0{,}152}\right)^{3{,}5}\right]\frac{180}{90} = 0{,}50$$

$$\Delta p_{м.с.} = 0{,}50\,\frac{110^2 \cdot 0{,}742}{2}\left(\frac{32}{2} - 1\right) = 3{,}37 \cdot 10^4 \text{ Н/м}^2$$

Потеря давления в радиантной камере

$$\Delta p_р = 6{,}89 \cdot 10^4 + 3{,}37 \cdot 10^4 = 10{,}26 \cdot 10^4 \text{ Н/м}^2$$

Общая потеря давления в змеевике печи

$$\Delta p = 4{,}07 \cdot 10^4 + 10{,}26 \cdot 10^4 = 14{,}33 \cdot 10^4 \text{ Н/м}^2 \approx 1{,}5 \text{ кгс/см}^2$$

Давление водяного пара на входе в печь должно быть равно

$$p_{вх} = p_{вых} + \Delta p = 2 + 1{,}5 = 3{,}5 \text{ кгс/см}^2$$

что совпадает с ранее принятым.

ЛИТЕРАТУРА

Адельсон С. В. Технологический расчет и конструктивное оформление нефтезаводских печей. М. — Л., Гостоптехиздат, 1952. 239 с.

Бочаров Ю. Н., Масальский К. Е., Гершова И. И. Конструктивное оформление печей пиролиза. М., ЦНИИТЭнефтехим, М., 1972. 43 с.

Касаткин А. Г. Основные процессы и аппараты химической технологии. М., «Химия», 1971. 784 с.

Трубчатые печи. М., «Химия», 1969. 312 с.

Чечеткин А. В. Высокотемпературные теплоносители. М., «Энергия», 1971. 496 с.

Глава VI

ОБОРУДОВАНИЕ МАССООБМЕННЫХ ПРОЦЕССОВ

Производства основного органического синтеза и мономеров для синтетических каучуков всегда имеют дело со сложными, часто трудноразделяемыми смесями, из которых необходимо выделять индивидуальные вещества высокой степени чистоты. Поэтому технологи вынуждены использовать все средства разделения, которыми располагает химическая техника. Применяются практически во всех производствах процессы дробной конденсации, абсорбции, ректификации, очень часто экстракции, адсорбции. Во многих случаях эти типовые массообменные процессы не обеспечивают высоких требований к чистоте продуктов, иногда же они либо бессильны, либо технически и экономически нецелесообразны. Тогда прибегают к более сложным способам, таким, как азеотропная и экстрактивная ректификация, массообменные процессы (абсорбция, экстракция, ректификация) в сочетании с химической реакцией, наконец, новые методы, пока еще мало развитые: диффузия через непористые мембраны, обратный осмос, применение соединений включения.

Основные массообменные процессы и применяемое для них оборудование подробно рассматриваются в курсах «Процессы и аппараты химической технологии», которым посвящена обширная учебная и монографическая литература. Новые методы пока не получили достаточно совершенного технического оформления, и значение их невелико.

В настоящем пособии будут рассмотрены такие процессы (например, разделение многокомпонентных смесей различными методами), которые мало освещены в упомянутой выше литературе, но имеют огромное, можно сказать решающее, значение для производств ООС и СК, главным образом потому, что обеспечивают получение достаточно чистых продуктов из сложных смесей веществ, зачастую обладающих близкими свойствами.

КОНДЕНСАЦИОННО-ОТПАРНЫЕ КОЛОННЫ

При обработке сложных смесей, используемых в процессах ООС и СК, применение обычных конденсаторов приводит к тому, что в конденсат переходит значительное количество

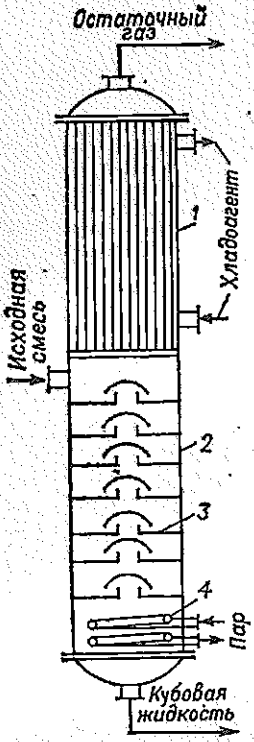


Рис. VI. 1. Конденсационно-отпарная колонна:
1—конденсационная часть; *2*—отпарная часть; *3*—тарелки; *4*—обогревающий элемент.

веществ, не подлежащих конденсации. Подобные явления наблюдаются и в тех случаях, когда неконденсирующиеся вещества растворимы в конденсате. Этого можно, до известной степени, избежать, если проводить конденсацию при более высокой температуре, но тогда в неконденсирующемся газе будут содержаться в значительных количествах компоненты, подлежащие конденсации.

Добиться четкого разделения указанных смесей можно с помощью специальных аппаратов, получивших название конденсационно-отпарных колонн (рис. VI. 1).

Этот аппарат состоит из двух частей: верхней *1* — конденсационной и нижней *2* — отпарной. Конденсационная часть представляет собой трубчатый теплообменник, в межтрубное пространство которого подается хладоагент. Иногда она выполняется в виде насадочной или тарельчатой колонны, в верхней части которой расположен змеевик или трубчатка, охлаждаемые хладоагентами. Газ, подлежащий конденсации, подается в пространство между конденсационной и отпарной частями колонны. В конденсационной части колонны создается температура, обеспечивающая практически полную (или вообще желаемую) степень конденсации целевых веществ. Таким образом, газ, покидающий колонну, почти не содержит высококипящих компонентов.

Конденсат, стекающий из конденсационной части колонны в отпарную, содержит значительное количество легкокипящих продуктов. Удаление их из конденсата — основное назначение отпарной части колонны. Это осуществляется за счет нагрева конденсата в кубе колонны, где размещен специальный нагревательный элемент (змеевик *4*; можно устанавливать также выносной трубчатый нагреватель), до температуры, при которой в жидкости не может содержаться сколько-нибудь значительное количество легкокипящих веществ. При этом испаряется и большая часть целевых продуктов конденсата. Для улавливания этих продуктов отпарная часть колонны снабжается тарелками *3* (или насадкой), на которых проходят процессы, характерные для ректификации. Из отпарной части пары вместе со свежим газом попадают в конденсационную часть, где окончательно извлекаются все высококипящие вещества. Таким образом обеспечивается получение конденсата и газа заданных составов без потерь. Однако это достигается за

счет рециркуляции (испарения и конденсации) части конденсата внутри колонны, что влечет за собой дополнительные затраты холода и расход тепла, которых не требуется при обычной конденсации.

Следовательно, применение конденсационно-отпарных колонн энергетически менее выгодно, чем конденсаторов ранее описанных типов, и целесообразно только при необходимости разделения смесей веществ с близкими физико-химическими свойствами. Окончательный вывод о возможности использования этих аппаратов должен делаться на основе экономического анализа.

Расчеты материальных балансов процессов частичной конденсации иногда довольно сложны и своеобразны, поэтому должны быть рассмотрены отдельно. Что касается расчета основных размеров аппаратов, то для этого пользуются общеизвестными методами. В данной главе разбираются лишь некоторые вопросы, представляющие особый интерес или мало освещенные в литературе.

Материальные балансы процессов конденсации

При охлаждении в замкнутом объеме сложной смеси веществ ниже точки росы произойдет конденсация, причем в состав конденсата войдут преимущественно высококипящие компоненты смеси. Состав его определяется константами фазового равновесия компонентов газа и содержанием последних в газовой фазе. Эти же параметры будут определять и состав несконденсировавшегося газа.

Для идеальных систем, описываемых уравнением Рауля — Дальтона

$$py = p_{\text{нас}}x \qquad \text{(VI. 1)}$$

константа фазового равновесия K, характеризующая распределение данного вещества между паровой и жидкой фазами, равна

$$K = \frac{y}{x} = \frac{p_{\text{нас}}}{p} \qquad \text{(VI. 2)}$$

где y, x — мольные доли компонента в паровой и жидкой фазах; $p_{\text{нас}}$ — давление насыщенного пара компонента при данной температуре; p — общее давление смеси.

Уравнение (VI. 2) применяется для приближенных расчетов констант фазового равновесия, если общее давление близко к атмосферному. При повышенных давлениях наблюдаются значительные отклонения от законов идеальных газов и уравнением (VI. 2) пользоваться нельзя.

Для многих веществ значения K (в определенном интервале температур и давлений) найдены экспериментально.

В Приложении 3 приведены номограммы Хеддена, с помощью которых можно определить константы фазового равновесия водорода и различных углеводородов в пределах температур от —129 до +260 °С и давлений от 1 до 70—140 кгс/см^2 (см. вклейку в конце книги).

Константу фазового равновесия определяют следующим образом. Через точку на шкале температур и точку пересечения линии соответствующего вещества с линией давления проводят прямую. Точка, в которой эта прямая пересекает шкалу констант, дает значение K. Однако в литературе не всегда есть подобные данные (особенно для неуглеводородных смесей), поэтому константы фазового равновесия приходится рассчитывать.

Чтобы учесть отклонения различных веществ от законов идеальных газов и сохранить в то же время простую форму применяемых при расчетах уравнений, Льюис ввел специальную функцию — фугитивность (или летучесть). Применяя ее, можно пользоваться уравнениями для идеального газа при расчетах процессов, происходящих с реальным газом:

$$f_г y = f_ж x \qquad \text{(VI.3)}$$

где $f_г$ — летучесть чистого компонента в газе при данной температуре и общем давлении смеси; $f_ж$ — летучесть чистого жидкого компонента при данной температуре и давлении, равном общему давлению смеси.

Таким образом, летучесть можно рассматривать как измененное — исправленное с учетом отклонений веществ от законов идеальных газов — давление. Тогда

$$K = f_ж / f_г \qquad \text{(VI.4)}$$

Летучесть чистого компонента в газе $f_г$ на практике часто выражают через коэффициент активности α:

$$f_г = \alpha p \qquad \text{(VI.5)}$$

Коэффициенты активности определяются по графикам (рис. VI.2) в зависимости от приведенных температуры $\theta = T/T_{кр}$ и давления $\pi = p/p_{кр}$ [$T_{кр}$ и $p_{кр}$ — критические температура (в K) и давление].

Для газов, описываемых уравнением Ван-дер-Ваальса, летучесть $f_г$ может быть вычислена по уравнению

$$\ln f_г = \ln \frac{RT}{V-b} + \frac{b}{V-b} - \frac{2a}{RTV} \qquad \text{(VI.6)}$$

где R — газовая постоянная; V — мольный объем пара при общем давлении p и температуре T; a, b — константы уравнения Ван-дер-Ваальса:

$$a = \frac{0{,}422 R^2 T_{кр}^2}{p_{кр}} \qquad \text{(VI.7)}$$

$$b = \frac{RT_{кр}}{8 p_{кр}} \qquad \text{(VI.8)}$$

Летучесть $f_ж$ можно определить из приближенного уравнения:

$$\ln \frac{f_ж}{f_н} = \frac{v_0}{RT}(p - p_{нас}) \qquad \text{(VI.9)}$$

где $f_н$ — летучесть насыщенного пара (при температуре T и давлении $p_{нас}$); v_0 — мольный объем чистой жидкости.

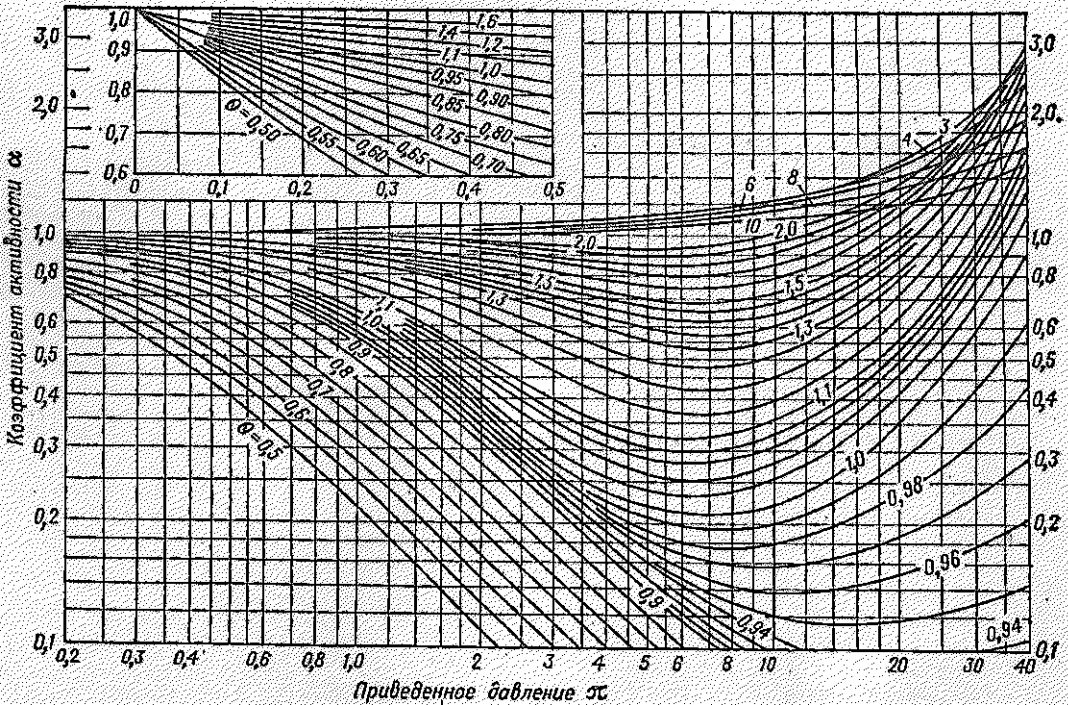


Рис. VI. 2. Зависимость коэффициентов активности газов (α) от приведенных температур (θ) и давлений (π).

Значение мольного объема определяется по формуле:

$$v_0 = M/\rho \qquad \text{(VI. 10)}$$

где M — молекулярный вес компонента; ρ — плотность компонента в жидком состоянии.

Пример VI. 1. Найти константу фазового равновесия бутадиена при 20 °С и 15 кгс/см², его критическая температура $T_{кр} = 161{,}8$ °С, критическое давление $p_{кр} = 42{,}6$ кгс/см², давление насыщенного пара $p_{нас} = 2{,}44$ кгс/см² при 20 °С, плотность жидкого бутадиена $\rho = 620$ кг/м³.

Решение. Находим приведенные температуру и давление:

$$\theta = \frac{273 + 20}{273 + 161{,}8} = 0{,}674$$

$$\pi = \frac{15}{42{,}6} = 0{,}352$$

Для этих значений θ и π получаем по рис. VI. 2 коэффициент активности $\alpha = 0{,}66$.

Тогда летучесть газообразного бутадиена

$$f_г = 0{,}66 \cdot 15 = 9{,}9 \text{ кгс/см}^2$$

Подобным образом находим летучесть насыщенного пара (при 20 °С и 2,44 кгс/см²):

$$f_н = 2{,}27 \text{ кгс/см}^2$$

Летучесть жидкого бутадиена по уравнению (VI. 9)

$$\ln \frac{f_ж}{2{,}27} = \frac{54\,(15 - 2{,}44)}{620 \cdot 0{,}082\,(273 + 20)} = 0{,}0455$$

откуда

$$f_ж = 2{,}37$$

Константа фазового равновесия

$$K = \frac{f_ж}{f_г} = \frac{2{,}37}{9{,}9} = 0{,}24$$

Для сравнения K, вычисленная по уравнению (VI. 2):

$$K = \frac{2{,}44}{15} = 0{,}16$$

Прямоточная и противоточная конденсация

Практически конденсация из газовой смеси проводится не в замкнутом объеме, а в конденсаторах проточного типа. Возможны два способа ее осуществления: при прямотоке и противотоке газа и конденсата (рис. VI. 3). В первом случае газ подается в конденсатор сверху и движется вниз вместе с конденсатом (прямоточная конденсация). Во втором случае газ подается в конденсатор снизу и движется вверх навстречу стекающему конденсату.

Результаты разделения при конденсации этими двумя методами существенно отличаются друг от друга.

При прямоточной конденсации газ во всех сечениях аппарата находится в равновесии с образующейся жидкостью. В момент выхода из аппарата несконденсировавшийся газ также

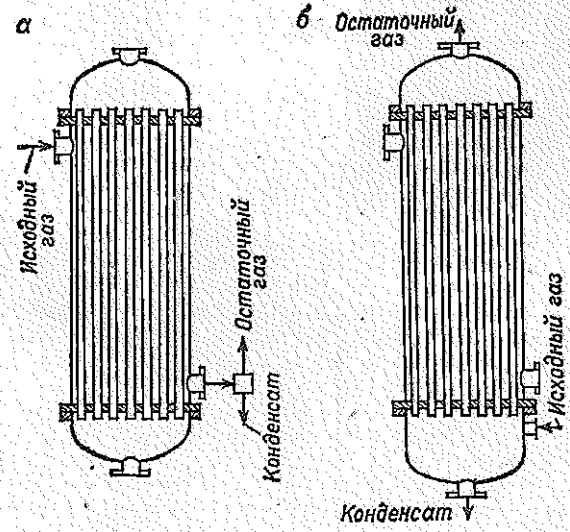


Рис. VI.3. Схемы прямоточной (*а*) и противоточной (*б*) конденсации.

находится в равновесии с полученным конденсатом. В этом процессе самая низкая температура наблюдается в нижней части аппарата, и, таким образом, конденсат и газ покидают конденсатор с одинаковой минимальной температурой. При этих условиях в конденсате будет содержаться максимальное количество легколетучих компонентов (по сравнению со всеми другими способами конденсации). В тех случаях, когда предъявляется именно это требование, следует применять прямоточную конденсацию.

Состав конденсата и несконденсировавшегося газа, получаемых в результате прямоточной конденсации, можно легко рассчитать с помощью констант фазового равновесия.

Предположим, что на конденсацию поступает N моль газовой смеси, состоящей из n компонентов с концентрациями y_{N_1}, y_{N_2}, y_{N_3}, ..., y_{N_n}. Предположим далее, что при конденсации образуется L моль конденсата, и обозначим через y_1, y_2, y_3, ..., y_n содержание компонентов в оставшемся газе в мольных долях и через x_1, x_2, x_3, ..., x_n — содержание этих компонентов в конденсате.

Тогда для компонентов смеси можно написать следующие уравнения материального баланса:

$$\left.\begin{aligned} x_1L + y_1(N-L) &= Ny_{N_1} \\ x_2L + y_2(N-L) &= Ny_{N_2} \\ x_3L + y_3(N-L) &= Ny_{N_3} \\ \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots & \\ x_nL + y_n(N-L) &= Ny_{N_n} \end{aligned}\right\} \qquad \text{(VI. 11)}$$

где

$$y_i = K_i x_i \qquad \text{(VI. 12)}$$

Уравнения (VI. 11) запишем в следующем виде:

$$\left.\begin{aligned} x_1 L + K_1 x_1 (N - L) &= N y_{N_1} \\ x_2 L + K_2 x_2 (N - L) &= N y_{N_2} \\ x_3 L + K_3 x_3 (N - L) &= N y_{N_3} \\ \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots & \\ x_n L + K_n x_n (N - L) &= N y_{N_n} \end{aligned}\right\} \qquad \text{(VI. 13)}$$

Отсюда

$$\left.\begin{aligned} x_1 &= \frac{N y_{N_1}}{L + K_1 (N - L)} \\ x_2 &= \frac{N y_{N_2}}{L + K_2 (N - L)} \\ x_3 &= \frac{N y_{N_3}}{L + K_3 (N - L)} \\ \cdots\cdots\cdots & \\ x_n &= \frac{N y_{N_n}}{L + K_n (N - L)} \end{aligned}\right\} \qquad \text{(VI. 14)}$$

Полученная система (IV. 14) из n уравнений содержит $n + 1$ неизвестных. При решении этой системы $(n + 1)$-м уравнением будет:

$$x_1 + x_2 + x_3 + \ldots + x_n = 1 \qquad \text{(VI. 15)}$$

Практически решение проще всего проводить путем подбора: задаются значением L и определяют x для каждого компонента; правильность выбора L проверяют с помощью уравнения (VI. 15). Обычно достаточно задаться двумя значениями L, а затем найти истинное путем интерполяции.

Пример VI. 2. В прямоточный конденсатор, охлаждаемый кипящим аммиаком, поступает 50 кмоль газа следующего состава (в мол.%):

Водород	19,80	Этан	8,03
Метан	45,15	Пропан	8,75
Этилен	18,27		

Конденсация ведется при —40 °С и давлении 32 кгс/см². Определить количества и составы конденсата и несконденсировавшегося газа.

Р е ш е н и е. Находим значения K для всех компонентов при заданных условиях. Они равны: для водорода — бесконечно большое значение K; для метана 3,3; этилена 0,49; этана 0,29; пропана 0,042.

Далее задаемся двумя значениями L (10 и 11) и по уравнениям (VI. 14) выполняем расчет (табл. VI. 1).

Истинное значение L, удовлетворяющее условию $\Sigma x_i = 1$ и равное 10,75, находим интерполяцией:

$$L_{\text{ист}} = 10 + \frac{(11 - 10)(1{,}027 - 1)}{1{,}027 - 0{,}991} = 10{,}75$$

Таблица VI. 1

Содержание компонентов в конденсате (в мол. долях) при различных значениях L

Компонент	L=10	L=11	L=10,75
Метан	0,159	0,161	0,161
Этилен	0,308	0,303	0,305
Этан	0,185	0,180	0,181
Пропан	0,375	0,347	0,353
Σx_i	1,027	0,991	1,000

На основании полученных данных находим (по разности) количество и состав несконденсировавшегося газа.

Полный материальный баланс конденсации представлен в табл. VI. 2.

Таблица VI. 2

Материальный баланс конденсации

Компонент	Исходный газ		Конденсат		Неконденсирующийся газ	
	кмоль	объемн. %	кмоль	мол. %	кмоль	объемн. %
Водород	9,900	19,80	—	—	9,900	25,22
Метан	22,575	45,15	1,73	16,1	20,845	53,11
Этилен	9,135	18,27	3,28	30,5	5,855	14,92
Этан	4,015	8,03	1,95	18,1	2,065	5,26
Пропан	4,375	8,75	3,79	35,3	0,585	1,49
Всего	50,000	100,00	10,75	100,00	39,250	100,00

Совершенно иная картина наблюдается при противоточной конденсации. Так как в этом случае стекающий конденсат приходит в соприкосновение с более горячими газами, содержащими больше труднолетучих компонентов, чем газ, из которого он образовался, то при этом наряду с процессом конденсации будет происходить массообмен между фазами, напоминающий массообмен при ректификации. Вследствие этого при противоточной конденсации содержание легколетучих компонентов в отбираемом снизу конденсате и труднолетучих компонентов в отходящем сверху газе всегда меньше, чем при прямоточной конденсации.

Таким образом, противоточная конденсация в отличие от прямоточной позволяет получить газ с максимальным содержанием легколетучих и минимальным содержанием труднолетучих компонентов. Обычно именно такая задача ставится при разделении сложных газовых смесей. Поэтому противоточная конденсация и получила широкое применение.

Точной методики расчета общего случая противоточной конденсации многокомпонентной смеси нет. Однако Малков, Кравец и Арон разработали приближенный метод с использованием специальных функций — так называемых степеней извлечения ($C_и$).

Под степенью извлечения компонента при конденсации следует понимать отношение количества данного компонента, перешедшего в конденсат, к количеству его в газе, поступающем в конденсатор.

Методика приближенного расчета основана на допущении, что отношения степеней извлечения отдельных компонентов обратно пропорциональны отношениям констант фазового равновесия соответствующих компонентов:

$$\frac{C_{и1}}{C_{и2}} = \frac{K_2}{K_1} \quad \text{или} \quad C_{и1} = C_{и2}\frac{K_2}{K_1} \qquad \text{(VI. 16)}$$

Пользуясь уравнением (VI. 16), по заданной степени извлечения целевого (так называемого ведущего) компонента можно подсчитать степени извлечения всех компонентов смеси, а следовательно, и состав газа.

Пример VI. 3. Газ состава (в объемн.%): метан — 55, этилен — 15, этан — 12, пропилен — 11, углеводороды C_4 — 7, при давлении 13,5 кгс/см² и начальной температуре 0 °С подвергается противоточной конденсации. Количество газа 100 кмоль. Конечная температура остаточного газа —50 °С. Определить количества и составы конденсата и остаточного газа.

Константы фазового равновесия при средней температуре конденсации —25 °С и давлении 13,5 кгс/см² равны: для метана — 7, этилена — 1,4; этана — 0,9; пропилена — 0,25; углеводородов C_4 — 0,045.

Решение. Путем последовательных приближений определяем степени извлечения отдельных компонентов так, чтобы температура остаточного газа была —50 °С (соответствовала точке росы остаточного газа).

Принимаем в качестве ведущего компонента пропилен, задаемся его степенью извлечения и определяем по уравнению (VI. 16) степени извлечения всех других компонентов. Если $C_{и\,C_3H_6}$ выбрана верно, то при проверке температура остаточного газа должна быть равна —50 °С.

На основании ряда последовательных приближений определена $C_{и\,C_3H_6} = 0{,}75$. Тогда степени извлечения других компонентов равны:

$$C_{и\,CH_4} = C_{и,\,вед}\frac{K_{вед}}{K_{CH_4}} = 0{,}75\frac{0{,}25}{7} = 0{,}0267$$

$$C_{и\,C_2H_4} = 0{,}75\frac{0{,}25}{1{,}4} = 0{,}134$$

$$C_{и\,C_2H_6} = 0{,}75\frac{0{,}25}{0{,}9} = 0{,}208$$

$$C_{и\,C_3H_6} = 0{,}75\frac{0{,}25}{0{,}25} = 0{,}75$$

$$C_{и\,C_4} = 0{,}75\frac{0{,}25}{0{,}045} > 1$$

(степень извлечения равна 1)

Определив $C_и$ отдельных компонентов, можно рассчитать количества отдельных компонентов, состав конденсата и остаточного газа (табл. VI. 3).

Проверим температуру остаточного газа (табл. VI. 4). Точку росы обычно определяют по условию

$$\sum\frac{y_i}{K_i} = 1 \qquad \text{(VI. 17)}$$

Таблица VI. 3

Состав конденсата и остаточного газа (в кмоль)

Компонент	Конденсат	Остаточный газ
Метан	55 · 0,0267 = 1,47	55—1,47 = 53,53
Этилен	15 · 0,1340 = 2,01	15—2,01 = 12,99
Этан	12 · 0,2080 = 2,50	12—2,50 = 9,50
Пропилен	11 · 0,7500 = 8,25	11—8,25 = 2,75
Углеводороды C_4	7 · 1 = 7,00	7—7 = 0
Всего	21,23	78,77

Таблица VI. 4

Данные для проверки температуры остаточного газа

Компонент	d_i	K при 13,5 кгс/см² и —50 °С	d_i/K_i
Метан	53,53	4,8	11,1
Этилен	12,99	0,73	17,8
Этан	9,50	0,49	19,4
Пропилен	2,75	0,09	30,5
Всего	78,77	—	78,8

где y_i — содержание компонентов в газе, мол. доли; K_i — константы фазового равновесия при температуре точки росы.

Однако при расчете материального баланса (в кмоль) для проверки точки росы нет необходимости рассчитывать содержание каждого компонента. Принимая во внимание, что $y_i = d_i/\Sigma d_i$, где d_i — количество компонента в газе, кмоль, уравнение (VI. 17) можно представить в виде:

$$\sum \frac{d_i}{K_i \sum d_i} = 1 \quad \text{или} \quad \sum d_i = \sum \frac{d_i}{K_i} \qquad \text{(VI. 18)}$$

Равенство $\Sigma d_i = \Sigma (d_i/K_i)$ доказывает, что температура остаточного газа составляет —50 °С.

Конденсация в конденсационно-отпарных колоннах

Конденсационно-отпарные колонны, как уже отмечалось, состоят из двух частей: конденсационной (противоточный конденсатор) и отпарной (тарельчатая колонна). Обе части колонны связаны между собой внутренней циркуляцией конденсируемых и отпариваемых веществ. Поэтому колонну следует рассчитывать как единое целое.

Основная задача расчета — составление полного материального баланса, определение составов конденсата и несконденсировавшегося газа, потоков рециркулирующих пара и жидкости. По

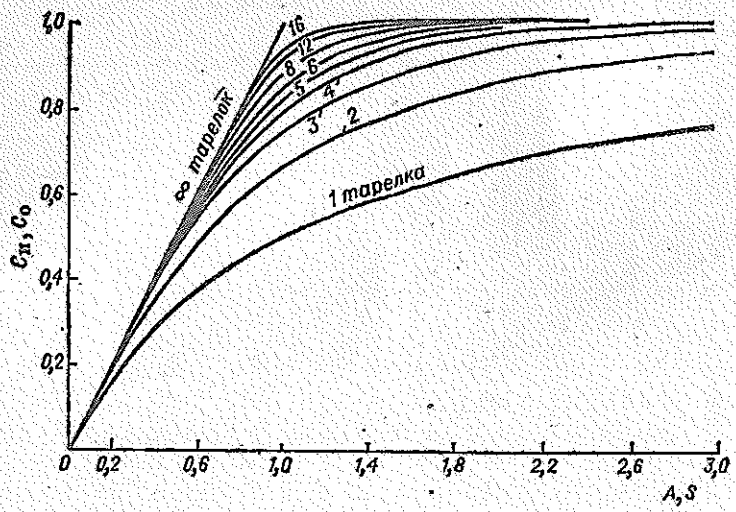


Рис. VI.4. Диаграмма Кремсера — Брауна (n — число тарелок).

этим данным нетрудно определить и основные размеры аппарата, тем более что в процессе вычислений приходится задаваться, помимо температур в кубе и на верху колонны, еще и числом тарелок в отпарной части.

При расчете конденсационной части колонны необходимо определять степени извлечения отдельных компонентов.

Расчет отпарной части колонны проводят по величинам, называемым степенями отпарки C_o, под которыми понимают отношение отпаренного количества данного компонента к общему его количеству в стекающей вниз жидкости:

$$C_{o_b} = C_{o_a} \frac{K'_b}{K'_a} \qquad \text{(VI. 19)}$$

где K'_a и K'_b — константы равновесия компонентов при средней температуре отпарки.

По формулам (VI. 16) и (VI. 19) можно вести расчеты только в случае равновесия. Это соответствует бесконечному числу тарелок.

Если же число тарелок конечное, то степени извлечения и отпарки компонентов определяются через так называемые факторы извлечения A и факторы отпарки S в зависимости от числа тарелок n с помощью специальной диаграммы Кремсера — Брауна (рис. VI. 4)

$$A = L/VK \qquad \text{(VI. 20)}$$

$$S = V'K'/L' \qquad \text{(VI. 21)}$$

где L и L' — общее количество жидкости в конденсационной и отпарной частях колонны соответственно; V и V' — общее количество

паров в конденсационной и отпарной частях колонны соответственно.

Анализ работы и расчеты разделения многокомпонентной смеси ведут на основе понятия о ключевых компонентах. Легким ключевым компонентом (ключевым компонентом при отпарке) называют наиболее летучий из компонентов остатка, а тяжелым (или ключевым по извлечению) — наименее летучий из компонентов дистиллята, присутствующие в практически заметных количествах в соответствующих продуктах колонны.

Обычно ключевые компоненты бывают смежными (например, этан и пропан при разделении смесей углеводородов). Однако это не обязательно, и между ключевыми компонентами могут располагаться компоненты промежуточной летучести. Важно лишь, чтобы все компоненты более летучие, чем легкий ключевой, попадали только в дистиллят, а менее летучие, чем тяжелый ключевой, — только в остаток.

Определение степеней извлечения и отпарки для всех компонентов проводится следующим образом. По заданным $C_п$ и $C_о$ ключевых компонентов, при заданных числах тарелок для конденсационной и отпарной части колонны, находят с помощью диаграммы факторы извлечения и отпарки. Затем вычисляют по уравнениям (VI. 20) и (VI. 21) величины L/V и V'/L', подставляя в выражения для A и S константы фазового равновесия ключевых компонентов. Используя в уравнениях (VI. 20) и (VI. 21) найденные значения L/V и V'/L' и соответствующие константы фазового равновесия, находят A и S для всех других компонентов. По ним с помощью диаграммы Кремсера — Брауна определяют степени извлечения и отпарки.

Помимо нахождения степеней извлечения и отпарки, определяющих составы несконденсировавшегося газа и конденсата, для расчета конденсационно-отпарной колонны важно определение дополнительных количеств газа и жидкости, циркулирующих в аппарате в результате отпарки и конденсации.

Общее количество газа, поступающего в конденсационную часть колонны, складывается из свежего питания и газа, отпариваемого в отпарной части колонны. Этот суммарный газ может быть рассчитан для каждого компонента по формуле:

$$v_{сум} = a_г \frac{1}{1 - x} \qquad \text{(VI. 22)}$$

где $a_г$ — количество компонента в газе, поступающем на конденсацию

$$x = C_п C_о$$

Общее количество суммарного газа определяется суммированием значений $v_{сум}$ для всех компонентов.

Количество суммарной жидкости легко определяется путем умножения количества суммарного газа на степень извлечения компонента.

На основании изложенного можно рекомендовать следующую последовательность расчета конденсационно-отпарных колонн.

1. Исходя из технологических требований, выбирают ключевые компоненты по извлечению и отпарке и принимают для них соответственно $C_п$ и $C_о$.

2. Задаются температурой выходящего сверху газа. Подсчитывают среднюю температуру конденсационной части как среднее арифметическое температур питания и верха.

3. Исходя из предполагаемого состава конденсата, задаются температурой куба колонны и подсчитывают среднюю температуру отпарной части как среднее арифметическое из температур питания и куба.

4. Находят в справочной литературе константы фазового равновесия K для всех компонентов при давлении в колонне и вычисленных средних температурах.

5. Задавшись числом тарелок в конденсационной части (для трубчатки его можно принять равным бесконечности) и исходя из принятой величины $C_п$ ключевого компонента, определяют степени извлечения всех компонентов.

Для бесконечно большого числа тарелок $A = C_и$.

6. Задавшись числом тарелок в отпарной части и исходя из принятой величины $C_о$ ключевого компонента, определяют степени отпарки для всех компонентов.

7. Находят для каждого компонента величины $x = C_и C_о$ и и $1/(1-x)$.

8. Определяют для каждого компонента значение $v_{сум}$ по формуле (VI. 22).

9. Находят извлекаемые (конденсируемые) количества компонентов, т. е. количества стекающей суммарной жидкости:

$$l_{сум} = C_п v_{сум} \qquad \text{(VI. 23)}$$

10. Определяют количества остаточного выходящего сверху газа для каждого компонента:

$$v_{ост} = v_{сум} - l_{сум} \qquad \text{(VI. 24)}$$

11. Определяют количества компонентов, отпариваемых из стекающей жидкости:

$$v'_{отп} = l'_{сум} C_о \qquad \text{(VI. 25)}$$

12. Находят количества жидкости (для каждого компонента), выводимой из аппарата:

$$l_{куб} = l'_{сум} - l'_{сум} C_о \qquad \text{(VI. 26)}$$

13. Определяют температуры отходящего газа и конденсата на основании вычисленных составов и констант фазового равнове-

сия. Полученные значения сравнивают с принятыми в начале расчета.

14. Проверяют соответствие значений L/V в конденсационной части колонны и V'/L' в отпарной части с вычисленными ранее и использованными при расчетах.

15. Если окажется, что температуры и соотношения потоков газа и жидкости, принятые при расчетах, значительно отличаются от определенных по пунктам 13 и 14, необходимо повторить расчет, изменив в первом случае температуры, а во втором — число тарелок. Иногда же приходится менять и то и другое.

Расчеты удобнее всего проводить в табличной форме.

Часто в конденсационно-отпарную колонну подается смесь газа и находящейся с ним в равновесии жидкости. Это происходит в тех случаях, когда на установку поступает газ, насыщенный парами высококипящих компонентов. Если конденсационно-отпарная колонна работает под давлением (а это обычный случай), то при компримировании газа и последующем охлаждении из него выпадает конденсат, в котором растворяются легколетучие компоненты. Чтобы избежать потерь этих веществ, полученный конденсат вместе с газом направляют в конденсационно-отпарную колонну, где с жидкостью, образующейся в конденсационной части, подвергается отпарке.

Расчет конденсационно-отпарных колонн со смешанным (газожидкостным) питанием несколько сложнее, чем при чисто газовом питании. Это объясняется тем, что в состав суммарной жидкости включается жидкость, поступающая с питанием, а в состав суммарного газа — отпаренные из последней легколетучие компоненты. Однако порядок расчета не меняется. Для учета указанных выше особенностей подсчет количеств суммарных газа и жидкости нужно проводить, соответственно, по формулам:

$$v_{\text{сум}} = (a_{\text{г}} + b_{\text{ж}} C_{\text{о}}) \frac{1}{1-x} \qquad \text{(VI. 27)}$$

$$l'_{\text{сум}} = (b_{\text{ж}} + a_{\text{г}} C_{\text{н}}) \frac{1}{1-x} \qquad \text{(VI. 28)}$$

где $b_{\text{ж}}$ — количество компонента в жидкости, поступающей в колонну.

Для ясности необходимо привести пример расчета конденсационно-отпарной колонны, причем целесообразно взять случай газожидкостного питания.

Пример VI. 4. Составить материальный баланс и определить основные размеры конденсационно-отпарной колонны для разделения смеси жидких и газообразных продуктов, поступающих из комплексного теплообменника в процессе разделения газа пиролиза ректификационно-конденсационным методом с целью получения фракции углеводородов C_2 и C_3 и отходящей метано-водородной фракции.

Питание, подаваемое в колонну при —50 °С и давлении 40 кгс/см², имеет состав, указанный в табл. VI. 5.

Таблица VI. 5

Состав питания (в кмоль)

Компонент	Общее количество	Жидкость	Газ
Водород	15,5	—	15,5
Метан	40,0	12,0	28,0
Этилен	18,0	12,0	6,0
Этан	9,0	6,7	2,3
Углеводороды C_3	10,0	9,3	0,7
Всего	92,5	40,0	52,5

Решение. 1. Выбираем ключевые компоненты: по извлечению — этилен; по отпарке — метан.

Задаемся степенью извлечения этилена: $C_{и C_2H_4} = 0{,}93$.

Задаемся степенью отпарки метана: $C_{о CH_4} = 0{,}98$.

2. В качестве хладоагента выбираем кипящий этилен при давлении 1,0 кгс/см². Соответственно принимаем температуру верха колонны —95 °С.

Таким образом, средняя температура конденсационной части

$$t_{ср.\ конд} = \frac{-95 + (-50)}{2} = -72{,}5\ °C$$

3. Исходя из предполагаемого состава конденсата (этилен, этан, углеводороды C_3) и учитывая давление в колонне, принимаем температуру куба равной 20 °С. Средняя температура отпарной части будет

$$t_{ср.\ отп} = \frac{-50 + 20}{2} = -15\ °C$$

4. Пользуясь справочной литературой, находим константы фазового равновесия K для всех компонентов при давлении 40 кгс/см² и следующих температурах: средних в конденсационной и отпарной частях колонны, верха и низа колонны. Значения K при двух последних температурах необходимы для последующей проверки принятых температур верха и низа колонны.

Водород в данных условиях можно считать нерастворимым в жидких углеводородах, т. е. его константа фазового равновесия может быть принята равной ∞.

Кроме того, нет необходимости находить константы фазового равновесия для компонентов более тяжелых, чем ведущий, при температуре конденсации.

Так как степень извлечения этилена достаточно высока, считаем, что этан и углеводороды C_3 полностью конденсируются. Значения констант фазового равновесия K при давлении 40 кгс/см² и различных температурах:

	−72,5 °С	−15 °С	−95 °С	+20 °С
Метан	1,3	2,96	0,9	4,3
Этилен	0,24	0,82	0,1	1,35
Этан	—	0,60	—	0,97
Углеводороды C_3	—	0,21	—	0,47

5. Определяем степени извлечения компонентов, принимая, что конденсационная часть колонны выполнена в виде трубчатого теплообменника и число тарелок в ней равно бесконечности. В этом случае, как известно, степени извлечения $C_и$ обратно пропорциональны константам фазового равновесия K,

Степень извлечения метана

$$C_{и\,CH_4} = C_{и\,C_2H_4}\frac{K_{C_2H_4}}{K_{CH_4}} = 0{,}93\,\frac{0{,}24}{1{,}30} = 0{,}172$$

Одновременно проверим, правильно ли предположение, что все компоненты более высококипящие, чем этилен, полностью сконденсируются. Для этана при данных условиях $K = 0{,}10$. Тогда

$$C_{и\,C_2H_6} = C_{и\,C_2H_4}\frac{K_{C_2H_4}}{K_{C_2H_6}} = 0{,}93\,\frac{0{,}24}{0{,}10} > 1$$

т. е. высказанное предположение правильно.

6. Задаемся числом тарелок в отпарной части равным 8 и определяем степени отпарки всех компонентов с помощью диаграммы Кремсера — Брауна. Для степени отпарки метана $C_{o\,CH_4}$ находим по диаграмме $S = 1{,}5$. Отсюда

$$\frac{V'}{L'} = \frac{S}{K'_{CH_4}} = \frac{1{,}5}{2{,}96} = 0{,}51$$

Факторы отпарки этилена, этана и углеводородов C_3:

$$S_{C_2H_4} = 0{,}51K'_{C_2H_4} = 0{,}51 \cdot 0{,}82 = 0{,}42$$

$$S_{C_2H_6} = 0{,}51K'_{C_2H_6} = 0{,}51 \cdot 0{,}60 = 0{,}306$$

$$S_{C_3} = 0{,}51K'_{C_3} = 0{,}51 \cdot 0{,}21 = 0{,}107$$

7. Далее расчет ведется в табличной форме (табл. VI. 6).

8. Исходя из полученных значений составов остаточного газа и остаточной жидкости, проверяем принятые ранее температуры верха и куба колонны. Это можно сделать с помощью констант фазового равновесия.

Проверяем температуру верха колонны (табл. VI. 7).

Сумма y и сумма x примерно одинаковы, значит температура верха принята с достаточной степенью приближения. Точная температура верха —94 °С.

Проверяем температуру куба колонны (табл. VI. 8). При определении температуры кипения кубовой жидкости исходили из условия $\sum l'_{ост.\,i} = \sum l'_{ост.\,i}K'_i$ аналогично проверке температуры точки росы (см. стр. 342).

Интерполируя, находим температуру кипения кубовой жидкости 17 °С.

Тогда средняя температура отпарной части

$$\frac{-50 + 17}{2} = -16{,}5\ °C$$

Таким образом, расхождение с принятой температурой —15 °С невелико.

9. Проверяем отношение потоков газа и жидкости в отпарной части, используя из табл. VI. 6 суммарные количества отпареных компонентов и стекающей жидкости:

$$\frac{V'}{L'} = \frac{37{,}07}{73{,}19} = 0{,}505$$

Полученная величина близка к принятому значению $V'/L' = 0{,}51$, и, таким образом, выбранное количество тарелок (8) удовлетворяет требованиям.

10. Дальнейший расчет размеров колонны уже не представляет труда. На основании материального баланса составляют тепловые балансы конденсационной и отпарной частей.

С помощью теплового баланса находят требуемую поверхность теплообмена, а затем для заданных скорости газа и диаметра труб определяют число

Таблица VI. 6

Расчет конденсационно-отпарной колонны

Компонент	Исходная смесь, кмоль		K при 40 кгс/см²						Конденса
	газ $a_г$	жидкость $b_ж$	−72,5 °С	−15 °С	$C_н$	$C_о$	$x=C_н C_о$	$\frac{1}{1-x}$	$a_г+b_ж C_о$
Водород . .	15,5	—	∞	∞	—	—	—	—	—
Метан . . .	28,0	12,0	1,30	2,96	0,172	0,980	0,1685	1,200	28+12·0,98= =39,75
Этилен . .	6,0	12,0	0,24	0,82	0,930	0,420	0,3810	1,645	6+12·0,420= =11,04
Этан . . .	2,3	6,7	—	0,60	1	0,306	0,3060	1,440	4,35
Углеводороды C_3 .	0,7	9,3	—	0,21	1	0,107	0,1070	1,120	1,7
Всего . . .	52,5	40,0	—	—	—	—	—	—	—

Таблица VI. 7

Проверка температуры верха колонны

Компонент	$v_{ост.\ l}$, кмоль	K при −95 °С и 40 кгс/см²	v_l/K_l, кмоль
Водород	15,5	∞	0
Метан	39,6	0,9	44,0
Этилен	1,28	0,1	12,8
Всего . . .	56,38	—	56,8

Таблица VI. 8

Проверка температуры куба колонны

Компонент	$l'_{ост.\ l}$, кмоль	K' при 20 °С и 40 кгс/см²	$K'_l l'_{ост.\ l}$, кмоль	K' при 10 °С и 40 кгс/см²	$K'_l l'_{ост.\ l}$, кмоль
Метан	0,40	4,30	1,7	4,00	1,6
Этилен	16,72	1,35	22,6	1,15	19,2
Этан	9,00	0,97	8,7	0,88	7,9
Углеводороды C_3	10,00	0,47	4,7	0,39	3,9
Всего . . .	36,12		37,7		32,6

ная часть				Отпарная часть				
$\frac{1}{1-x}$, кмоль	извлечено $[(a_r+b_ж C_0 \times \frac{1}{1-x}] C_н$, кмоль	остаточный газ		$b_ж+a_r C_н$	суммарная жидкость $\frac{1}{1-x}$, кмоль	отпарено $[(b_ж+a_r C_н)\frac{1}{1-x}] C_0$ кмоль	остаточная жидкость	
		кмоль	%				кмоль	%
5	—	15,5	27,5	—	—	—	—	—
,80	47,80·0,172= =8,2	39,6	70,3	12+28·0,172 = 16,8	20,20	20,2·0,98 = = 19,80	0,40	1,1
8,18	18,18·0,93= = 16,9	1,28	2,2	12+6·0,93= = 17,58	28,84	28,84·0,42= = 12,12	16,72	46,3
6,25	6,25	—	—	9,0	12,95	3,95	9,0	24,9
1,90	1,90	—	—	10,0	11,20	1,2	10,0	27,7
89,63	33,25	56,38	100,0	—	73 19	37,07	36,12	100

руб, диаметр, а затем высоту конденсационной части. Диаметр отпарной части обычно принимают равным диаметру конденсационной части. Высоту последней находят после определения расстояния между тарелками или высоты насадки, эквивалентной одной тарелке. Площадь поверхности подогревательного элемента вычисляют обычными методами на основании теплового баланса.

АБСОРБЦИОННО-ОТПАРНЫЕ КОЛОННЫ

Эти аппараты предназначены для четкого разделения месей веществ абсорбционным методом. Они отличаются от абсорбера обычного типа в такой же степени, как конденсационно-отпарные колонны отличаются от обычных трубчатых конденсаторов. Процессы, протекающие в абсорбционно-отпарных колоннах, идентичны процессам в конденсационно-отпарных колоннах с той лишь разницей, что извлечение осуществляется не за счет охлаждения до требуемой температуры, а за счет абсорбции поглотителем, подаваемым в верхнюю часть аппарата. Цель и способ отпарки легколетучих продуктов из насыщенного абсорбента не отличаются от отпарки соответствующих веществ из конденсата в онденсационно-отпарных колоннах.

Колонны (рис. VI. 5) состоят из двух частей: верхней — абсорбционной, ничем не отличающейся от обычных абсорберов (насадочных или тарельчатых), и нижней — отпарной, совершенно алогичной отпарной части конденсационно-отпарных колонн. Газ падает в середину колонны под первую тарелку абсорбционной асти, поднимается вверх вместе с потоком отпаренных продуктов, ступающих из отпарной части, и промывается на тарелках (или

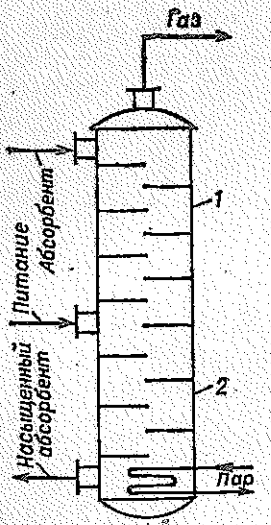


Рис. VI.5. Абсорбционно-отпарная колонна:
1 — абсорбционная часть; *2* — отпарная часть.

на насадке) стекающим сверху свежим абсорбентом. Насыщенный абсорбент попадает в отпарную часть колонны, в кубе которой поддерживается температура, обеспечивающая удаление из раствора всех нежелательных легкокипящих компонентов. Отпаренный насыщенный абсорбент передается на установку десорбции.

Абсорбционно-отпарные колонны широко используются в установках для разделения углеводородных газов и имеют существенные преимущества перед конденсационно-отпарными колоннами, так как не требуют применения глубокого холода. Это, как известно, выгодно не только с точки зрения экономии энергии, но и в смысле возможности изготовления аппаратов из обычных сталей. Правда, работа с абсорбционно-отпарными колоннами требует повышенных затрат пара, связанных с обращением в цикле больших масс абсорбента. Окончательное решение о целесообразности применения абсорбционно-отпарных колонн для четкого разделения газовых смесей может быть принято только на основании всестороннего технико-экономического анализа.

Метод расчета абсорбционно-отпарных колонн аналогичен расчету конденсационно-отпарных колонн. Необходимо лишь указать на некоторые различия, вытекающие из особенностей процесса абсорбции. Эти различия сводятся к следующему.

1. При расчете абсорбционно-отпарных колонн необходимо задаваться числом тарелок в абсорбционной части, в то время как для конденсационно-отпарных колонн обычно принимают $n = \infty$. В связи с этим фактор извлечения уже не будет равен степени извлечения и расчет степеней извлечения необходимо вести так, как это делалось в примере VI. 4 для определения степеней отпарки, т. е. с помощью диаграммы Кремсера — Брауна.

2. Задаваясь температурой куба колонны, следует учесть, что в кубе будет находиться все количество абсорбента. Поэтому температуру куба нужно принимать более высокой, чем следует из ожидаемого состава остаточной жидкости.

3. Наконец, главным отличием является необходимость определения количества абсорбента. При этом надо учесть, что вещества с температурой кипения выше, чем у ключевого компонента по извлечению, будут играть также роль абсорбента. Поэтому их необходимо учитывать при расчете.

Расчет может быть проведен по формуле:

$$G' = AVK - B \qquad \text{(VI. 29)}$$

где G' — необходимое количество свежего абсорбента, кмоль/ч;

— фактор извлечения ключевого компонента; K — константа фазового равновесия ключевого компонента; V — количество суммарного газа, кмоль/ч; B — количество компонентов (с температурой кипения выше, чем у ключевого), входящих в состав суммарной жидкости, кмоль/ч.

Полученное путем расчета количество абсорбента следует увеличить на 30—40%, имея в виду, что равновесие в колонне достигнуто быть не может.

Дальнейший расчет абсорбционно-отпарной колонны не представляет каких-либо затруднений. Проверка проводится по температурам верха и куба, определение числа практических тарелок — на основании принятых количеств теоретических тарелок в абсорбционной и отпарной частях колонны с учетом к. п. д. тарелок, высота колонны — из расстояний между тарелками, а диаметр — в соответствии с принятой скоростью газа в свободном сечении аппарата.

МАССООБМЕННЫЕ ПРОЦЕССЫ С ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИЕЙ

Массообменные процессы с химической реакцией, или, как их предложено называть, совмещенные реакционно-массообменные процессы (Серафимов) позволяют осуществлять одновременно химическое превращение и разделение продуктов реакции. Еще чаще такие процессы применяют, когда разделить вещества физическими методами трудно и приходится химически связывать один или несколько компонентов. Реакционно-массообменные процессы могут предусматривать практически любой характер массообмена: абсорбцию, экстракцию, ректификацию, сорбцию и т. п. При этом протекают процессы, включающие следующие элементарные стадии:

1) диффузия одного или нескольких реагентов из объема одной из фаз (1) к границе раздела фаз;

2) диффузия реагентов от поверхности раздела в объем другой фазы (2);

3) химическая реакция в фазе 2;

4) диффузия реагентов, присутствовавших в фазе 2 и (или) продуктов реакции в пределах фазы 2, обусловленная градиентом концентраций за счет химической реакции.

Стадии 2—4 протекают одновременно и последовательно и, таким образом, взаимно накладываются. Если стадия 1 определяет скорость, то общая скорость не зависит от химической реакции и процесс не отличается от обычного массообменного. Таким образом, для рассматриваемых в настоящем разделе процессов характерно значительное влияние стадий 2—4.

Все сказанное весьма существенно для расчетов оборудования. Конструкции аппаратов практически не отличаются от конструкций соответствующих массообменных аппаратов — абсорберов, экстракторов, ректификационных колонн и т. п.

Реакционно-абсорбционные процессы (хемосорбция)

Известно, что во многих случаях при абсорбции извл каемый компонент вступает в химическую реакцию с поглотител (или его активной частью, например при абсорбции растворам Поэтому при определении общей скорости абсорбции в данн случае необходимо учитывать наряду со скоростью диффузии п глощаемого компонента через газовый и жидкостный пограничн слои (в соответствии с пленочной теорией массопередачи) так и скорость диффузии активной части поглотителя из основн массы раствора и скорость химической реакции.

Совместное рассмотрение процессов диффузии и химическ реакции существенно лишь при средних скоростях реакции, ког она протекает в основном в пограничном слое. Очень медленн реакции идут преимущественно в основной массе жидкости, и р акцией в пограничном слое можно пренебречь; такой процесс п добен простой абсорбции, с той лишь разницей, что протекан химической реакции понижает концентрацию извлекаемого комп нента в жидкой фазе. Полагают, что при очень большой скорос реакции она полностью проходит в узкой реакционной зоне, расп ложенной в пределах пограничного слоя. В этом случае скорос процесса будет определяться скоростями диффузии извлекаемо компонента и активной части поглотителя в зоне реакции.

Следует особо подчеркнуть, что во всех рассмотренных сл чаях химическая реакция в жидкой фазе снижает концентраци поглощаемого вещества в абсорбенте, что приводит к возрастани концентрационного градиента, являющегося движущей силой аб сорбции, а следовательно, и к ускорению процессов абсорбции.

Для проведения медленных химических реакций (в случае и пользования абсорберов в качестве реакционных аппаратов) ра чет движущей силы абсорбции и вообще расчет абсорбера ка такового не нужны. Определяющим в данном случае будет реак ционный объем. Очевидно, что важен вопрос определения точк перехода процесса хемосорбции из диффузионной области в кине тическую (или наоборот). Как показали Гольдберг и Кучерявы критерием такого перехода служит величина $w_г^0/w_{инв}$, где $w_г^0$ — ли нейная фиктивная скорость газа, м/с; $w_{инв}$ — скорость газа в точк инверсии фаз, м/с.

Как установили авторы, чтобы обеспечить протекание реакци в кинетической области, величина $w_г^0/w_{инв}$ должна быть в преде лах 0,85—1.

Часто случается, что область, к которой следует отнести реак цию, очевидна, например в случае ионных реакций, протекающи с очень большими скоростями.

Рассмотрим расчет абсорберов для быстрых реакций, встре чающихся в технологии основного органического синтеза главны образом при проведении вспомогательных процессов, например дл

нейтрализации реакционных газов. Для реакции $aA + bB \rightarrow cC$, протекающей с большой скоростью, уравнение абсорбции определяется концентрацией активной части поглотителя. Граничным условием при этом является так называемая критическая концентрация активной части поглотителя, при которой реакция протекает на поверхности раздела фаз, а толщина слоя жидкости, где идет реакция, равна нулю.

Величина критической концентрации $\beta_{кр}$ вычисляется по уравнению:

$$\beta_{кр} = m \frac{D_A}{D_B} \frac{k_г}{k_ж} p \qquad \text{(VI. 30)}$$

где $m = b/a$ — отношение стехиометрических коэффициентов; D_A и D_B — коэффициенты диффузии веществ A и B; $k_г$ и $k_ж$ — коэффициенты массоотдачи в газовой и жидкой фазах; p — парциальное давление извлекаемого компонента в основной массе газа.

Если концентрация активной части поглотителя меньше критической, т. е. $\beta < \beta_{кр}$, уравнение массопередачи имеет вид:

$$G = K_г F (p + r\beta) \qquad \text{(VI. 31)}$$

где G — количество поглощенного вещества; F — поверхность массопередачи; $K_г$ — коэффициент массопередачи, отнесенный к газовой пленке (размерность в соответствии с размерностью p).

Коэффициент массопередачи $K_г$ вычисляется обычным способом. В формуле (VI. 31)

$$p = r\beta = \Delta \qquad \text{(VI 32)}$$

где Δ — движущая сила абсорбции

$$r = \frac{1}{Hm} \frac{D_B}{D_A}$$

Здесь величина H — константа, обратно пропорциональная константе Генри E:

$$H = \frac{\rho}{ME} \qquad \text{(VI. 33)}$$

где ρ — плотность; M — молекулярный вес поглотителя.

Если концентрация активной части поглотителя значительно больше критической, следует пользоваться уравнением массопередачи

$$G = k_г F p \qquad \text{(VI. 34)}$$

Важно отметить, что в процессе абсорбции концентрация активной части поглотителя и критическая концентрация будут меняться. Поэтому может оказаться, что расчет для различных частей абсорбера нужно будет вести по разным формулам.

Реакционно-экстракционные процессы

Если обе фазы, участвующие в реакционно-массообменном процессе, жидкие, то, очевидно, процесс аналогичен экстракции. Принципиально он очень похож на случай абсорбции с химической реакцией, с тем отличием, что обе фазы жидкие. Обычно расчет хемоэкстракторов не отличается от расчета хемоабсорберов.

Реакционно-ректификационные процессы

Реакционные аппараты, в которых одновременно осуществляется ректификация образующихся систем, нашли в последние годы применение в промышленности основного органического синтеза и в других производствах. Особенно эффективно их применение в тех случаях, когда удаление продуктов реакции позволяет существенно сдвинуть равновесие или ускорить реакционный процесс. Предложено, например, применение реакционно-ректификационного процесса в производстве сложных эфиров, диметилформамида и др. Реактор конструктивно может быть выполнен в виде тарельчатой или насадочной колонны, разделенной на зоны, в которых преимущественно протекают либо реакционные, либо ректификационные процессы.

Совмещенные реакционно-ректификационные процессы очень сложны, и строгий расчет их пока не создан. Однако имеются расчеты для некоторых упрощенных случаев. Так, Марек предложил метод расчета ректификации при наличии химической реакции, взяв за основу итерационный расчет ректификации по Сорелю и Мак-Кэбу и Тиле. При этом наличие химической реакции в жидкой фазе учитывается введением в уравнения материального и теплового балансов дополнительных членов, соответствующих изменению количества вещества и тепла за счет реакции.

Показана возможность приближенного расчета эффективности реакционно-ректификационного аппарата по методу разделяемых пар компонентов, основанному на экспериментальном исследовании процесса в лабораторном масштабе в условиях, максимально близких к работе рассчитываемого промышленного аппарата. При этом необходимые характеристики реакционной зоны (задержка вещества, количество катализатора) определяются отдельно также на основе лабораторного исследования.

РЕКТИФИКАЦИЯ

Ректификация издавна является одним из наиболее важных методов разделения жидких смесей. В настоящее время этот метод применяется для разделения простых и сложных смесей, веществ, способных образовывать азеотропы, а также веществ, обладающих весьма близкими температурами кипения.

Конечно, ректификацию возможно и выгодно применять далеко не всегда. Так, при малых концентрациях вещества в смеси извлечение его этим методом оказывается невыгодным. Тогда, по

возможности, следует применять другие методы разделения, например экстракцию или (в случае смесей газов) адсорбцию. Нежелательно использование ректификации при разделении смесей, содержащих вещества, неустойчивые в условиях повышенных температур, разлагающиеся или полимеризующиеся. Сказанное относится, конечно, только к тем процессам, когда не удается какими-либо мерами (применение вакуума, введение ингибиторов) предотвратить разложение или полимеризацию в процессе ректификации. Наконец, всегда нужно иметь в виду, что ректификационные процессы являются энергоемкими, поэтому окончательный выбор метода, при возможности использования других, должен делаться на основе экономического анализа.

Несмотря на отмеченные недостатки, ректификация в технологии ООС и СК применяется чрезвычайно широко во всех без исключения технологических процессах, в которых продуктами являются жидкости и легко сжиженные газы, а также в таких производствах, где конечные продукты — твердые вещества (например, высшие жирные кислоты, хлоруксусная кислота) или трудно сжижаемые газы (например, этилен). Лишь небольшое число таких производств, например получение ацетилена, щавелевой кислоты, моющих веществ, обходится без ректификации.

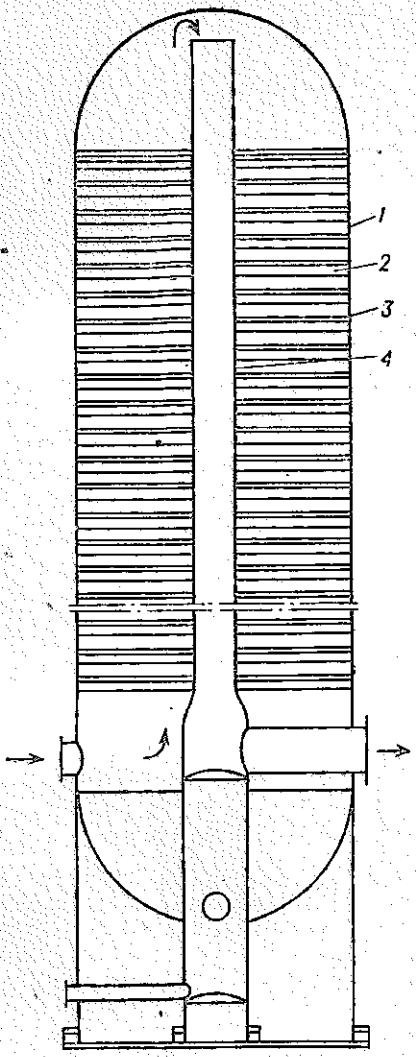
В промышленности ООС и СК большое место занимает ректификация многокомпонентных смесей.

Широкое применение находит ректификация смесей, близких по физико-химическим свойствам, например углеводородов с одинаковым числом углеродных атомов. Извлечение какого-либо компонента из такой смеси обычными методами ректификации в большинстве случаев невозможно или экономически нецелесообразно. Тогда пользуются ректификацией в присутствии разделяющего агента, известной под названием экстрактивной ректификации. Если этот компонент образует азеотроп с одним или всеми веществами, присутствующими в смеси, то ректификация называется азеотропной.

Перечисленные виды ректификации существенно различаются по физико-химическим основам, а потому соответствующая аппаратура должна рассчитываться различными методами. Принцип действия и конструкции ректификационных аппаратов, применяемых для различных вариантов разделения, одинаковы. Имеются лишь отличия в технологических схемах, взаимном расположении и размерах отдельных частей установок.

Типы и конструкции ректификационных аппаратов

Как известно, процесс ректификации заключается в противоточном взаимодействии пара и жидкости, осуществляемом в аппаратах с непрерывным или ступенчатым контактом фаз. Очевидно, основным условием высокоэффективной работы ректификационного аппарата является обеспечение благоприятных условий массопередачи.



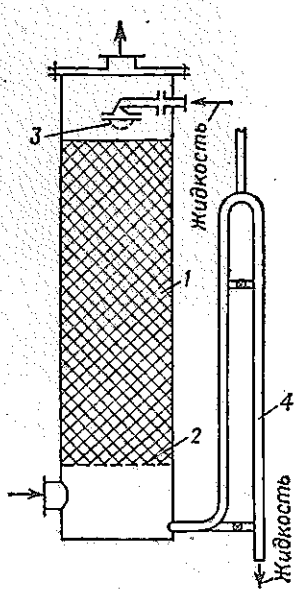


Рис. VI.7. Схема эмульгационной насадочной колонны:

1—насадка; *2*—решетка; *3*—распределительное устройство; *4*—переливная труба.

Рис. VI.6. Ректификационная колонна с внутренней трубой-опорой:

1—корпус колонны; *2*—несущая балка тарелки; *3*—настил тарелки; *4*—труба для отвода паров.

В промышленности СК и ООС используют ректификационные аппараты четырех типов: тарельчатые, насадочные, трубчатые (инжекционные) и механические. Основными являются первые два типа, широко и подробно рассматриваемые в общей и специальной литературе по процессам и аппаратам. Трубчатые колонны используются только в производствах СК, механические колонны применяют редко.

Тарельчатые ректификационные колонны представляют собой вертикальные аппараты, внутри которых на равном расстоянии друг от друга по высоте расположены тарелки. На этих

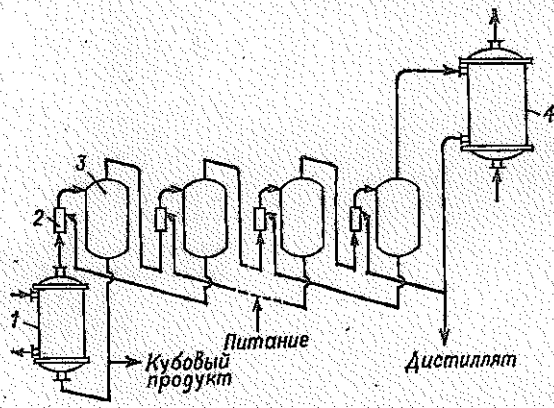


Рис. VI.8. Схема трубчатой (инжекционной) ректификационной колонны: *1* — кипятильник; *2* — инжектирующее устройство; *3* — сепаратор; *4* — дефлегматор.

тарелках и происходит контакт и массообмен между поднимающимися снизу парами и стекающей сверху жидкостью.

Конструкции тарельчатых ректификационных колонн известны и не нуждаются в пояснениях. Однако в последнее время в промышленности ООС и СК нашли применение тарельчатые колонны большого диаметра (9—10 м и более), что вызвало существенные затруднения при эксплуатации колонн обычной конструкции. В частности, при таких диаметрах трудно обеспечить горизонтальность тарелок и избежать их прогиба. Кроме того, большие трудности вызывает конструирование и монтаж шлемовых (для отвода пара сверху) труб, диаметр которых может достигать 1,5—2 м. Все эти недостатки могут быть устранены при использовании недавно предложенной конструкции ректификационной колонны с внутренней трубой, служащей для отвода паров сырья и одновременно опорой для тарелок (рис. VI. 6).

Ректификационные колонны с насадкой конструктивно весьма мало отличаются от насадочных аппаратов для абсорбции и экстракции. За рубежом основным в исследованиях конструкций ректификационных аппаратов является усовершенствование тарельчатых колонн, в Советском Союзе большое внимание уделяется и насадочным колоннам (Кафаров с сотрудниками).

Наиболее эффективна работа насадочных колонн в режиме эмульгирования, создаваемом в так называемых «эмульгационных» колоннах (рис. VI. 7). Наряду с положительным качеством — повышением эффективности аппарата — эмульгационные ректификационные колонны имеют существенные недостатки, ограничивающие их применение: значительный перепад давления в колонне, совершенно исключающий возможность их использования для работы под разрежением, и большую задержку жидкости, обусловливающую длительность вывода колонны на рабочий режим. Эта задержка, кроме того, исключает возможность применения эмульгационных колонн для периодической ректификации, так как

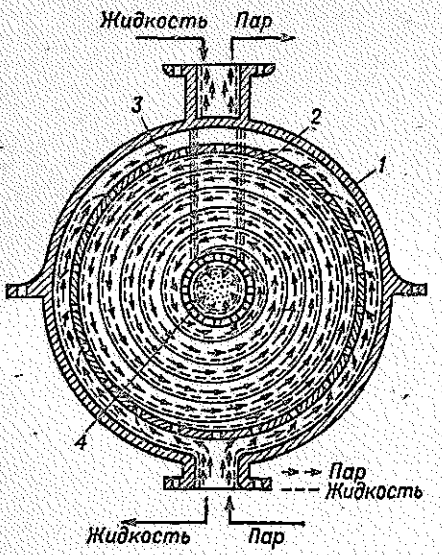


Рис. VI.9. Центробежный пленочный ректификационный аппарат:
1—кожух; *2*—лента ротора; *3, 4*—ситчатые цилиндры.

количества промежуточных фракций оказываются слишком большими.

Трубчатые (инжекционные) ректификационные колонны нашли некоторое применение в промышленности ООС и СК. Колонна (рис. VI.8) представляет собой систему сепараторов *3*, соединенных паровыми и жидкостными трубами, в которых с помощью инжектирующего устройства *2* и происходит смешение пара с жидкостью; в сепараторах *3* пар и жидкость разделяются. Пар направляется в трубу, отвечающую вышележащей ректификационной тарелке, а жидкость — в трубу, отвечающую нижележащей ректификационной тарелке. По основным показателям — расходу тепла, холода, металла и т. п. — они не имеют существенных преимуществ перед обычными ректификационными колоннами с колпачковыми тарелками, однако много сложнее и требуют более высокого давления в кубе; введение их в режим сопряжено со значительными трудностями.

Механические колонны. Из аппаратов этого типа наибольшее применение в промышленности ООС и СК нашли центробежные пленочные ректификационные аппараты (рис. VI.9). В них с помощью быстро вращающегося цилиндрического или спиралевидного ротора создается движение жидкости в виде тонкой пленки, противотоком к которой с большой скоростью движется пар. В результате условия массопередачи оказываются очень хорошими и эффективность ректификации велика.

Серьезным недостатком центробежных ректификаторов является их сложность и наличие движущихся частей. Однако в отдельных случаях, когда требуется тонкое разделение смесей с близкими свойствами, они находят применение. Гидравлическое сопротивление их очень мало, и при соответствующей конструкции ротора такие колонны являются наиболее удобными для разделения высококипящих веществ в условиях глубокого вакуума.

Помимо охарактеризованных ректификационных аппаратов имеются и другие конструкции, предназначенные для специальных целей, например молекулярной перегонки *.

* *Матросов В. И.* Аппаратура для молекулярной дистилляции. Машгиз, 1954, 181 с.; *Олевский В. М., Ручинский В. Р.* Ректификация термически нестойких продуктов. М. «Химия», 1972. 200 с.

Схемы ректификационных установок

В промышленности ООС и СК в основном применяются процессы непрерывной ректификации. Периодическая ректификация иногда используется для различных вспомогательных операций (выделение ценных продуктов из отходов производства, разделение малотоннажных фракций и т. п.) и имеет второстепенное значение.

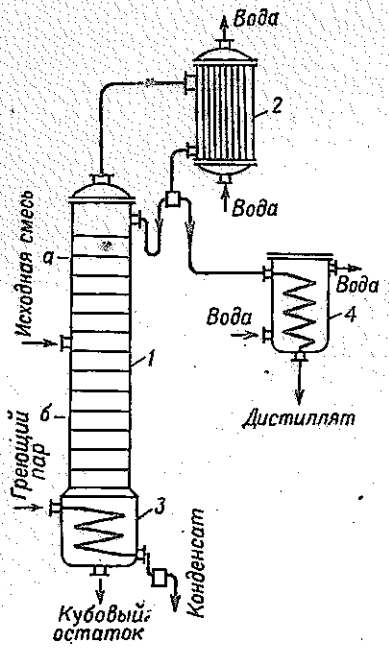
Установки непрерывной ректификации весьма разнообразны, в зависимости от состава разделяемых смесей, задач разделения, а иногда и конструктивных соображений.

Наиболее простой и распространенный тип установки, предназначенный для получения двух продуктов — кубового и дистиллята,— изображен на рис. VI. 10. Основным аппаратом установки является ректификационная колонна непрерывного действия *1*, состоящая из двух частей — укрепляющей *а* и исчерпывающей *б*. Кроме того, установка включает дефлегматор *2*, холодильник дистиллята *4* и кипятильник *3*. Последний может быть выполнен в виде встроенного теплообменника, установленного в кубе колонны. Может быть применен обогрев с помощью выносного кипятильника, а если это допустимо по технологическим соображениям — то и просто подачей в кубовую часть теплоносителя (обычно острого водяного пара).

Выносные кипятильники имеют два преимущества по сравнению со змеевиками: большую поверхность теплообмена и возможность чистки без остановки агрегата, причем в последнем случае кипятильник отключают от колонны и вместо него включают резервный. В промышленности ООС и СК весьма часто приходится иметь дело с ректификацией веществ, способных к полимеризации и осмолению. Образующиеся в процессе ректификации твердые вещества собираются в кубовой части колонны и лишь частично выводятся с кубовым продуктом. Часть же их отлагается на теплопередающих поверхностях, выводя нагревательные элементы из строя. Во всех подобных случаях применение выносных кипятильников обязательно. Поэтому в производствах ООС и СК установки со змеевиками встречаются реже, чем с выносными кипятильниками.

Нормальное расположение дефлегматора колонны — верхнее. При этом флегма поступает из дефлегматора на верхнюю тарелку колонны при температуре отходящих паров. Однако такое расположение дефлегматора во многих случаях нежелательно. Например, если значительной высоты колонна установлена на открытой площадке, то для размещения и обслуживания дефлегматора необходима специальная строительная конструкция. Подача хладоагента на большую высоту требует дополнительных насосов. Установка получается довольно сложной и дорогой.

В таких случаях целесообразно пользоваться установками с холодным орошением (рис. VI. 11). Вместо дефлегматора здесь устанавливается конденсатор *2*, в котором конденсируются все пары, поступающие с верха колонны *1*; конденсат же охлаждается до температуры хранения в холодильнике *3*. Он собирается



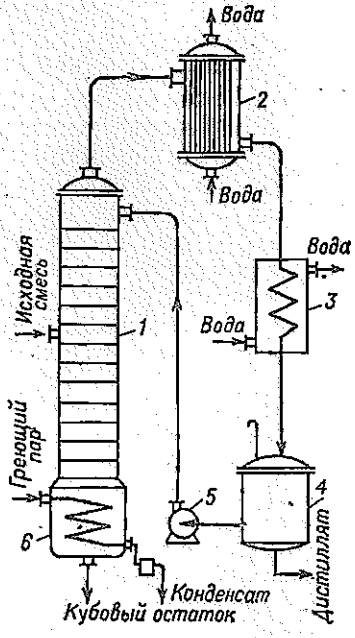


Рис. VI. 10. Ректификационная установка непрерывного действия:
1 — колонна (*а* — укрепляющая часть; *б* — исчерпывающая часть); *2* — дефлегматор; *3* — кипятильник; *4* — холодильник.

Рис. VI. 11. Ректификационная установка с холодным орошением:
1 — колонна; *2* — конденсатор; *3* — холодильник; *4* — сборник; *5* — насос; *6* — кипятильник.

в сборнике *4*, откуда часть его выводится в качестве продукта — дистиллята, а другая часть насосом *5* подается на верх колонны в качестве флегмы. Очевидно, при такой схеме конденсатор и холодильник могут быть расположены на любой высоте. Флегма, подаваемая на верхнюю тарелку колонны, имеет температуру более низкую, чем пары, отвечающие ей по составу, поэтому верхняя тарелка служит парциальным конденсатором и не должна учитываться при расчете высоты аппарата. Применение холодного орошения сопряжено с затратой энергии на перекачку флегмы, что особенно существенно при больших флегмовых числах. Однако эти затраты компенсируются упрощением строительного решения и сокращением расхода энергии для подачи хладоагента. Применение холодного орошения допускает более простое и точное регулирование процесса ректификации.

В колоннах с малой разностью температур между верхней и кубовой частями, работающих под давлением, например в колоннах концентрирования этиленовой, пропиленовой и других фракций, применяют схему так называемого теплового насоса (рис. VI. 12). Принцип ее состоит в том, что часть тепла, требующегося для испарения жидкости в кубе колонны, заменяют механи-

ческой работой сжатия испаренной фракции (в рассматриваемом случае — кубовой). Холодная фракция, получающаяся при дросселировании кубовой жидкости, используется как хладоагент и испаряется в дефлегматоре. Такая схема позволяет сократить затраты тепла.

Выше было указано, что ректификационные колонны непрерывного действия состоят из укрепляющей и исчерпывающей частей. Соотношение между этими частями может быть самым различным и зависит от состава разделяемой смеси и задач разделения, а также от агрегатного состояния исходной смеси. При этом укрепляющая и исчерпывающая части могут различаться как по высоте, так и по диаметру. В отдельных случаях колонна может состоять только из укрепляющей или только из исчерпывающей части (рис. VI. 13).

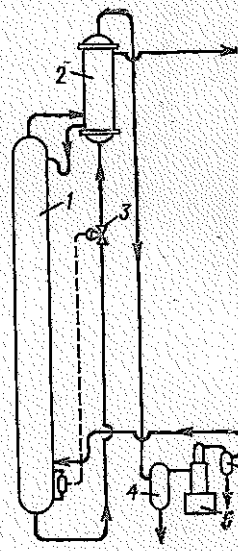


Рис. VI. 12. Схема теплового насоса:
1 — колонна; *2* — дефлегматор; *3* — дроссельное устройство; *4* — сепаратор; *5* — компрессор; *6* — маслоотделитель.

Исчерпывающие и укрепляющие колонны часто применяются в одной установке и соединяются последовательно, образуя таким образом одну полную колонну. Это делается в тех случаях, когда полная колонна получается слишком высокой, с очень большим числом тарелок. Разбивая ее на две отдельные колонны — исчерпывающую и укрепляющую, можно получить преимущества как в чисто конструктивном отношении, так и в смысле снижения гидравлических сопротивлений, что особенно важно при ректификации под вакуумом. Классическим примером в последнем случае является ректификация продукта дегидрирования этилбензола — так называемого «печного масла». Ввиду близости летучести этилбензола и стирола для их разделения требуется колонна с очень большим числом тарелок. Гидравлическое сопротивление такой колонны

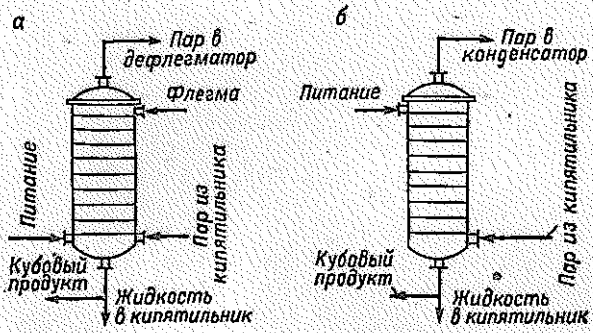


Рис. VI. 13. Схемы ректификационных неполных колонн:
а — только укрепляющая колонна; *б* — только исчерпывающая колонна.

оказывается настолько значительным, что в ее кубе невозможно создать вакуум, достаточный для поддержания температуры ниже той, при которой наступает полимеризация стирола. Если же разделить колонну на две части — укрепляющую и исчерпывающую (практически это не чисто укрепляющая и исчерпывающая колонны, но весьма близкие к ним), то каждая из них будет иметь гидравлическое сопротивление в допустимых пределах и возможна устойчивая работа установки без полимеризации стирола. Правда, при ректификации стирола можно применить тарелки с очень малым гидравлическим сопротивлением, например колосниковые. Однако в других случаях рассматриваемый прием является единственно возможным.

Установки для ректификации многокомпонентных смесей

Разделение многокомпонентных смесей возможно периодическим и непрерывным способами. Для непрерывной ректификации многокомпонентной смеси с целью получения всех ее компонентов в виде отдельных фракций необходимо применение ряда последовательно соединенных колонн, каждая из которых разделяет поступающий продукт на легколетучий дистиллят и труднолетучий остаток. Если смесь содержит n компонентов, то требуемое число колонн будет на единицу меньше, т. е. $n - 1$. Это и понятно, так как каждая колонна выдает лишь один целевой продукт (верхний или нижний), а последняя — два (верхний и нижний). Например, если смесь содержит три компонента, то в первой колонне происходит разделение на один из компонентов и на смесь двух других; эта смесь направляется во вторую колонну, где и разделяется с получением двух фракций, отвечающих второму и третьему компонентам исходной смеси.

Разделение многокомпонентной смеси в многоколонной установке может осуществляться по нескольким вариантам, различающимся последовательностью выделения чистых компонентов. Так, из смеси могут отгоняться наиболее легколетучие компоненты в порядке убывающей летучести (рис. VI. 14, *а*). Противоположным этому варианту является метод последовательного отбора труднолетучих компонентов из куба в порядке возрастающей летучести (рис. VI. 14, *б*). Между этими двумя крайними вариантами могут существовать промежуточные, в которых в том или ином порядке происходит чередование отбора из верхней и нижней частей колонн. Число этих вариантов быстро возрастает с ростом числа компонентов в разделяемой смеси. Так, если трехкомпонентная смесь может быть разделена только по 2 вариантам, то для четырехкомпонентной смеси может быть 5 вариантов (рис. VI. 14), для пятикомпонентной — 14, для шестикомпонентной — 42 варианта и т. д.

Вполне понятно, что на практике серьезное затруднение вызывает определение оптимального варианта, особенно при разделении

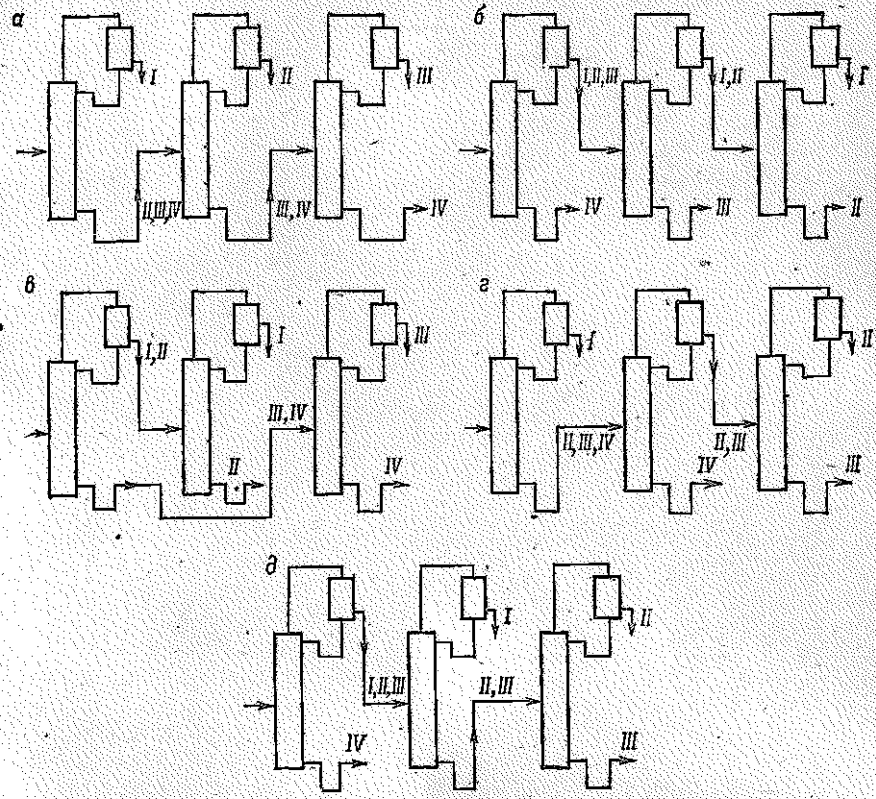


Рис. VI. 14. Пять возможных вариантов разделения смеси из четырех компонентов (*I, II, III, IV*) в трехколонной ректификационной установке.

смесей, содержащих большое число компонентов. По данным Львова наиболее выгодна схема рис. VI. 14, *а*. Схема рис. VI. 14, *б* требует наибольших энергетических затрат. Другие варианты занимают промежуточное положение. Львов нашел, что даже в случае, когда требуется выделить не чистый легкий компонент, а фракцию из двух-трех компонентов, энергетически выгодней выделять их не одновременно, а последовательно и затем смешать полученные чистые дистилляты. Например, выделение чистых этана и этилена из этилен-этановой фракции газов нефтепереработки при известных соотношениях этилена, этана и других углеводородов в исходной смеси требует меньших затрат энергии, чем их совместное выделение в виде одной фракции.

Недостатком многоколонных установок является их громоздкость и высокая стоимость. Поэтому в ряде случаев для разделения сложных смесей применяют одноколонные установки.

В нефтеперерабатывающей промышленности используются сложные колонны (рис. VI. 15), представляющие собой комбинацию укрепляющих частей ряда колонн, совмещенных в одной

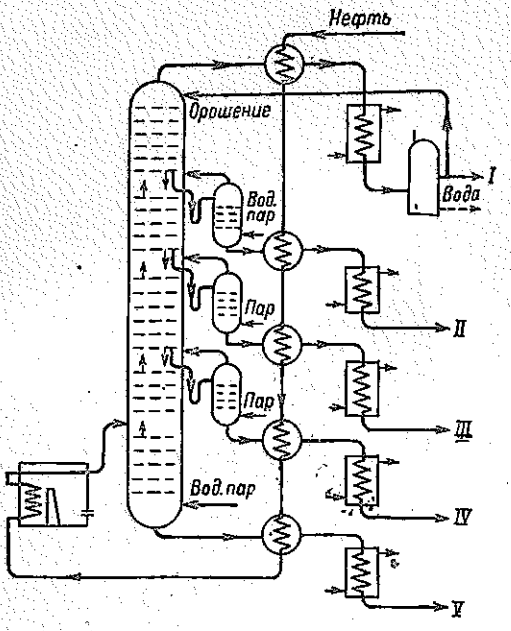


Рис. VI.15. Схема сложной нефтеперегонной колонны (*I, II, III, IV, V* — компоненты в порядке убывающей летучести).

колонне и расположенных друг за другом. Исчерпывающие части отдельных колонн вынесены в виде самостоятельных аппаратов.

Сложная колонна может работать по единственной схеме: с верха укрепляющих секций каждой и совмещенных в ней простых колонн уходит паровая смесь всех компонентов, кроме одного — наименее летучего. Последний выводится из куба соответствующей исчерпывающей секции.

В ряде производств ООС и СК сложные смеси разделяют в обычных одноколонных установках, но отбор тех или иных компонентов смеси проводят с определенных тарелок. Этот прием используют в тех случаях, когда разделяемые смеси мало отличаются от бинарных, т. е. содержат два компонента в преимущественных количествах, а остальные — в сравнительно небольших. Именно таким способом проводят отделение примесей высших спиртов в процессе ректификации разбавленных растворов этилового спирта, отделение примесей высших спиртов и карбонильных соединений от синтетического метилового спирта и т. д. Этот прием, довольно простой на первый взгляд, сопряжен, однако, с известными трудностями, которые заключаются, во-первых, в том, что необходимо определить, на какой тарелке колонны концентрируются примеси, что далеко не всегда можно рассчитать, и, во-вторых, в том, что отбираемая с промежуточной тарелки фракция не является чистым компонентом, а всегда содержит значительное количество основных разделяемых веществ (например, наряду с высшими спиртами всегда будут выводиться из колонны этиловый спирт и вода). Следовательно, необходимы дополнительные операции для регенерации целевого продукта и получения отбираемой фракции в сравнительно чистом виде.

Усовершенствованные установки для ректификации

Технико-экономический анализ работы ректификационных установок показывает, что стоимость потребляемой установкой энергии может составить до 60% себестоимости продукции.

Поэтому исключительно важным является снижение энергетических затрат в процессах ректификации. Для этого имеются большие возможности, связанные с тем, что в обычных установках, рассмотренных выше, весьма велики термодинамические потери, которые обусловлены термодинамической необратимостью процессов. Основная часть термодинамических потерь в колонне связана с протеканием массообмена при больших движущих силах в средних зонах укрепляющей и исчерпывающей секций.

Известно, что большие движущие силы обусловливают малые размеры аппарата. С другой стороны, при этом относительно велики затраты энергии. Очевидно, что существует такое значение движущих сил (в процессе ректификации), при котором достигаются оптимальные экономические показатели. При этом необходимо стремиться к постоянству движущих сил по высоте аппарата, т. е. исключать, по возможности, участки с резко увеличенными перепадами диффузионных напоров и разностями температур, что имеет место в обычных одно- и многоколонных схемах.

Предложен и реализован в промышленности ряд схем, в которых используется возможность уменьшения термодинамических потерь в процессах ректификации и достигаются значительные экономические эффекты.

Ступенчатый подвод и отвод тепла. Этот вариант улучшения условий массообмена в ректификационных колоннах заключается в дополнительной установке конденсатора (или конденсаторов) в укрепляющей части и промежуточного испарителя (испарителей) в исчерпывающей части (рис. VI. 16). Экономия энергии достигается отводом части тепла в конденсаторе при более высокой температуре хладоагента и соответственно подводом части тепла в испарителе при более низкой температуре теплоносителя.

О величине достигаемого эффекта можно судить по следующему примеру: при разделении смеси метан — этилен расход энергии при работе по схеме с двумя промежуточными теплообменниками примерно на 27% меньше, чем при работе по обычной ректификационной схеме.

Подача питания в виде нескольких потоков различного состава. Ступенчатое изменение количества пара и жидкости по высоте колонны может быть достигнуто не только подводом тепла и холода в промежуточных сечениях, но и подачей питания разного состава в нескольких точках по высоте колонны (рис. VI. 17). При разделении

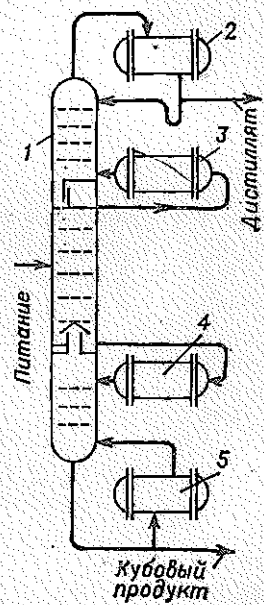
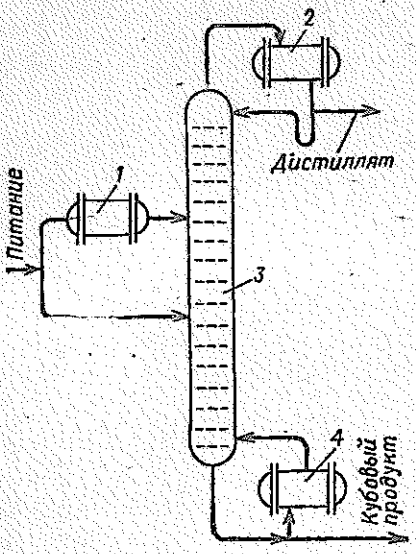


Рис. VI. 16. Схема ректификационной установки с промежуточными теплообменниками:
1 — колонна; *2* — дефлегматор; *3* — промежуточный конденсатор; *4* — промежуточный испаритель; *5* — кипятильник.



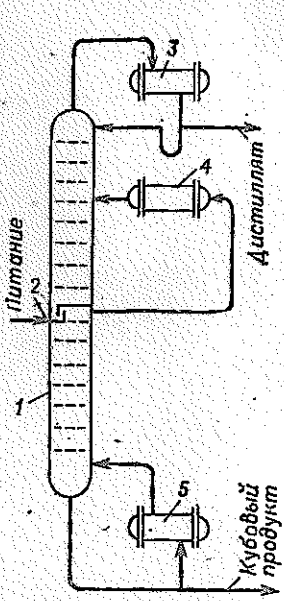


Рис. VI. 17. Схема ректификационной установки с двумя вводами питания в колонну:
1 — холодильник; *2* — дефлегматор; *3* — колонна; *4* — кипятильник.

Рис. VI. 18. Схема разрезной колонны:
1 — колонна; *2* — глухая тарелка; *3* — дефлегматор; *4* — дополнительный конденсатор; *5* — кипятильник.

метан-этиленовой смеси расход энергии в данном случае примерно на 10% меньше, чем при обычной схеме.

Применение разрезных колонн. При ректификации многокомпонентных смесей составы питания (пара и жидкости) существенно отличаются от составов пара и жидкости в колонне. Например, при разделении газа пиролиза конденсационным методом в метановую конденсационно-отпарную колонну поступает парожидкостная смесь, причем в паровой фазе содержится практически весь водород, а в жидкой фазе — почти все углеводороды C_3. В то же время в паре, поднимающемся из исчерпывающей части колонны, почти не содержится водорода, а в жидкости, стекающей из укрепляющей части, почти нет углеводородов C_3. Для уменьшения термодинамических потерь, обусловленных смешением потоков различного состава, необходимо предотвратить такое смешение, что достигается применением р а з р е з н ы х колонн (рис. VI. 18), в которых укрепляющая и исчерпывающая части разделены глухими тарелками. С этих тарелок можно отводить паровой или жидкостной поток и направлять его в соответствующую часть колонны. В результате оснащения этой колонны глухими тарелками пар питания не смешивается с отгонным паром и направляется в дополнительный конденсатор *3*, где из него конденсируются относи-

тельно высококипящие компоненты. После этого полученная парожидкостная смесь направляется на ту тарелку укрепляющей части колонны, где имеются пар и жидкость примерно тех же составов. Ввиду малого содержания неконденсирующегося компонента в отгоном паре (например, водороде) для конденсации в конденсаторе *3* требуется более высокая температура, чем в дефлегматоре *2*. За счет этого эффекта достигается экономия энергии.

Подобным же образом работают разрезные колонны с дополнительным испарителем, в которых с глухой тарелки отводится жидкость, содержащая значительное количество компонентов более тяжелых, чем тяжелый ключевой компонент.

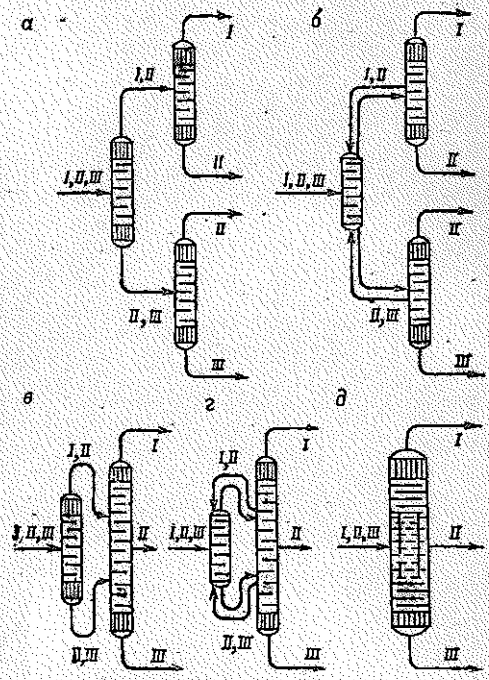


Рис. VI. 19. Варианты схем разделения смеси из трех компонентов (*I*, *II*, *III*) с обратимым смешением потоков.

Схемы с обратимым смешением потоков. Одним из перспективных подходов к выбору оптимального способа разделения многокомпонентных смесей является разработанный Платоновым с соавторами * метод, основанный на анализе термодинамически обратимых процессов многокомпонентной ректификации. Ими предложен ряд вариантов схем с обратимым смешением потоков (рис. VI. 19). Все эти варианты предусматривают исчерпывание в каждой секции не более одного компонента, что характерно для обратимой ректификации. Основные особенности этих схем:

1) общее число секций для разделения n-компонентной смеси равно $n(n-1)$ вместо $2(n-1)$ в обычной схеме;

2) независимо от числа разделяемых компонентов достаточно иметь один дефлегматор и один кипятильник;

3) ключевыми компонентами в каждой колонне являются не два соседних, как при обычной ректификации, а два крайних по летучести компонента;

4) в продуктовой колонне получается n продуктов заданной чистоты (при обычной ректификации — в каждой колонне не более двух).

---

* *Платонов В. М., Берго Б. Г.* Разделение многокомпонентных смесей. М., «Химия», 1965. 368 с.

Установки для азеотропной и экстрактивной ректификации

К специальным видам ректификации относят азеотропную и экстрактивную ректификацию или дистилляцию, получившие в последние годы значительное распространение в промышленности ООС и СК. Оба эти приема используются для разделения смесей, компоненты которых имеют очень близкие температуры кипения или образуют азеотропные смеси.

И азеотропная, и экстрактивная перегонка основана на добавлении в смесь, подлежащую разделению, специально подобранного вещества — разделяющего агента. При азеотропной дистилляции добавляемое вещество образует с одним или несколькими компонентами разделяемой смеси азеотропы с минимальной температурой кипения. Вследствие этого разделяющий агент отгоняется в виде азеотропа с верха колонны, чем и обеспечивается его присутствие на всех тарелках колонны.

При экстрактивной ректификации добавляемое вещество имеет давление пара гораздо более низкое, чем давление паров разделяемых компонентов. Поэтому, влияя на их относительную летучесть, оно не образует азеотропов. Вполне естественно, что в данном случае разделяющий агент будет выводиться из куба колонны. Следовательно, для того чтобы он находился на всех тарелках, необходимо подавать его на одну из самых верхних.

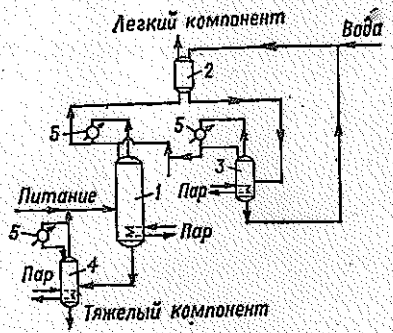
Экстрактивная ректификация имеет ряд преимуществ перед азеотропной, которые сводятся к следующему.

1. Возможность использования растворителей, летучесть которых не должна быть близкой к летучести разделяемых компонентов. В противоположность этому, при азеотропной дистилляции возможно использование только таких растворителей, которые кипят при температурах, соответствующих образованию азеотропных смесей.

2. Экстрактивная ректификация более гибка, чем азеотропная. Параметры процесса могут меняться в широких пределах. В отличие от азеотропной ректификации, концентрации растворителя могут быть легко изменены увеличением подачи жидкости в колонну или изменением интенсивности обогрева куба.

3. Расход пара при экстрактивной ректификации меньше, чем при азеотропной, так как в этом случае не нужно испарять разделяющий агент.

Несмотря на преимущества экстрактивной ректификации, азеотропная перегонка находит в известных случаях целесообразное применение. Большие непрерывно действующие установки азеотропной ректификации выгодны, когда содержание легколетучего компонента невелико. При этом расход тепла на испарение разделяющего агента также будет небольшим. Получающиеся при синтезах смеси, которые содержат компоненты, образующие азеотропы, разделяют методами азеотропной ректификации.



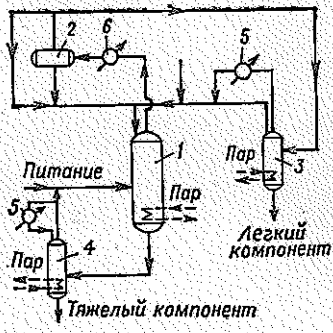


Рис. VI.20. Схема установки азеотропной ректификации в случае истинного азеотропа:

1—колонна азеотропной ректификации; *2*—экстрактор; *3*—колонна отделения экстрагента; *4*—колонна отделения разделяющего агента; *5*—дефлегматоры.

Рис. VI.21. Схема установки азеотропной ректификации в случае гетероазеотропа:

1—колонна азеотропной ректификации; *2*—сепаратор; *3*—колонна отгонки разделяющего агента из легкой фракции; *4*—колонна отгонки разделяющего агента из тяжелой фракции; *5*—дефлегматоры; *6*—конденсатор.

Экстрактивная ректификация широко применяется как основной способ разделения смесей веществ с близкими свойствами и значительным содержанием отдельных компонентов, в частности для разделения углеводородов с равным числом атомов углерода — C_4, C_5. Азеотропная ректификация используется для обезвоживания спирта, этиленхлоргидрина (с помощью бензола, дающего азеотроп с водой), для осушки бензола, для разделения смесей, образующихся при синтезе кислот, фенола и ацетона (окислением изопропилбензола), и в ряде других случаев.

Установки азеотропной ректификации имеют два варианта, в зависимости от того, смешивается ли разделяющий агент с легколетучим компонентом полностью (истинный азеотроп) или не полностью (гетероазеотроп). В первом случае процесс ведут как показано на рис. VI.20.

Питание вместе с некоторым количеством разделяющего агента подается в колонну *1*, с верха которой отгоняется азеотроп, а из куба выводится тяжелый компонент, содержащий примесь разделяющего агента. Пары азеотропа конденсируются в дефлегматоре *5* колонны *1*. Часть жидкости (флегма) возвращается на верх колонны, а остальная направляется в экстрактор *2*, предназначенный для выделения легкого компонента. В большинстве случаев в качестве разделяющего агента используют водорастворимые вещества, поэтому экстрагентом обычно является вода.

Отмытый легкий компонент выводится из верхней отстойной секции экстрактора, а раствор разделяющего агента направляется в колонну *3*. Здесь производится отгонка его из воды, после чего он поступает на орошение колонны *1*. Кубовая вода (или другой экстрагент) направляется в экстрактор. Тяжелый компонент из

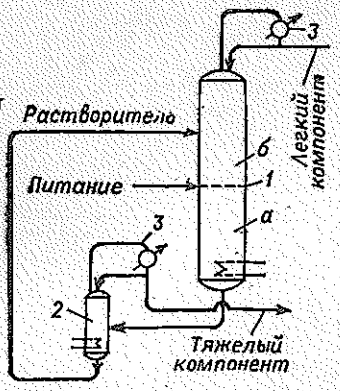


Рис. VI. 22. Схема установки экстрактивной ректификации:
1—колонна экстрактивной ректификации (*а*—исчерпывающая секция; *б*—абсорбционно-экстрактивная секция); *2*—колонна отгонки тяжелого компонента; *3*—дефлегматоры.

куба колонны *1* поступает в колонну *4*, где из него отгоняют содержащийся в нем разделяющий агент. Последний присоединяется к питанию и возвращается в колонну *1*. Чистый тяжелый компонент выводится из куба колонны *4*.

Из приведенной схемы видно, что разделяющий агент циркулирует в системе и потери его должны быть незначительны; они могут восполняться добавкой свежего вещества к питанию или к орошению, подаваемому на верх колонны *1*.

В случае, когда разделяющий агент не полностью смешивается с легким компонентом, установка несколько отличается от описанной выше. При этом (рис. VI. 21) пары азеотропа из колонны *1* поступают не в дефлегматор, а в конденсатор *6*, откуда весь дистиллят направляется в сепаратор *2*, в котором происходит расслоение. Слой, богатый легким компонентом (в нашем примере — верхний), разделяется на два потока: один идет в качестве флегмы на орошение колонны *1*, а другой поступает в колонну *3*, предназначенную для отделения легкого компонента от разделяющего агента. В этой колонне верхним продуктом является азеотропная смесь последнего и легкого компонента, которая возвращается на орошение колонны *1*. Чистый легкий компонент получается в виде кубового продукта. Нижний, богатый разделяющим агентом, слой из сепаратора *2* вместе с азеотропом из колонны *4* идет на орошение колонны *1*. Обработка тяжелого компонента осуществляется точно так же, как и в описанной ранее схеме.

Установка для экстрактивной ректификации (рис. VI: 22) включает колонну *1*, состоящую из нижней исчерпывающей (*а*) и верхней — укрепляющей или абсорбционно-экстракционной (*б*) секций. Питание подается на верхнюю тарелку исчерпывающей секции, а разделяющий агент — на верхнюю (или четвертую сверху) тарелку секции *б*. Пары легкого компонента, освобожденного от тяжелого, несут с собой большее или меньшее количество паров растворителя. Они улавливаются флегмой легкого компонента на верхних тарелках секции *б*. Улавливание паров растворителя необходимо, если он сравнительно легкокипящий (например, ацетон при разделении углеводородов C_4). Если температура кипения растворителя достаточно высока (например, водный фурфурол и др.), то необходимость в специальной регенерационной секции отпадает.

Из куба колонны *1* выводится растворитель вместе с тяжелым компонентом. Эта смесь направляется в колонну *2*, где происходит

отгонка тяжелого компонента от растворителя. Чистый тяжелый компонент выводится в качестве дистиллята, а растворитель — в качестве кубового продукта. Последний возвращается на орошение колонны *1*. Как и в установках азеотропной ректификации, в рассмотренной схеме потери растворителя незначительны; они восполняются добавкой свежего растворителя в верхнюю часть секции *б* колонны *1*.

Приведенные выше схемы установок азеотропной и экстрактивной ректификации являются типовыми, наиболее характерными. На практике могут встречаться варианты, различающиеся конструктивными решениями. Однако принцип действия установок в основном всегда сохраняется. Наконец, надо сделать замечание относительно употребляемых в литературе и в нашем изложении терминов «легкий» и «тяжелый» компонент. Они имеют смысл лишь в том отношении, что легкий компонент отделяется сверху, а тяжелый — снизу. В чистом виде тяжелый компонент может быть более легкокипящим, чем легкий. Все зависит от действия разделяющего агента, который может сообщить бо́льшую летучесть труднокипящему компоненту, нежели легкокипящему.

Солевая ректификация

Изменение относительной летучести компонентов в смеси может быть достигнуто введением в смесь солей, обладающих различной растворимостью в разделяемых веществах. При ректификации в присутствии солей, получившей название солевой ректификации, снижается содержание в паровой фазе того компонента, в котором вводимая в колонну соль растворяется лучше. С помощью такого метода можно достигнуть того же эффекта, что и при экстрактивной ректификации, — разделять смеси с близкими физико-химическими свойствами, образующие азеотропы. Точно так же, как и в случае экстрактивной ректификации, соль должна присутствовать на всех тарелках колонны, и потому ее раствор должен подаваться не вместе с питанием, а на верх ректификационной колонны.

В качестве примера применения солевой ректификации рассмотрим разделение смесей этилового спирта с водой в присутствии хлорида кальция. Как известно, упомянутая смесь образует азеотроп, содержащий 95,4% этилового спирта (рис. VI. 23, кривая *1*). При концентрации хлорида кальция 1 моль/л система уже не имеет азеотропа, и таким

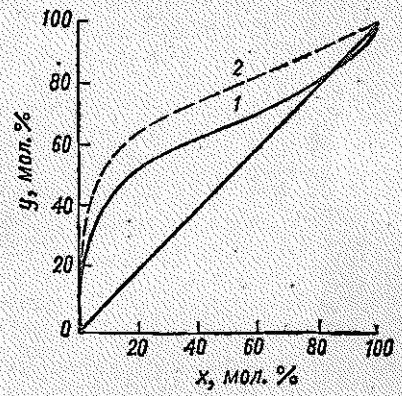


Рис. VI. 23. Кривые равновесия смесей этанол — вода (*1*) и этанол — вода — хлористый кальций (*2*).

образом возможно выделение абсолютного этилового спирта путем обычной ректификации.

Введение в систему соли приводит не только к уничтожению азеотропа, но и к отдалению равновесной кривой от диагонали. Таким образом, солевая ректификация пригодна для разделения смесей, не образующих азеотропы, когда нужно улучшить условия разделения. Показано, что применение солевой ректификации для разделения спирто-водных смесей позволяет сократить расход пара на 20—25%.

Установки для солевой ректификации отличаются от обычных тем, что флегма, поступающая из дефлегматора в колонну, разделяется на два потока: один направляется на верхнюю тарелку колонны, а второй поступает в аппарат с мешалкой для растворения соли (например, хлорида кальция). Раствор подается на третью или четвертую тарелку, считая от верха колонны, и выводится с кубовой жидкостью. Соль может быть регенерирована.

Расчет солевой ректификации ведется обычно по методу Мак-Кеба — Тиле на основе исправленной кривой равновесия.

РАСЧЕТ РЕКТИФИКАЦИОННЫХ УСТАНОВОК

Расчет включает определение главных габаритных размеров — диаметра и высоты, а также размеров отдельных элементов конструкции колонн: для насадочных — высот слоев насадки в исчерпывающей и укрепляющей частях, для тарельчатых — элементов тарелок и расстояний между ними. Расчет диаметров колонн и элементов конструкций тарельчатых колонн достаточно освещен в литературе по процессам и аппаратам химической технологии. Поэтому в дальнейшем эти расчеты рассматриваться не будут, за редким исключением (например, определение диаметра колонн экстрактивной дистилляции).

Основным вопросом, который нас будет интересовать, является определение высоты ректификационных колонн. Следует указать, что методы расчета колонн для ректификации бинарных смесей достаточно хорошо известны. Зато расчеты колонн, предназначенных для разделения многокомпонентных смесей, а также для экстрактивной ректификации, значительно труднее, и их необходимо рассмотреть.

Расчет колонн для ректификации многокомпонентных смесей

Ректификация многокомпонентных смесей очень широко распространена в промышленности ООС и СК. Собственно говоря, все смеси, которые подвергаются ректификации, являются многокомпонентными. Однако очень часто в них лишь два компонента существенны как по количеству, так и по значению. Остальные же — примеси. Такие смеси для расчетов размеров колонн могут рассматриваться как бинарные.

В последнее время, особенно в связи с развитием производств ООС и СК, базирующихся на газах нефтепереработки и других углеводородных газах, большое значение приобрели вопросы разделения сложных углеводородных смесей, содержащих значительное количество компонентов с близкими физико-химическими свойствами и в соизмеримых количествах. В этом случае совершенно невозможно вести расчет ректификационных колонн, разбивая такую систему на условные пары, состоящие из ряда компонентов, и сводя ее, таким образом, к бинарной. Дело в том, что взаимное влияние компонентов таких смесей весьма велико и кривые равновесия, полученные в предположении, что имеется лишь бинарная смесь, совершенно не будут отражать истинных условий равновесия.

Расчет ректификационных колонн для таких случаев необходимо вести специальными методами, учитывающими особенности многокомпонентных систем и взаимное влияние отдельных компонентов.

Процесс многокомпонентной ректификации в аппаратах со ступенчатым контактом (в частности, тарельчатых) описывается системой нелинейных алгебраических уравнений, неразрешимых относительно неизвестных. Описание процесса в аппаратах с непрерывным контактом (насадочных колоннах) представляет собой систему обыкновенных нелинейных дифференциальных и алгебраических уравнений с граничными условиями (заданными системой алгебраических уравнений).

Ввиду изложенного аналитический расчет процессов многокомпонентной ректификации невозможен. Его выполняют методом последовательных приближений с применением ЭВМ. Вместе с тем существует много приближенных методов, выбор между которыми сделать не просто. Существующие методы могут быть разделены на три группы: 1) основанные на выборе ключевых пар компонентов; 2) основанные на расчетах составов на всех тарелках колонны (потарелочные методы) и 3) смешанные методы.

Наиболее простыми являются первые, с помощью которых система так или иначе сводится к бинарной. Физически эти методы обоснованы недостаточно и дают ненадежные результаты.

Потарелочные методы, наоборот, дают довольно правильное представление о распределении компонентов разделяемой смеси по высоте колонны и, таким образом, позволяют определить с достаточной точностью число тарелок, необходимое для достижения требуемой степени разделения. Однако расчеты по этим методам очень громоздки.

Смешанные методы сочетают представление о ключевых компонентах с истинными составами на тарелках колонны и учитывают влияние остальных компонентов на равновесие ключевых. Расчеты по смешанным методам проще, чем по потарелочным, и достаточно точны. Однако они не дают представления о распределении веществ по всей высоте колонны.

Было найдено, что наилучшие результаты получаются при расчете колонн для многокомпонентной ректификации потарелочными методами Тиле и Геддеса, а также Андервуда. Последний метод чрезвычайно сложен, и расчет систем с числом компонентов более четырех без применения специальных способов (например, электронных вычислительных машин) невозможен. Поэтому в качестве основного точного метода расчета рекомендуется метод Тиле и Геддеса. Из метода Андервуда целесообразно взять лишь определение величины минимального орошения, которое осуществляется довольно просто и точно.

С большим успехом можно пользоваться смешанным методом Хенгстебека. Он дает почти такие же результаты, как и метод Тиле и Геддеса, но не позволяет рассчитать составы жидкости и пара на всех тарелках колонны. Во многих же случаях этого и не требуется. Поэтому метод Хенгстебека может применяться довольно широко, преимуществом этого метода является также то, что он дает возможность определить положение питающей тарелки.

Часто (и справедливо) отвергаются методы, основанные на ключевых компонентах. Однако для быстрых ориентировочных расчетов этими методами пользоваться можно. В частности, можно рекомендовать комбинированный метод Фенске — Джиллиленда.

Сравнительный анализ расчета процесса многокомпонентной ректификации по методам Малкова, Кравец и Арона (в конденсационно-отпарных и абсорбционно-отпарных колоннах), Михайловского, Львова, а также Хенгстебека был осуществлен Берго и Платоновым. Для этого ими был проведен ряд типовых расчетов процесса многокомпонентной ректификации по всем перечисленным методам; результаты расчетов сравнивались с точными данными, полученными по методам, основанным на представлении о теоретической тарелке. На основании полученных результатов Берго и Платонов пришли к следующим основным выводам.

Метод Малкова, Кравец и Арона дает удовлетворительный результат при расчете $R_{мин}$ для процессов с большими значениями флегмового числа. Однако расчет действительного режима для таких процессов, в частности выбор оптимального места ввода питания по этому методу затруднителен, а для процессов с малыми значениями флегмового числа не дает удовлетворительных результатов.

Метод Михайловского оказывается совершенно ненадежным при расчете процесса с отбором в виде дистиллята более одного компонента и дает неудовлетворительный результат при расчете ректификации смесей близкокипящих компонентов.

Метод Львова достаточно точен для расчета процесса с отбором в виде дистиллята только одного компонента при условии, что количество неключевых компонентов в исходной смеси невелико. При содержании в дистилляте двух и более компонентов расчет дает совершенно неудовлетворительный результат.

Наиболее точные результаты были получены при расчете по методу Хенгстебека. Этот метод признан вполне надежным и в

США и может быть рекомендован для практических расчетов процесса многокомпонентной ректификации. В дальнейшем рассматриваются методы Тиле и Геддеса, Хенгстебека и комбинированный метод Фенске — Джиллиленда.

Все расчеты высоты колонны для многокомпонентной ректификации состоят из трех основных этапов: 1) расчет материального баланса ректификации по компонентам (составы дистиллята и кубового продукта); 2) определение величины минимального, а затем и реального флегмового числа; 3) аналитическое и графоаналитическое определение числа теоретических тарелок с использованием констант фазового равновесия компонентов разделяемой смеси.

Первые два этапа аналогичны и обязательны для всех методов расчета. Поэтому их целесообразно рассмотреть отдельно, а затем уже перейти к изложению упомянутых трех методов: Фенске — Джиллиленда, Хенгстебека и Тиле — Геддеса.

Расчет материального баланса многокомпонентной ректификации

Для составления материального баланса многокомпонентной ректификации лучше использовать производственные или лабораторные данные (если они есть) о составе дистиллята при заданном составе питания.

Если обозначить содержание ключевого компонента в дистилляте x_D, в кубовом продукте — x_W и в питании — x_F, то из уравнения материального баланса $F = D + W$ можно найти D и W:

$$Fx_F = Dx_D + (F - D)\,x_W = Dx_D + Fx_W - Dx_W$$

откуда

$$D = \frac{F(x_F - x_W)}{x_D - x_W} \qquad \text{(VI. 35)}$$

Зная D, находят количество всех компонентов (по заданному составу). Количество компонентов в кубовом продукте определяют по разности и затем вычисляют состав.

При отсутствии опытных данных о составе дистиллята материальный баланс можно рассчитать по методу Михайловского.

Принимая количество дистиллята за единицу (1 моль), можно написать уравнение материального баланса:

$$F = 1 + W \qquad \text{(VI. 36)}$$

Для любого компонента, например легкого ключевого, это выражение будет иметь следующий вид:

$$Fx_{лF} = x_{лD} + Wx_{лW} = x_{лD} + (F - 1)\,x_{лW} \qquad \text{(VI. 37)}$$

откуда

$$F = \frac{x_{лD} - x_{лW}}{x_{лF} - x_{лW}} \qquad \text{(VI. 38)}$$

Содержание каждого компонента в дистилляте определяется после вычисления F и $W = F - 1$ по формуле:

$$x_{iD} = \frac{x_{лD} F x_{iF}}{x_{лD} + W x_{лW} \alpha_i^{N+1}} \qquad \text{(VI. 39)}$$

где x_{iD} — содержание компонента в дистилляте; $x_{лD}$ — содержание легколетучего компонента в дистилляте; x_{iF} — содержание компонента в питании; $x_{лW}$ — содержание легколетучего компонента в кубе; $\alpha_i = K_л / K_i$ — относительная летучесть, взятая как отношение констант фазового равновесия наиболее легколетучего компонента и данного компонента при температуре питания; N — минимальное число ступеней изменения концентраций, соответствующее бесконечно большому значению флегмового числа.

Величина N определяется путем подбора. Истинное ее значение получается при $\Sigma x_{iD} = 1$.

Содержание каждого компонента в кубовой жидкости определяется по формуле:

$$x_{iW} = \frac{F x_{iF} - x_{iD}}{W} \qquad \text{(VI. 40)}$$

Расчет материального баланса удобно и просто проводить по методу Хенгстебека.

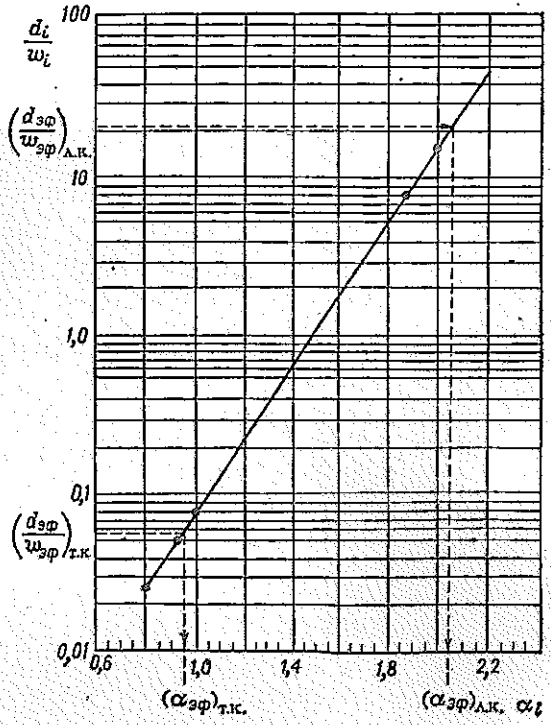


Рис. VI. 24. Зависимость (d_i/w_i) от α_i.

Метод основан на наблюдении, что при флегмовом числе, значительно отличающемся от минимального, имеет место приближенное соотношение

$$\lg \frac{d_i}{w_i} = C\alpha_i + \text{const} \qquad \text{(VI. 41)}$$

где d_i — содержание компонента в дистилляте, кмоль/ч; w_i — то же в кубовой жидкости, кмоль/ч; C — константа; α_i — относительная летучесть компонента при средней температуре между верхом и низом колонны (удобнее принимать по тяжелому ключевому компоненту).

Задаваясь соотношением d и w для легкого и тяжелого ключевых компонентов и проводя прямую линию в системе координат $\lg (d_i/w_i) - \alpha_i$ через точки, найденные для ключевых компонентов, находят отношение d/w для всех остальных компонентов по их относительной летучести (рис. VI. 24). После этого нетрудно составить материальный баланс ректификации по всем компонентам.

Определение величины минимального флегмового числа по методу Андервуда

Для определения величины минимального флегмового числа Андервуд вывел систему из двух уравнений:

$$\sum_{i=1}^{n} \frac{\alpha_i x_{iF}}{\alpha_i - \Theta} = 1 - q \qquad \text{(VI. 42)}$$

$$\sum_{i=1}^{n} \frac{\alpha_i x_{iD}}{\alpha_i - \Theta} = R_{\text{мин}} + 1 \qquad \text{(VI. 43)}$$

где α_i — относительная летучесть компонентов, взятая по наименее летучему компоненту питания при температуре питания; x_{iF} — содержание компонентов в питании, мол. доли; x_{iD} — содержание компонентов в дистилляте, мол. доли; q — величина, характеризующая физическое состояние питания — доля питания, поступающего в виде жидкости; Θ — корни уравнения (VI. 42); их число определяется числом компонентов разделяемой смеси (для расчета $R_{\text{мин}}$ используют значения Θ, лежащие в интервале между значениями α для ключевых компонентов). Если ключевые компоненты — соседние по шкале летучести, используется одно решение Θ уравнения (VI. 42).

Практическое использование формул (VI. 42) и (VI. 43) лучше всего можно пояснить на конкретном примере.

Пример VI. 5. На разделение поступает парожидкостная смесь углеводородов следующего состава (в мол.%): метан — 0,52; этилен — 24,90; этан — 8,83; пропилен — 8,70; пропан — 3,05; углеводороды C_4 — 54,00.

Питание содержит 8% паров, имеет температуру 60 °С и давление 25 кгс/см², такое же давление поддерживается в колонне.

При разделении получают две фракции, при этом дистиллят не должен содержать более 0,002 мол.% углеводородов C_4, а в кубовом остатке содержание пропана не должно превышать 0,15 мол.%.

Состав дистиллята, полученный из материального баланса (в мол.%): метан — 1,14; этилен — 54,3; этан — 19,2; пропилен — 18,9; пропан — 6,46; углеводороды C_4 — 0,002.

Определить минимальное и реальное флегмовые числа.

Решение. Определяем ведущие (ключевые) компоненты по разделению. Из условий примера следует, что этими компонентами будут: легкий — пропан; тяжелый — углеводороды C_4.

Находим далее в справочной литературе константы фазового равновесия для всех компонентов при 60 °С и 25 кгс/см² и определяем относительную летучесть по наименее летучему компоненту. Расчет ведем в форме таблицы (табл. VI. 9), куда для удобства целесообразно записать и состав дистиллята.

Таблица VI. 9

Относительная летучесть и состав дистиллята

Компонент	Содержание в питании x_F		K при 60 °С и давлении 25 кгс/см²	α	Содержание в дистилляте x_D	
	мол. %	мол. доли			мол. %	мол. доли
Метан	0,52	0,0052	10,3	25,17	1,14	0,0114
Этилен	24,90	0,2490	3,4	8,29	54,30	0,543
Этан	8,83	0,0883	2,5	6,10	19,20	0,192
Пропилен	8,70	0,0870	1,2	2,93	18,90	0,189
Пропан	3,05	0,0305	1,03	2,51	6,46	0,0646
Углеводороды C_4 . . .	54,00	0,5400	0,41	1,00	0,002	0,00002
Всего	100,00	1,0000	—	—	100,0	1,0000

Подставляем необходимые данные в уравнение (VI. 42) и находим путем подбора значение Θ, имея в виду, что оно должно лежать в пределах от 1 до 2,51:

$$\frac{25{,}17 \cdot 0{,}0052}{25{,}17 - \Theta} + \frac{8{,}29 \cdot 0{,}2490}{8{,}29 - \Theta} + \frac{6{,}10 \cdot 0{,}0883}{6{,}10 - \Theta} + \frac{2{,}93 \cdot 0{,}0870}{2{,}93 - \Theta} + \frac{2{,}51 \cdot 0{,}0305}{2{,}51 - \Theta} + \frac{1 \cdot 0{,}54}{1 - \Theta} = 1 - 0{,}92$$

Задаемся двумя значениями Θ в указанных пределах:

$$\Theta' = 1{,}8 \quad \text{и} \quad \Theta'' = 1{,}7$$

При этом, перенеся разность 1—0,92 в левую часть, получим соответственно: 0,03769 $\neq 0$ и $-0{,}1094 \neq 0$.

Интерполяцией находим значение $\Theta = 1{,}78$.

Теперь легко можно определить величину $R_{мин}$ из уравнения (VI.43):

$$\frac{25{,}17 \cdot 0{,}0114}{25{,}17 - 1{,}78} + \frac{8{,}29 \cdot 0{,}543}{8{,}29 - 1{,}78} + \frac{6{,}10 \cdot 0{,}192}{6{,}10 - 1{,}78} + \frac{2{,}93 \cdot 0{,}189}{2{,}93 - 1{,}78} + \frac{2{,}51 \cdot 0{,}0646}{2{,}51 - 1{,}78} + \frac{1 \cdot 0{,}00002}{1 - 1{,}78} = R_{мин} + 1$$

Отсюда $R_{мин} = 0{,}677$.

Приняв $R = 1{,}2\,R_{мин}$, получим реальное флегмовое число:

$$R = 1{,}2 \cdot 0{,}677 = 0{,}8$$

Расчет числа тарелок колонны по способу Фенске — Джиллиленда

Ориентировочный расчет числа тарелок по способу Фенске — Джиллиленда основан на предварительном вычислении минимального числа тарелок (при максимальной флегме) с последующим переходом к реальному числу тарелок при реальной флегме.

Минимальное число тарелок может быть вычислено по формуле Фенске:

$$S_{\text{мин}} = n_{\text{мин}} + 1 = \frac{\lg\left(\frac{x_{iD}}{x_{jD}}\,\frac{x_{jW}}{x_{iW}}\right)}{\lg\sqrt{\left(\frac{K_i}{K_j}\right)_D\left(\frac{K_i}{K_j}\right)_W}} \qquad \text{(VI. 44)}$$

где $n_{\text{мин}}$ — минимальное число тарелок; x_{iD}, x_{jD}, x_{iW}, x_{jW} — концентрации каких-либо двух компонентов в дистилляте и кубовом остатке; $(K_i/K_j)_D$, $(K_i/K_j)_W$ — отношение констант фазового равновесия этих же компонентов при температурах и давлениях верха и куба колонны соответственно.

Уравнение (VI. 44) применимо тогда, когда дефлегматор не производит укрепляющего действия.

Минимальное число тарелок определяют для всех возможных пар компонентов смеси, и наибольшее из полученных значений принимают за минимальное для случая разделяемой системы.

Далее по найденному значению $S_{\text{мин}}$ и определенным предварительно по методу Андервуда величинами $R_{\text{мин}}$ и R находят

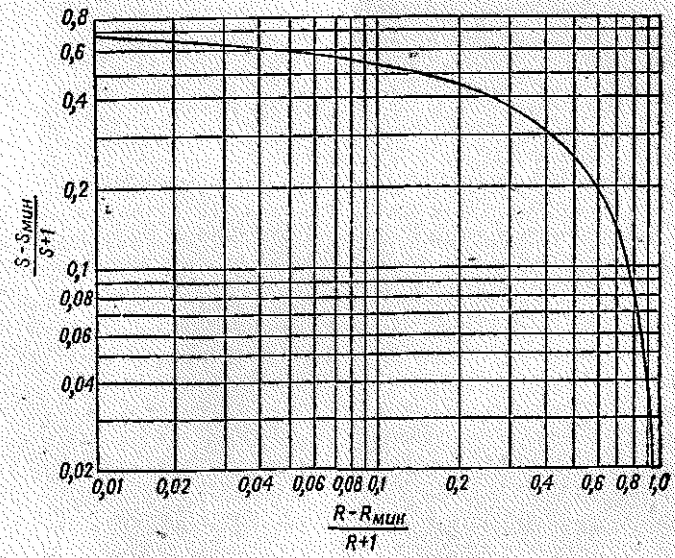


Рис. VI. 25. График Джиллиленда для определения числа тарелок.

с помощью графика Джиллиленда (рис. VI.25) реальное число теоретических тарелок. На графике Джиллиленда по оси ординат отложена величина $(S - S_{мин})/(S + 1)$, а по оси абсцисс $(R - R_{мин})/(R + 1)$.

По последней величине легко найти первую, из которой нетрудно вычислить $S = n + 1$, где n — число тарелок в колонне.

Джиллиленд утверждает, что точность предполагаемого метода составляет $\pm 7\%$. На самом деле она значительно меньше. При большом числе тарелок в колонне ошибка может составлять 5—10 тарелок, что даже с учетом запаса недопустимо. Поэтому метод Фенске — Джиллиленда и рекомендуется только для самых ориентировочных и неответственных расчетов.

Расчет числа тарелок по методу Хенгстебека

Существуют два варианта метода Хенгстебека для расчета ректификации многокомпонентных смесей: приближенный и точный. Результаты, получаемые по обоим методам, обычно близки. Имеют место существенные различия, если исходная смесь содержит сравнительно большие количества компонентов, летучесть которых близка к летучести ключевых компонентов, особенно при флегмовом числе, мало отличающемся от минимального.

Во всех остальных случаях можно с успехом применять более простой, приближенный, вариант метода Хенгстебека.

Приближенный вариант метода Хенгстебека. Число тарелок рассчитывается так же, как для бинарной смеси, состоящей из двух ключевых компонентов — легкого и тяжелого, которые находятся между собой в том же соотношении, что и в ректификационной колонне.

Число тарелок определяют графическим способом по диаграмме $x - y$, где x — эффективная концентрация легкого ключевого компонента в жидкости, а y — то же в парах.

Рабочие линии строят соответственно эффективным потокам жидкости и пара в верхней и нижней частях колонны. При этом под эффективными потоками понимают суммарные количества ключевых компонентов в стекающей вниз жидкости и поднимающихся парах. Эффективные концентрации ключевых компонентов — это такие значения концентраций, какие получаются, если за 100% принять сумму количеств только ключевых компонентов. Для построения рабочих линий значение флегмового числа рассчитывают по соотношению потоков пара и жидкости ключевых компонентов.

При наличии в смеси компонентов с летучестью, близкой к летучести ключевых компонентов, первые объединяются вместе с ключевыми в группы: эффективный легкий ключевой и эффективный тяжелый ключевой компоненты. Их количества соответствуют суммам количеств компонентов, вошедших в группу. Относительная летучесть эффективных ключевых компонентов определяется из графика зависимости $\lg d_i/\dot{w}_i$ от α_i (рис. VI.24) по

значениям $d_{эф}/w_{эф}$, где $d_{эф}$ — содержание эффективного ключевого компонента (ключевой фракции) в дистилляте, а $w_{эф}$ — то же в кубовой жидкости.

В эффективные ключевые включают те компоненты, для которых $0{,}01 < d_i/w_i < 100$. При $1 < d_i/w_i < 100$ они включаются в легкий ключевой компонент и при $1 > d_i/w_i > 0{,}01$ — в тяжелый ключевой компонент.

Если относительная летучесть легкого ключевого компонента (по тяжелому ключевому компоненту) изменяется от верха до низа колонны не более чем на 10%, то точки для построения равновесной кривой $x - y$ можно рассчитать по средней относительной летучести α:

$$y_{эф} = \frac{x_{эф}\alpha}{(\alpha - 1)\, x_{эф} + 1} \qquad \text{(VI. 45)}$$

Результаты расчета числа ступеней при таком построении равновесной кривой получаются достаточно точными.

В случае изменения относительной летучести более чем на 10% при расчете точек для построения равновесной кривой следует принимать во внимание действительные значения относительной летучести ключевых компонентов. При этом для построения равновесной кривой $x - y$ нужно иметь по 2—3 точки на крайних ее участках, где она расположена близко к диагонали (это обеспечивает достаточную точность построения), и по одной точке для верхней и нижней частей колонны вблизи тарелки питания. Прежде чем рассмотреть способы нахождения точек для построения равновесной кривой, рассмотрим последовательность расчета колонны.

1. По заданному составу питания и требованиям к составу дистиллята и кубового продукта рассчитывают составы последних с помощью соотношений d_i/w_i из рис. VI. 24.

2. Составляют материальный баланс колонны по каждому компоненту (в кмоль/ч).

3. Вычисляют по методу Андервуда флегмовое число и определяют величины потоков жидкости и пара в верхней и нижней частях колонны.

4. Рассчитывают полные составы пара и равновесной им жидкости в нескольких точках по высоте колонны и затем, принимая во внимание только ключевые (или эффективные ключевые) компоненты, рассчитывают эффективные концентрации легкого ключевого (или эффективного ключевого) компонента в парах и жидкости, после чего строят диаграмму $x - y$.

5. Определяют эффективные концентрации легкого ключевого компонента в дистилляте и кубовом продукте.

6. Рассчитывают отношения эффективных потоков жидкости и пара, а также флегмовое число и строят эффективные рабочие линии для верха и низа колонны.

7. Определяют число теоретических тарелок построением ступеней обычным методом.

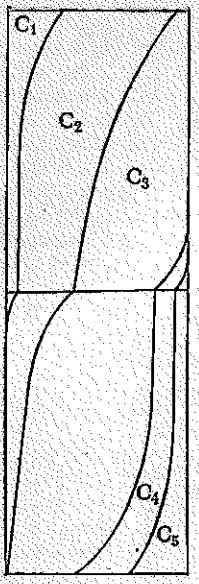


Рис. VI. 26. Распределение компонентов смеси углеводородов C_1—C_5 по высоте колонны (ключевые компоненты C_2 и C_3).

Нахождение точек для построения равновесной кривой x—y при переменном значении α. Как отмечалось ранее, в случае переменной летучести для определения эффективных концентраций необходимо провести по всем компонентам расчет полных составов пара и жидкости в нескольких точках по высоте колонны. Вывод зависимостей для расчета этих составов могут облегчить следующие наблюдения о распределении компонентов по высоте колонны (см., например, рис. VI. 26): 1) в верхней части колонны концентрации более тяжелых компонентов, чем тяжелый ключевой, выше тарелки питания быстро становятся пренебрежимо малыми, а концентрации более легких компонентов, чем легкий ключевой, практически постоянны и заметно меняются лишь на верхних тарелках колонны; 2) в нижней части колонны концентрации более легких компонентов, чем легкий ключевой, ниже тарелки питания быстро становятся пренебрежимо малыми, а концентрации компонентов более тяжелых, чем тяжелый ключевой, практически постоянны и заметно меняются только на самых нижних тарелках колонны.

Определение состава пара и равновесной ему жидкости в верхней части колонны. Согласно наблюдениям более тяжелые компоненты, чем тяжелый ключевой, можно не учитывать.

Уравнение материального баланса для любой (идеальной) тарелки укрепляющей части колонны можно составить из условий фазового равновесия между паром и жидкостью, покидающими тарелку (рис. VI. 27, *а*).

Для каждого компонента на тарелке n

$$y_n = K_n x_n$$

где $y_n = v_n/V$ и $x_n = l_n/L$, откуда

$$l_n = \frac{v_n}{K_n}\frac{L}{V} = \frac{l_{n-1}+d}{K_n}\frac{L}{V}$$

так как $v_n = l_{n-1} + d$, или

$$l_n = \frac{(l_{n-1}+d)R}{K_n(R+1)} \qquad \text{(VI. 46)}$$

где L — общее количество жидкости в укрепляющей части колонны; V — общее количество паров в укрепляющей части колонны; v_n — количество компонента, уходящего с тарелки n в паровом потоке; l_n — количество компонента, уходящего с тарелки n в жидком потоке; K_n — константа фазового равновесия компонента при давлении в колонне и при температуре на тарелке n; d — количество компонента в дистилляте.

Температура на тарелке определяется подбором. При правильно выбранной температуре имеет место равенство $\sum v_n = \sum \frac{v_n}{K_n}$.

Эффективные концентрации легкого ключевого компонента для тарелки n рассчитывают по формулам:

$$x_n = \frac{l_n^{л.к}}{l_n^{л.к} + l_n^{т.к}} \qquad \text{(VI. 47)}$$

$$y_n = \frac{v_n^{л.к}}{v_n^{л.к} + v_n^{т.к}} \qquad \text{(VI. 48)}$$

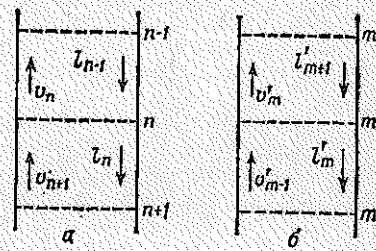


Рис. VI. 27. Схема массообмена на тарелке колонны в укрепляющей (*а*) и исчерпывающей (*б*) части.

Индексы л. к. и т. к. означают: легкий ключевой и тяжелый ключевой компоненты.

Расчет ведут последовательно, начиная с первой тарелки с верха колонны. Для первой тарелки $l_0 = dR$.

Определение состава пара и равновесной ему жидкости в нижней части колонны. Согласно наблюдениям в нижней части колонны можно не принимать во внимание компоненты более легкие, чем легкий ключевой.

Для любой тарелки исчерпывающей части колонны вывод аналогичен.

Для каждого компонента на тарелке m

$$y_m = K'_m x_m$$

где $y_m = v'_m/V'$, $x_m = l'_m/L'$, откуда

$$v'_m = K'_m \frac{V'}{L'} l'_m \qquad \text{(VI. 49)}$$

В этом уравнении

$$l_m = v'_{m-1} + w; \quad V' = D(R+1) - F(1-q); \quad L' = DR + Fq$$

Окончательно

$$v'_m = \frac{D(R+1) - F(q-1)}{DR + Fq} K'_m \left(v'_{m-1} + w\right) \qquad \text{(VI. 50)}$$

где V' — общее количество паров в исчерпывающей части колонны; L' — общее количество жидкости в исчерпывающей части колонны; v'_m — количество компонента, уходящего с тарелки m в паровом потоке; l'_m — количество компонента, уходящего с тарелки m в жидком потоке; K'_m — константа фазового равновесия компонента при давлении в колонне и температуре на тарелке m; q — содержание жидкости в питании, мол. доли; ω — количество компонента в кубовой жидкости.

Температуру на тарелке определяют подбором. При правильно выбранной температуре имеет место равенство $\sum l'_m = \sum K'_m l'_m$.

Расчет ведут последовательно, начиная с куба.

Количество паров компонента, поступающих из куба колонны на первую (снизу) тарелку:

$$v'_0 = V' y_W = [D(R+1) - F(1-q)]\, y_W \qquad \text{(VI.51)}$$

где $y_W = K_W x_W$; K_W — константа фазового равновесия при температуре кипения кубовой жидкости; x_W — содержание компонента в кубовой жидкости, мол. доли.

Эффективные концентрации легкого ключевого компонента для тарелки m рассчитывают по следующим формулам:

$$x_m = \frac{l'^{\,л.к}_m}{l'^{\,л.к}_m + l'^{\,т.к}_m} = \frac{v'^{\,л.к}_m + b^{л.к}}{v'^{\,л.к}_m + b^{л.к} + v'^{\,т.к}_m + b^{т.к}} \qquad \text{(VI.52)}$$

$$y_m = \frac{v'^{\,л.к}_m}{v'^{\,л.к}_m + v'^{\,т.к}_m} \qquad \text{(VI.53)}$$

Определение точек равновесной кривой для верхней и нижней частей колонны вблизи точки питания (на участках постоянных концентраций).

1. Верхняя часть колонны. Компонентами более тяжелыми, чем тяжелый ключевой, можно пренебречь.

Для компонентов с постоянной концентрацией $l_{n-1} = l_n$.

Пользуясь выведенной ранее зависимостью

$$l_n = \frac{l_{n-1} + d}{K_n} \frac{L}{V}$$

и выразив $l_{n-1} = l_n = l$, получим

$$l = \frac{d}{K(V/L) - 1} \qquad \text{(VI.54)}$$

По формуле (VI.54) находят количества более легких компонентов в жидкости, чем легкий ключевой (всех компонентов, кроме ключевых). Константы фазового равновесия компонентов берутся для температуры, при которой

$$K_{т.к} \approx L/V \qquad \text{(VI.55)}$$

где $K_{т.к}$ — константа фазового равновесия тяжелого ключевого компонента.

Количества ключевых компонентов в жидкости могут быть определены из уравнения

$$l_{л.к} + l_{т.к} + \sum l_l = l_{л.к} K_{л.к} + l_{т.к} + \sum l_l K_l \qquad \text{(VI.56)}$$

при этом

$$l_{л.к} + l_{т.к} = L - \sum l_l \qquad \text{(VI.57)}$$

где $\sum l_l$ — сумма количеств более легких компонентов в жидкости, чем легкий ключевой.

Эффективные концентрации легкого ключевого компонента рассчитываются по формулам:

$$x_{эф} = \frac{l_{л.к}}{l_{л.к} + l_{т.к}} \quad \text{(VI. 58)}$$

$$y_{эф} = \frac{l_{л.к} K_{л.к}}{l_{л.к} K_{л.к} + l_{т.к} K_{т.к}} \quad \text{(VI. 59)}$$

или

$$y_{эф} = \frac{x_{эф}\alpha}{(\alpha - 1)\, x_{эф} + 1} \quad \text{(VI. 60)}$$

где α — относительная летучесть легкого ключевого компонента по тяжелому при найденной температуре.

2. Нижняя часть колонны. Более легкими компонентами, чем легкий ключевой, можно пренебречь.

Сделав преобразования, аналогичные приведенным для верхней части колонны, можно вывести зависимость для определения количеств пара компонентов с постоянной концентрацией:

$$v' = \frac{w}{L'/(V'K') - 1} \quad \text{(VI. 61)}$$

В уравнении (VI. 61) константы фазового равновесия компонентов берутся для температуры, при которой

$$K'_{л.к} = L'/V' \quad \text{(VI. 62)}$$

где $K'_{л.к}$ — константа фазового равновесия легкого ключевого компонента.

Количества ключевых компонентов в парах могут быть определены из уравнения

$$v'_{л.к} + v'_{т.к} + \sum v'_i = \frac{v'_{л.к}}{K'_{л.к}} + \frac{v'_{т.к}}{K'_{т.к}} + \sum \frac{v'_i}{K'_i} \quad \text{(VI. 63)}$$

при этом

$$v'_{л.к} + v'_{т.к} = V' - \sum v'_i \quad \text{(VI. 64)}$$

где $\sum v'_i$ — сумма количеств более тяжелых компонентов, чем тяжелый ключевой, в парах.

Эффективные концентрации легкого ключевого компонента рассчитываются по формулам:

$$y_{эф} = \frac{v'_{л.к}}{v'_{л.к} + v'_{т.к}} \quad \text{(VI. 65)}$$

$$x_{эф} = \frac{v'_{л.к}/K'_{л.к}}{v'_{л.к}/K'_{л.к} + v'_{т.к}/K'_{т.к}} \quad \text{(VI. 66)}$$

Построение эффективных рабочих линий. Для построения эффективных рабочих линий находят эффективные потоки жидкости и пара для верхней и нижней частей колонны:

$$L_{эф} = L - \sum l_i \qquad \text{(VI. 67)}$$

$$V_{эф} = V - \sum v_i \qquad \text{(VI. 68)}$$

$$L'_{эф} = L' - \sum l'_i \qquad \text{(VI. 69)}$$

$$V'_{эф} = V' - \sum v'_i \qquad \text{(VI. 70)}$$

Затем определяют эффективные концентрации легкого ключевого компонента в дистилляте и кубовой жидкости:

$$(x_D)_{эф} = \frac{d_{л.к}}{d_{л.к} + d_{т.к}} \qquad \text{(VI. 71)}$$

$$(x_W)_{эф} = \frac{w_{л.к}}{w_{л.к} + w_{т.к}} \qquad \text{(VI. 72)}$$

Рабочая линия для укрепляющей части колонны проходит через точку на диагонали, соответствующую $(x_D)_{эф}$, с наклоном, равным $L_{эф}/V_{эф}$. Рабочая линия для исчерпывающей части колонны проходит через точку на диагонали, соответствующую $(x_W)_{эф}$, с наклоном, равным $L'_{эф}/V'_{эф}$.

Точный вариант метода Хенгстебека. Точный метод основывается на тех же самых предпосылках, и, в общем, расчет выполняется так же, как и приближенный. Отличие заключается в построении рабочих линий. На участках переменных количеств потоков ключевых пар рабочие линии строятся для каждой тарелки до приближения их к предельным рабочим линиям исчерпывающей и укрепляющей частей колонны (отвечающим предельным потокам ключевых пар).

Описанный метод позволяет рассчитать с достаточной точностью число тарелок, а также состав и количество паров компо-

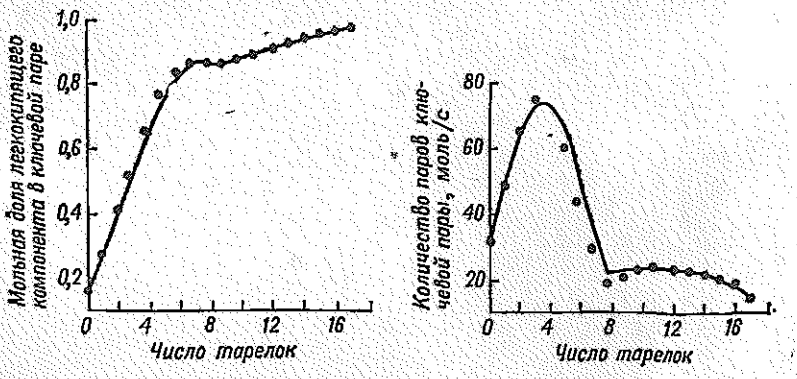


Рис. VI. 28. Сравнение результатов расчетов точным методом Хангстебека (точки) и потарелочным методом (кривые).

нентов на тарелках. Результаты расчетов потарелочным методом и точным методом Хенгстебека сопоставлены на рис. VI. 28.

Поскольку для обычных технологических расчетов вполне допустимо пользование приближенным методом, более подробное рассмотрение точного метода не приводится; он описан в оригинальной литературе *.

Определение высоты ректификационной колонны потарелочным методом Тиле и Геддеса

В основу потарелочного метода Тиле и Геддеса положено определение составов жидкости и пара на всех тарелках колонны. В отличие от других методов он предусматривает определение точных значений температур на каждой тарелке, что обусловливает достоверность составов, а следовательно, и всего расчета. Из всех потарелочных методов рассматриваемый является наиболее точным.

Метод Тиле и Геддеса применим для расчета различных случаев ректификации многокомпонентных смесей: при жидкостном и парожидкостном питании, с отводом и отпаркой боковых потоков, с вводом питания в двух точках.

Не имея возможности останавливаться на всех этих вариантах, рассмотрим лишь наиболее важный случай ректификации при подаче питания в виде жидкости при температуре кипения.

Расчет составов на тарелках колонны проводится исходя из заданных составов дистиллята и кубового продукта на основе следующих соображений. Для любого компонента, мольная доля которого в кубовом продукте равна x_W, можно написать:

$$\frac{y_0}{x_W} = K \qquad \text{(VI. 73)}$$

Из условий равновесия между паром и жидкостью на любой тарелке, очевидно, следует:

$$\frac{y_m}{x_W} = K_m \frac{x_m}{x_W} \qquad \text{(VI. 74)}$$

Материальный баланс части колонны ниже первой тарелки снизу может быть записан так:

$$L_1 x_1 = V_0 y_0 + W x_W \qquad \text{(VI. 75)}$$

где L_1 — количество жидкости, стекающей с первой тарелки; x_1 — содержание компонента в этой жидкости; V_0 — количество пара, поднимающегося из куба; y_0 — содержание компонента в этом паре; W — количество кубового продукта.

---

* Hengstebeck B. J. Chem. Eng. Progr., 1957, v. 53, № 5, p. 243; Химия и хим. технол., 1958, № 4, с. 176.

Разделив обе части уравнения (VI. 75) на $L_1 x_W$ и имея в виду, что $W = L_1 - V_0$, получим

$$\frac{x_1}{x_W} = \frac{V_0}{L_1}\frac{y_0}{x_W} + \left(1 - \frac{V_0}{L_1}\right) \qquad \text{(VI. 76)}$$

и окончательно

$$\frac{x_1}{x_W} = \frac{V_0}{L_1}\left(\frac{y_0}{x_W} - 1\right) + 1 \qquad \text{(VI. 77)}$$

Таким образом, x_1/x_W может быть вычислено исходя из известного соотношения y_0/x_W.

Аналогично можно получить общее выражение для любой тарелки исчерпывающей части колонны:

$$\frac{x_m}{x_W} = \frac{V_{m-1}}{L_m}\left(\frac{y_{m-1}}{x_W} - 1\right) + 1 \qquad \text{(VI. 78)}$$

Уравнения (VI. 78) и (VI. 74) позволяют перейти от состава пара, поднимающегося с тарелки $(m - 1)$, к составу жидкости, стекающей с вышележащей тарелки m, и к составу пара, поднимающегося с этой тарелки.

Для расчета составов жидкости и пара на тарелках укрепляющей части колонны будем исходить из предположения, что состав пара, поднимающегося с верхней тарелки, и состав дистиллята одинаковы. Иными словами, для любого компонента его содержание в парах y равно его содержанию в дистилляте x_D.

Тогда можно написать:

$$x_D = K x_1; \quad \frac{x_1}{x_D} = \frac{1}{K} \qquad \text{(VI. 79)}$$

Для любой тарелки n укрепляющей части колонны:

$$x_n = \frac{1}{K_n} y_n \qquad \text{(VI. 80)}$$

Разделив обе части этого выражения на x_D, получим:

$$\frac{x_n}{x_D} = \frac{1}{K_n}\frac{y_n}{x_D} \qquad \text{(VI. 81)}$$

Материальный баланс для любой тарелки укрепляющей части колонны будет:

$$V_n y_n = L_{n-1} x_{n-1} + D x_D \qquad \text{(VI. 82)}$$

где D — количество дистиллята.

Разделив обе части уравнения на $x_D V_n$, имеем:

$$\frac{y_n}{x_D} = \frac{L_{n-1}}{V_n}\frac{x_{n-1}}{x_D} + \frac{D}{V_n} \qquad \text{(VI. 83)}$$

Поскольку $V_n = L_{n-1} + D$ или $D = V_n - L_{n-1}$, можно написать

$$\frac{y_n}{x_D} = \frac{L_{n-1}}{V_n}\frac{x_{n-1}}{x_D} + \left(1 - \frac{L_{n-1}}{V_n}\right) \qquad \text{(VI. 84)}$$

и окончательно

$$\frac{y_n}{x_D} = \frac{L_{n-1}}{V_n}\left(\frac{x_{n-1}}{x_D} - 1\right) + 1 \qquad \text{(VI. 85)}$$

Уравнение (VI. 85) позволяет перейти от состава жидкости, стекающей с тарелки $(n-1)$, к составу пара, поднимающегося с нижерасположенной тарелки n, а уравнение (VI. 81) — к составу жидкости на этой тарелке. Составы по приведенным выше соотношениям рассчитывают для всех тарелок укрепляющей части и тарелки питания, т. е. верхней тарелки исчерпывающей части.

Расчеты составов описанными методами проводят с помощью констант фазового равновесия. Для этого необходимо точно знать температуру на тарелках. Критерием правильности выбора температуры обычно является равенство $\sum x = 1$. Однако в приведенных расчетах результатами являются не значения x, а x/x_D или x/x_W. Поэтому требуется найти иной критерий правильности выбора температуры. С этой целью разработан следующий прием. Из уравнения материального баланса

$$Fx_F = Dx_D + Wx_W \qquad \text{(VI. 86)}$$

(где F — количество питания; x_F — содержание компонента в питании), имея в виду, что тарелка питания является одновременно верхней тарелкой исчерпывающей части и нижней тарелкой укрепляющей части колонны $(y_m = y_{n+1})$, можно получить формулы для вычисления величин W и D:

$$Wx_W = \frac{Fx_F}{\frac{D}{W}\frac{x_D}{x_W} + 1} \qquad \text{(VI. 87)}$$

$$Dx_D = Fx_F - Wx_W \qquad \text{(VI. 88)}$$

Теперь, умножив найденные значения x/x_D на Dx_D, получим:

$$\frac{x_n}{x_D} Dx_D = Dx_n$$

Сумма значений Dx_n при правильно выбранных температурах должна, очевидно, равняться D — величине, известной из материального баланса колонны и определяемой специальным расчетом. Если в результате такой проверки окажется, что $\sum Dx_n \neq D$, то, следовательно, температура выбрана неправильно, нужно ее изменить и повторить расчеты.

Аналогичным способом проверяют и уточняют температуру на тарелках исчерпывающей части колонны с использованием равенства $\sum Wx_m = W$.

В соответствии с изложенным число тарелок потарелочным методом Тиле и Геддеса рассчитывают в такой последовательности:

1. Определяют флегмовое число (по Андервуду).

2. Определяют ориентировочное число тарелок в укрепляющей и исчерпывающей частях колонны каким-либо из упрощенных методов.

3. Вычисляют количества пара и жидкости в обеих частях колонны (если это не было сделано ранее).

4. Определяют температуру верха и куба колонны (если это не было сделано ранее).

5. Находят температуру на всех тарелках, исходя из температуры верха и куба колонны и предполагая, что температура равномерно изменяется от тарелки к тарелке.

6. Определяют величины x_n/x_D и y_m/x_W для всех тарелок в укрепляющей и исчерпывающей частях колонны.

7. Вычисляют составы продуктов — верхнего и нижнего, пользуясь значениями y_{n+1}/x_D и y_m/x_W, полученными в результате расчета для тарелки питания, и формулами (VI. 87) и (VI. 88).

8. Определяют величины $\sum Dx_n$ и $\sum Wy_m$ для всех тарелок.

9. Если эти величины не равны соответственно D и W, уточняют температуры и проводят повторные расчеты, добиваясь этого равенства.

10. Сравнивают составы продуктов дистиллята и кубового остатка, полученные в результате расчета, с требуемыми по заданию. Если при принятом предварительно числе тарелок получается удовлетворительное совпадение, то расчет на этом заканчивается. Если совпадения нет, изменяют число тарелок и повторяют расчет.

Из изложенного видно, что метод довольно громоздок и трудоемок. Однако затрата труда оправдывается тем, что в результате получается достаточно правильное представление о составах продуктов, которые образуются при разделении смеси на данной колонне, о составах паров и жидкости на всех тарелках, а также о требуемом числе тарелок для достижения желаемой четкости разделения. Кроме того, рассматриваемый метод весьма ценен для анализа работы действующих колонн.

Применение метода Тиле и Геддеса необходимо иллюстрировать примером, который из-за его громоздкости приводится со значительными сокращениями.

Пример VI. 6. На разделение поступает смесь углеводородов, количество и состав которой приведены в табл. VI. 10.

В результате разделения требуется получить дистиллят и кубовый продукт составов, приведенных в той же таблице.

Питание подается в виде жидкости при температуре начала кипения. Давление в колонне 20 кгс/см^2.

Предварительными расчетами определены: флегмовое число $R = 1$ и число тарелок в верхней и нижней частях — по 6.

Р е ш е н и е. Проводим расчет в указанной выше последовательности, за исключением первых двух пунктов, так как они даны в условиях.

1. Вычисляем количества пара и жидкости.

Укрепляющая часть

По условию $D = 48{,}4$ кмоль; $W = 51{,}6$ кмоль.

Количество стекающей жидкости

$$L = DR = 48{,}4 \cdot 1 = 48{,}4 \text{ кмоль}$$

Количество поднимающихся паров

$$V = L + D = 48{,}4 + 48{,}4 = 96{,}8 \text{ кмоль}$$

Отношение потоков

$$L/V = 48{,}4/96{,}8 = 0{,}5$$

Исчерпывающая часть

Количество стекающей жидкости

$$L' = F + L = 100 + 48{,}4 = 148{,}4 \text{ кмоль}$$

Количество поднимающихся паров

$$V' = L' - W = 148{,}4 - 51{,}6 = 96{,}8 \text{ кмоль}$$

Отношение потоков

$$\frac{V'}{L'} = \frac{96{,}8}{148{,}4} = 0{,}652$$

2. Определяем температуры верха и куба колонны.

Точку росы пара, отходящего с верхней тарелки колонны, находим подбором, ведя расчет в табличной форме (табл. VI. 11).

Таблица VI. 10

Материальный баланс колонны

Компонент	Питание		Кубовый продукт W		Дистиллят D	
	кмоль	мол. %	кмоль	мол. %	кмоль	мол. %
Метан	3,0	3,0	—	—	3,0	6,2
Этилен	28,9	28,9	—	—	28,9	59,7
Этан	17,5	17,5	1,05	2,0	16,45	34,0
Углеводороды:						
C_3	34,9	34,9	34,85	67,6	0,05	0,1
C_4	12,7	12,7	12,70	24,6	—	—
C_5	3,0	3,0	3,00	5,8	—	—
Всего	100,0	100,0	51,60	100,00	48,40	100,0

Таблица VI. 11

Определение точки росы

Компонент	y, мол. %	K при −27 °С и 20 кгс/см²	$x = y/K$, мол. %
Метан	6,2	4,09	1,52
Этилен	59,7	1,264	47,20
Этан	34,0	0,678	50,10
Углеводороды C_3	0,1	0,145	0,69
Всего	100,0	—	99,51

Принимаем температуру верха —27 °С.

Точку кипения кубовой жидкости находим подбором, ведя расчет в табличной форме (табл. VI. 12).

Таблица VI.12

Определение точки кипения

Компонент	x, мол. %	K при 72 °С и 20 кгс/см²	$y=Kx$, мол. %
Этилен	2,0	2,41	4,82
Углеводороды:			
C_3	67,6	1,18	79,80
C_4	24,6	0,578	14,20
C_5	5,8	0,256	1,49
Всего	100,0	—	100,31

Принимаем температуру куба 72 °С.

3. Определяем температуры на тарелках, предполагая равномерное распределение их между температурами верха и куба. По предварительному расчету число тарелок в укрепляющей части 6, в исчерпывающей — тоже 6.

Температура в укрепляющей части колонны, °С		Температура в исчерпывающей части колонны, °С	
I тарелка сверху	—27	VI тарелка снизу	22
II » »	—19	V » »	31
III » »	—11	IV » »	40
IV » »	3	III » »	48
V » »	+5	II » »	56
VI » »	+13	I » »	64
		Куб	72

4. Определяем составы жидкости x_n/x_D и пара y_n/x_D на всех тарелках укрепляющей части колонны. Расчет ведем в табличной форме (табл. VI. 13) с помощью формул (VI. 79), (VI. 81) и (VI. 85).

В таблице имеются графы Dx_1, Dx_2 и т. д., которые могут быть заполнены только после вычисления величины Dx_D. Таким образом, на данной стадии расчета эти графы не заполняются.

5. Определяем составы пара y_m/x_W и жидкости x_m/x_W в исчерпывающей части колонны. Расчет ведем в табличной форме (табл. VI. 14) с помощью формул (VI. 73), (VI. 74) и (VI. 78).

Техника этого расчета такая же, как и в случае укрепляющей части.

В этой таблице графы Wy_m заполнены после вычисления величины Wx_W, как это будет показано далее.

6. Вычисляем (табл. VI. 15) составы верхнего и нижнего продуктов, пользуясь значениями y_1/x_D и y_6/x_W, а также формулами (VI. 81) и (VI. 82).

7. Определяем величины $\sum Dx_n$ и $\sum Wy_m$, как это сделано в таблицах (см. пункты 4 и 5). Очевидно, эти величины для разных тарелок не совпадают между собой и не равны D и W. Следовательно, температуры на тарелках выбраны неправильно и нужно уточнить их. Поэтому повторяем расчет, добиваясь путем подбора соответствующих температур, чтобы $\sum Dx_n$ на каждой тарелке в укрепляющей части равнялась 48,4, а $\sum Wy_m$ в исчерпывающей части — 51,6.

Таблица VI. 13

Расчет укрепляющей части колонны

Компонент	I тарелка, $t=-27$ °C				II тарелка, $t=-19$ °C				III тарелка, $t=-11$ °C			
	K_1	$\frac{x_1}{x_D}$	$Dx_1=\frac{x_1}{x_D}Dx_D$	$\frac{y_2}{x_D}$	K_2	$\frac{x_2}{x_D}$	Dx_2	$\frac{y_3}{x_D}$	K_3	$\frac{x_3}{x_D}$	Dx_3	$\frac{y_4}{x_D}$
Метан	4,09	0,245	0,735	0,632	4,685	0,138	0,399	0,567	4,965	0,114	0,342	0,557
Этилен	1,264	0,79	22,70	0,895	1,488	0,602	17,80	0,801	1,712	0,468	13,45	0,734
Этан	0,678	1,475	24,25	1,237	0,808	1,58	25,20	1,265	0,952	1,330	21,90	1,165
Углеводороды:												
C_3	0,145	6,90	1,45	3,95	0,187	21,10	4,43	11,05	0,242	4,518	9,55	23,20
C_4	0,0315	31,75	$1,9\cdot10^{-4}$	16,38	0,044	322,0	0,002	161,5	0,06	$2,69\cdot10^{3}$	0,016	$1,345\cdot10^{3}$
C_5	0,00261	383,0	$0,398\cdot10^{-8}$	192,0	0,00418	$4,6\cdot10^{4}$	$0,479\cdot10^{-6}$	$2,3\cdot10^{4}$	0,0722	$3,19\cdot10^{6}$	$0,322\cdot10^{-4}$	$1,595\cdot10^{6}$
Всего . . .	—	—	49,135	—	—	—	47,381	—	—	—	45,258	—

Продолжение

Компонент	IV тарелка, $t=-3$ °C				V тарелка, $t=5$ °C				VI тарелка, $t=13$ °C			
	K_4	$\frac{x_4}{x_D}$	Dx_4	$\frac{y_5}{x_D}$	K_5	$\frac{x_5}{x_D}$	Dx_5	$\frac{y_6}{x_D}$	K_6	$\frac{x_6}{x_D}$	Dx_6	$\frac{y_7}{x_D}$
Метан	5,49	0,101	0,304	0,550	6,115	0,090	0,27	0,545	6,836	0,0798	0,239	0,54
Этилен	1,982	0,368	10,60	0,684	2,215	0,309	8,90	0,655	2,381	0,275	7,910	0,638
Этан	1,089	1,070	17,60	1,08	1,21	0,855	14,05	0,928	1,348	0,690	11,35	0,845
Углеводороды:												
C_3	0,306	75,90	15,90	38,40	0,38	101,0	21,20	51,00	0,457	112,0	13,50	56,50
C_4	0,0809	$16,6\cdot10^{3}$	0,10	$8,3\cdot10^{3}$	0,106	$7,8\cdot10^{4}$	0,47	$3,9\cdot10^{4}$	0,136	$2,86\cdot10^{5}$	1,72	$1,48\cdot10^{5}$
C_5	0,0205	$7,79\cdot10^{7}$	$0,81\cdot10^{-3}$	$3,2\cdot10^{7}$	0,033	$11,8\cdot10^{8}$	0,012	$5,9\cdot10^{8}$	0,046	$12,8\cdot10^{9}$	0,125	$6,4\cdot10^{9}$
Всего . . .	—	—	44,504	—	—	—	44,903	—	—	—	44,844	—

Таблица VI. 14

Расчет исчерпывающей части колонны

Компонент	Куб, $t=72$ °С				I тарелка, $t=60$ °С				VI тарелка, $t=22$ °С	
	K_W	y_0/x_W	Wy_0	x_1/x_W	K_1	y_1/x_W	Wy_1	x_2/x_W	y_6/x_W	Wy_6
Метан	15,27	15,27	$1,6\cdot10^{-5}$	10,30	13,88	143,0	$1,5\cdot10^{-4}$	93,50	$1,66\cdot10^{6}$	1,73
Этилен	3,35	3,35	0,349	2,53	3,224	8,15	0,85	5,65	188,2	19,60
Этан	2,41	2,41	2,54	1,92	2,284	4,39	4,61	3,21	14,20	14,90
Углеводороды:										
C_3	1,18	1,18	41,00	1,076	1,076	1,20	44,30	1,13	0,356	12,35
C_4	0,578	0,578	7,33	0,506	0,506	0,367	4,67	0,588	0,0727	0,92
C_5	0,256	0,256	0,774	0,204	0,204	0,105	0,315	0,416	0,0237	0,07
Всего	—	—	51,993	—	—	—	54,745	—	—	49,57

Таблица VI. 15

Расчет составов верхнего и нижнего продукта

Компонент	y_7/x_D	y_6/x_W	$x_D/x_W=\frac{y_6/x_W}{y_7/x_D}$	$D/W\ (x_D/x_W)$: $\frac{D}{W}=\frac{48,4}{51,6}=0,935$	$D/W\ (x_D/x_W)+1$	$Wx_W=\frac{Fx_F}{\frac{D}{W}\left(\frac{x_D}{x_W}\right)+1}$		$Dx_D=Fx_F-Wx_W$	
						кмоль	мол. %	кмоль	мол. %
Метан	0,54	$1,66\cdot10^{6}$	$3,08\cdot10^{6}$	$2,88\cdot10^{6}$	$2,88\cdot10^{6}$	$1,04\cdot10^{-6}$	$2,02\cdot10^{-6}$	3,000	6,20
Этилен	0,638	188,2	295,0	276,0	277,0	0,104	0,20	28,796	59,45
Этан	0,845	14,20	16,80	15,70	16,70	1,05	2,04	16,450	33,92
Углеводороды:									
C_3	56,50	0,356	0,00645	0,00603	1,00603	34,69	67,35	0,210	0,43
C_4	$1,48\cdot10^{5}$	0,0727	$0,509\cdot10^{-6}$	$0,475\cdot10^{-6}$	1,0	12,70	24,60	$0,603\cdot10^{-5}$	$12,5\cdot10^{-6}$
C_5	$6,4\cdot10^{9}$	0,0237	$0,37\cdot10^{-11}$	$0,345\cdot10^{-11}$	1,0	3,00	5,81	$1,04\cdot10^{-11}$	$2,14\cdot10^{-11}$
Всего	—	—	—	—	—	51,544	100,00	48,456	100,00

В результате такого расчета получаем следующее распределение температур по тарелкам колонны:

Температура в укрепляющей части колонны, °С		Температура в исчерпывающей части колонны, °С	
I тарелка сверху . .	−26,5	VI тарелка снизу . . .	18
II » » . . .	−20,5	V » »	35
III » » . . .	−15,0	IV » »	47
IV » » . . .	−5,5	III » »	54
V » » . . .	+4,0	II » »	63
VI » » . . .	+12,0	I » »	68,5
		Куб	71,5

8. Сравнивая составы дистиллята и кубового продукта, полученные путем расчета, с заданными по условию, мы убеждаемся, что хотя количества этих продуктов отвечают предъявляемым требованиям, но при избранном числе тарелок четкость разделения значительно хуже, чем заданная: в дистилляте содержится больше углеводородов C_3, а в кубовом продукте — больше этана.

Теперь можно решить, оставить ли колонну с 12 тарелками, согласившись на меньшую четкость разделения, или принять большее число тарелок и повторить расчет.

В нашем примере, вероятно, расчет надо будет повторить, так как содержание углеводородов C_3 в дистилляте (0,43) намного превышает требуемое по условию (0,1%).

Поскольку ход расчета должен быть достаточно ясен из приведенного примера, нет необходимости заниматься повторением расчета при большем числе тарелок.

9. После установления числа теоретических тарелок в обеих частях колонны обычным способом рассчитывают число реальных тарелок, учитывая величину к. п. д. тарелки.

Расчет процессов ректификации многокомпонентных смесей на вычислительных машинах

Из рассмотрения различных методов расчета ректификации многокомпонентных смесей видно, что более точные методы, например потарелочные, требуют выполнения очень большого количества расчетов и занимают много времени. При этом следует отметить, что даже при сложных потарелочных методах принимается ряд допущений — постоянство мольных потоков пара и жидкости в укрепляющей и исчерпывающей частях колонны, отсутствие теплообмена с окружающей средой и др.

Точный расчет многокомпонентной ректификации с учетом всех влияющих на нее факторов возможен лишь с применением вычислительных машин. Кроме того, применение вычислительных машин позволяет со сравнительно небольшими затратами времени провести расчет большого числа вариантов оформления процессов разделения и выявить оптимальный.

Основа успешного использования ЭЦВМ для расчета ректификационных колонн — программное обеспечение, т. е. наличие типовых программ, без которых расчеты крайне осложняются: время составления программы во много раз больше времени, требующегося для расчетов. Существует три типа стандартных программ:

а) основанные на методике типа Джиллиленда и постоянстве относительной летучести компонентов и потоков пара и жидкости по высоте колонны;

б) предусматривающие постоянство потоков пара и жидкости, но учитывающие изменение температуры по высоте колонны (как в методе Тиле и Геддеса);

в) учитывающие как изменение температуры, так и изменение потоков по высоте колонны.

Предпочтительно пользоваться двумя последними методами, хотя для ориентировочных расчетов пригоден и первый.

Из сказанного очевидно, что в принципе расчеты на ЭЦВМ не отличаются от методов расчета вручную. Все дело в математическом обеспечении расчетов,

существо которого выходит за рамки настоящего учебного пособия. Для ознакомления с вопросом рекомендуется брошюра: Математическое обеспечение расчетов ректификационных колонн на ЭЦВМ. Метод характеристических температур. (Обзор, составленный Г. Г. Филипповым и Л. И. Шевыревой.) М., НИИТЭхим, 1972. 32 с.

Расчет колонн для экстрактивной ректификации

Как уже указывалось, сущность процесса экстрактивной ректификации заключается во введении в разделяемую систему специального разделяющего агента-растворителя, или, как его иногда называют, третьего компонента, обусловливающего повышение относительной летучести компонентов, подлежащих разделению.

Наличие растворителя не только влияет на технологическую схему и ведение процесса, но и сказывается существенным образом на расчетах. При этом появляется необходимость в решении таких задач, которые даже не возникают при расчетах обычных ректификационных устройств. Это относится к выбору растворителя, определению его количества и также к построению кривой равновесия, необходимой для нахождения высоты ректификационной колонны.

В общем последовательность расчетов колонн экстрактивной дистилляции может быть выражена следующими операциями:

1) выбор разделяющего агента;

2) составление материального баланса и определение количества разделяющего агента *;

3) построение кривой равновесия и определение числа тарелок в колонне;

4) определение диаметра колонны.

Выбор разделяющего агента

Разделяющий агент должен удовлетворять следующим требованиям:

1) изменять относительную летучесть компонентов заданной смеси в нужном направлении;

2) легко регенерироваться из смесей с разделяемыми веществами;

3) не вступать в химические реакции с компонентами заданной смеси, не разлагаться при нагревании и не вызывать коррозию аппаратуры;

4) быть безопасным в обращении, доступным и по возможности дешевым.

Существующие методы выбора разделяющих агентов, удовлетворяющих первому требованию (что представляет наибольшие

---

* Материальный баланс экстрактивной дистилляции составляется, в общем, так же, как и для случая обычной ректификации — на основании задания о степени разделения и составах верхнего и нижнего продуктов.

Отличием является необходимость учета в составе кубового продукта разделяющего агента, количество которого достигает 70—90 мол. %.

трудности), основаны на двух принципах: а) на свойствах растворов, образуемых компонентами разделяемой смеси и соответствующими разделяющими агентами; б) на свойствах указанных веществ в чистом виде. Очевидно, что более предпочтительны методы второй группы, так как в этом случае нет необходимости в получении каких-либо экспериментальных данных, кроме физико-химических констант чистых веществ, обычно имеющихся в литературе.

Сущность всех методов выбора разделяющих агентов сводится к оценке степени неидеальности бинарных систем, образованных исследуемым разделяющим агентом и компонентами заданной смеси.

Выбор разделяющих агентов по данным о равновесии между жидкостью и паром. Этот метод заключается в сравнении на основе данных о равновесии между жидкостью и паром величины отклонений от закона Рауля в бинарных системах, образуемых разделяющим агентом и каждым компонентом заданной смеси.

По данным о равновесии в бинарных системах находят значения коэффициентов активности компонентов или отношения этих коэффициентов, пользуясь известным выражением

$$\gamma_i = \frac{y_i p}{x_i p_i^0} Z_i \qquad \text{(VI. 89)}$$

в котором γ_i — коэффициент активности i-го компонента; y_i и x_i — содержание этого компонента в парах и жидкости соответственно, мол. доли; p — общее давление; p_i^0 — давление паров компонента в чистом виде при температуре системы; Z_i — поправка, учитывающая неидеальность паровой фазы и собственный объем жидкости.

Величина поправки Z_i может быть найдена из выражения

$$\ln Z_i = -\frac{\left(p - p_i^0\right)\left(v_i - \beta_i\right)}{RT} \qquad \text{(VI. 90)}$$

в котором v_i — мольный объем компонента i в жидком состоянии; R — универсальная газовая постоянная; T — абсолютная температура; β_i — некоторая функция температуры и давления для компонента i, обычно вычисляемая по уравнению:

$$\beta = \frac{9}{128} \frac{RT_{кр}}{p_{кр}} \left[1 - 6\left(\frac{T_{кр}}{T}\right)^2\right] \qquad \text{(VI. 91)}$$

где $T_{кр}$ и $p_{кр}$ — критические температура и давление.

Во многих случаях поправка Z_i может быть принята равной единице.

После определения значений коэффициентов активности компонентов для каждой системы может быть найдена функция Ф (пропорциональная неидеальной доле изобарного потенциала смешения):

$$\Phi_{12} = \int_0^1 \lg \frac{\gamma_1}{\gamma_2} dx_1 \qquad \text{(VI. 92)}$$

Коганом было показано, что, зная значения функции Ф для двух бинарных систем, образованных предполагаемым разделяющим агентом и компонентами заданной смеси, можно вычислить среднее изменение относительной летучести этих компонентов при добавлении разделяющего агента:

$$\lg \frac{(\alpha_p)_{ср}}{\alpha_{ср}} = \frac{\Phi_{1p} - \Phi_{2p}}{1 - x_p} \qquad \text{(VI. 93)}$$

где $(\alpha_p)_{ср}$ и $\alpha_{ср}$ — средние значения коэффициентов относительной летучести рассматриваемой пары веществ во всем диапазоне их концентраций в присутствии и в отсутствие разделяющего агента соответственно; x_p — мольная доля разделяющего агента в жидкости.

Легко видеть, что величина $(\alpha_p)_{ср}/\alpha_{ср}$ является мерой эффективности разделяющего агента. Она называется селективностью и обозначается S_{12}.

Как следует из уравнения (VI. 93), для того чтобы разделяющий агент увеличивал относительную летучесть первого компонента, необходимо соблюдение условия:

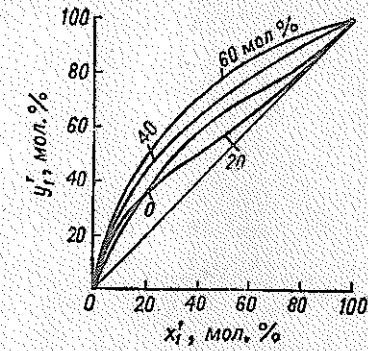
$$\Phi_{1p} - \Phi_{2p} > 0 \qquad \text{(VI. 94)}$$

При положительных отклонениях от идеального поведения в бинарных системах: первый компонент — разделяющий агент, второй компонент — разделяющий агент ($\gamma_1 > 1$ и $\gamma_p > 1$), величины $\Phi_{1p} > 0$ и $\Phi_{2p} > 0$, а Φ_{1p} или Φ_{2p} тем больше, чем больше отклонение от идеального поведения. Для идеальной системы ($\gamma_1 = \gamma_p = 1$) величина $\Phi = 0$. В бинарной системе с отрицательными отклонениями от идеального поведения ($\gamma_1 < 1$ и $\gamma_p < 1$) величина $\Phi < 0$, причем с увеличением степени неидеальности системы величина Ф уменьшается.

Таким образом, для увеличения относительной летучести одного из компонентов заданной смеси необходимо, чтобы в бинарной системе, образованной этим компонентом и разделяющим агентом, были бо́льшие положительные (или меньшие отрицательные) отклонения от идеального поведения, чем в системе, образованной вторым компонентом и разделяющим агентом.

Уравнение (VI. 94), определяя условие, которому должен удовлетворять разделяющий агент, чтобы увеличивался коэффициент относительной летучести заданной смеси, не позволяет, однако, установить, распространяется ли это увеличение на весь диапазон концентраций компонентов заданной смеси.

Как показывают опытные данные о равновесии между жидкостью и паром в трехкомпонентных системах, влияние третьего компонента на распределение компонентов данной смеси между жидкой и паровой фазами возрастает с увеличением его концентрации. Кроме того, при этом уменьшается влияние концентрации компонента исходной смеси на их коэффициент относительной летучести (рис. VI. 29 и VI. 30).



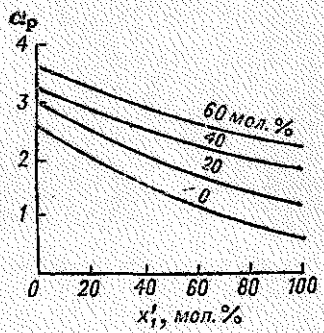


Рис. VI.29. Кривые равновесия смесей ацетон — метанол при разных мольных концентрациях воды.

x_1' и y_1' относительные концентрации ацетона в жидкости и паре.

Рис. VI.30. Зависимость α_p от x_1' для системы ацетон — метанол — вода.

Степень увеличения коэффициента относительной летучести разделяющим агентом в зависимости от свойств и состава заданной смеси может быть количественно описана следующим уравнением, выведенным Коганом:

$$\lg \frac{\alpha_p}{\alpha} = x_p \left[A'_{1p} - A'_{2p} - A'_{12}(1 - 2x_1') \right] \qquad \text{(VI. 95)}$$

где x_p — мольная концентрация разделяющего агента; $x_1' = x_1/(x_1 + x_2)$ (где x_1 и x_2 — мольные концентрации разделяемых веществ 1 и 2); A'_{1p}, A'_{2p} и A'_{12} — константы, являющиеся мерой неидеальности соответствующих бинарных систем (они принимаются равными средним арифметическим из значений логарифмов коэффициентов активности обоих компонентов при бесконечно малой их концентрации в растворе).

Анализ уравнения (VI. 95) позволяет сделать ряд интересных выводов. Из этого уравнения следует, что разделяющий агент способен увеличивать коэффициент относительной летучести бинарной смеси во всем диапазоне концентраций только при условии

$$A'_{1p} - A'_{2p} - |A'_{12}| > 0 \qquad \text{(VI. 96)}$$

где $|A'_{12}|$ — абсолютная величина A'_{12}.

Разумеется, выполнение условия (VI. 96) возможно лишь при соблюдении неравенства

$$A'_{1p} - A'_{2p} > 0 \qquad \text{(VI. 97)}$$

эквивалентного неравенству (VI. 94).

Однако, как следует из изложенного, для увеличения коэффициента относительной летучести бинарной смеси во всем диапазоне концентраций условие, формулируемое неравенствами (VI. 94) и (VI. 97), является необходимым, но недостаточным; достаточное условие выражается неравенством (VI. 96)

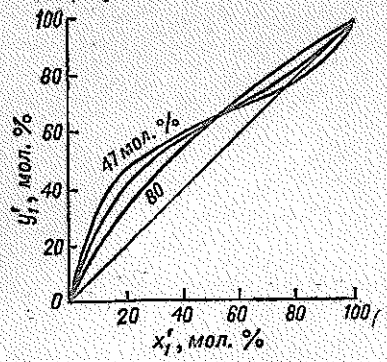


Рис. VI.31. Кривые равновесия смесей метилэтилкетон — гептан — толуол при различных мольных концентрациях толуола в жидкости.

Если условие (VI.96) не соблюдается, то при наличии положительных отклонений от идеального поведения в бинарной системе, подлежащей разделению ($A'_{12} > 0$), в области малых относительных концентраций первого компонента ($0 < x'_1 < x'_2$) добавляемый третий компонент будет ухудшать условия разделения по сравнению с условиями разделения исходной бинарной системы в той же области концентраций. Примером может служить система метилэтилкетон — гептан — толуол, данные о равновесии в которой приведены на рис. VI.31.

При наличии отрицательных отклонений от идеального поведения в заданной бинарной системе ухудшение условий разделения может иметь место в области относительно больших концентраций первого компонента ($x'_2 < x'_1 < 1$).

Иными словами, в известных условиях растворитель может не увеличивать, а уменьшать относительную летучесть разделяемых веществ. Это связано с тем, что растворитель не только взаимодействует с каждым из разделяемых компонентов, но и оказывает влияние на взаимодействие между компонентами, разбавляя смесь и, таким образом, уменьшая это взаимодействие. Если бинарная система сильно отклоняется от идеального состояния, добавка растворителя приводит как бы к уменьшению степени ее неидеальности. В этом случае и оказывается, что в присутствии третьего компонента разделение будет происходить хуже.

Как видно из уравнения (VI.95), при разделении бинарной системы, обладающей большими отклонениями от идеального поведения, третий компонент в определенном диапазоне концентраций компонентов бинарной смеси может действовать как разделяющий агент даже в случае, если $(A'_{1р} - A'_{2р}) < 0$.

Из уравнения, выведенного Коганом

$$\lg(\alpha_р)_{ср} = \lg\left(p_1^0/p_2^0\right)_{T_з} + x_р\left(A'_{1р} - A'_{2р}\right) + \\ + A'_{12}(1 - x_р)(1 - 2x'_1) \qquad \text{(VI.98)}$$

(где p_1^0 и p_2^0 — давление паров чистых компонентов 1 и 2; индекс $T_з$ — температура кипения трехкомпонентного раствора) следует, что эффективное применение таких разделяющих агентов возможно в случаях, когда компоненты разделяемой бинарной системы характеризуются большой разницей в давлении паров. Указанные разделяющие агенты могут быть применены, в частности, для разделения систем, компоненты которых, хотя и сильно различаются

температурами кипения, но образуют азеотропные смеси или в определенной области концентраций имеют состав пара, мало отличающийся от состава жидкости.

Таким образом, при выборе разделяющих агентов нужно руководствоваться следующими соображениями.

1. Наиболее желательными разделяющими агентами являются такие, которые удовлетворяют условию (VI. 96), так как применение их позволяет увеличить коэффициент относительной летучести компонентов заданной бинарной смеси во всем диапазоне концентраций.

2. При разделении смесей с относительно небольшими отклонениями от идеального поведения и близкими температурами кипения компонентов необходимым условием благоприятного действия разделяющего агента является разная интенсивность его взаимодействия с компонентами бинарной системы ($A'_{1p} - A'_{2p} > 0$).

3. При разделении бинарных систем с большими отклонениями от идеального поведения и большой разницей давления паров компонентов благоприятное действие растворителя в той области концентраций, в которой разделение бинарной смеси путем обычной ректификации затруднительно или невозможно, может обусловливаться главным образом влиянием разбавления заданной смеси. Для таких разделяющих агентов условие $(A'_{1p} - A'_{2p}) > 0$ не является обязательным.

Следует, однако, указать, что расчеты по формулам (VI. 95)—(VI. 98) сопряжены с большими трудностями, так как вычисление коэффициентов A возможно только из экспериментальных данных *.

Зависимость коэффициентов активности компонентов от состава жидкости для бинарных смесей, состоящих из углеводородов C_5 различных классов, по данным Огородникова, удовлетворительно описывается уравнениями:

$$\lg \gamma_1 = A(1 - x_1)^2 \qquad \text{(VI. 99)}$$

$$\lg \gamma_2 = Ax_1^2 \qquad \text{(VI. 100)}$$

где γ_1 и γ_2 — коэффициенты активности углеводородов; x_1 — содержание первого компонента в жидкости, мол. доли; A — константа, равная 0,0695 для систем парафин — диен, 0,040 для систем парафин — олефин и 0,030 для систем олефин — диен.

В случае углеводородов C_5 отклонения от закона Рауля для систем парафин — олефин и олефин — диен весьма малы, поэтому при инженерных расчетах эти системы могут рассматриваться как идеальные.

При применении данных о равновесии для выбора разделяющих агентов можно использовать общеизвестные особенности взаимодействия в гомологических рядах соединений.

---

* Сведения о равновесии между жидкостью и паром систематизированы в кн.: *Коган В. Б., Фридман В. М., Кафаров В. В.* Равновесие между жидкостью и паром. Кн. 1—2. М. — Л., «Наука», 1966. 1426 с.

Как показывает анализ опытных данных, определяющее влияние на степень неидеальности бинарных систем, образованных каким-либо веществом и членами гомологического ряда, оказывает характер функциональных групп компонентов. Углеводородный же радикал сильно влияет только на начальные члены ряда. Основываясь на этих положениях, можно выбирать разделяющие агенты по данным о равновесии в системах, образованных гомологами как компонентов заданной смеси, так и компонентов разделяющего агента. Для иллюстрации сказанного в табл. VI. 16 приведены значения α_p/α для систем циклогексан — бензол и метилциклогексан — толуол в присутствии различных веществ. Как видно из таблицы, значения α_p/α для приведенных систем, компоненты которых являются гомологами, весьма близки.

Таблица VI. 16

Значения α_p/α для систем циклогексан — бензол и метилциклогексан — толуол в присутствии различных веществ

Вещество	Концентрация, мол. %	α_p/α	
		циклогексан — бензол	метилциклогексан — толуол
Ацетон	66	2,07	1,9
Пиридин	66,8	1,86	1,9
Анилин	66,0	2,16	1,9
Фенол	66	2,05	2,0
Нитрометан	68	3,0	3,0

Выбор разделяющих агентов по данным о свойствах азеотропов. Этот метод, предложенный Кафаровым и Гордиевским, основан на том, что отклонения от закона Рауля в системах, образованных членами гомологического ряда, невелики. Поэтому при добавлении к смеси двух веществ гомолога одного из них добавляемое вещество будет влиять главным образом на относительную летучесть другого компонента. Например, бензол, толуол и ксилол дают почти идеальные смеси, но все они образуют азеотропы с метиловым спиртом. Таким образом, если необходимо разделить азеотропную смесь, то можно применить в качестве растворителя какой-либо высший гомолог одного из компонентов, имеющий достаточно высокую температуру кипения, чтобы он не мог давать азеотропа с другим компонентом. Физический смысл такого выбора заключается в том, что коэффициент активности низшего гомолога в растворе высшего будет близок к единице, а коэффициент активности другого компонента останется на прежнем высоком уровне.

Выбор разделяющих агентов по данным о температурах кипения смесей. Давление пара реальной бинарной системы описывается уравнением:

$$p = p_1^0 x_1 \gamma_1 + p_2^0 (1 - x_1) \gamma_2 \qquad \text{(VI. 101)}$$

где p_1^0 и p_2^0 — давление насыщенного пара первого и второго компонентов при температуре системы.

Из этого выражения следует, что если коэффициенты активности компонентов отличаются от единицы, то давление пара системы будет выше или ниже соответствующей величины для идеальной системы. Отсюда вытекает возможность сравнительной оценки эффективности разделяющих агентов путем сопоставления температур кипения смесей.

Например, Херингтоном было предложено следующее приближенное уравнение для определения значения $(\alpha_p)_{ср}$ при атмосферном давлении:

$$\lg (\alpha_p)_{ср} \approx \frac{4{,}56}{x_p T} [\Delta T_{21} + (\Delta T_{2p} - \Delta T_{1p}) x_p] \qquad \text{(VI. 102)}$$

где $\Delta T_{21} = T_2 - T_1$; $\Delta T_{2p} = T_{2p} - T_2$; $\Delta T_{1p} = T_{1p} - T_1$; $T = {}^1/_2 (T_{2p} + T_{1p})$; T_{1p} и T_{2p} — температура кипения смесей первого и второго компонентов с разделяющим агентом при концентрации последнего x_p; T_1 и T_2 — температура кипения первого и второго компонента.

Из уравнения (VI. 102) видно, что наиболее эффективным разделяющим агентом является тот, который при одинаковом значении x_p дает наибольшее значение $(\Delta T_{2p} - \Delta T_{1p}) T$.

Выбор разделяющих агентов на основе корреляционных уравнений. Показано, что селективное действие разделяющих агентов зависит от их полярности, которая может быть оценена различными величинами. Исходя из этого предложен ряд корреляционных уравнений, которые можно использовать только для тех систем, которые послужили объектами при экспериментальных исследованиях. Так, Джемс предложил уравнение

$$\lg (\alpha_p/\alpha) = a \lg \mu q + b \qquad \text{(VI. 103)}$$

где μ — дипольный момент молекулы полярного вещества; q — массовая доля «активной части» молекулы (например, для нитрилов $\equiv$C—CN); a и b — эмпирические константы.

Величины a и b можно принимать равными 0,26 и 0,118 соответственно для нитрилов, альдегидов, кетонов, аминов, нитросоединений. Для ароматических соединений и спиртов лучшие результаты дают значения 0,235 и 0,105.

Для оценки селективности спиртов, гликолей, эфиров в системе бензол — тиофен предложено уравнение:

$$\lg (\alpha_p/\alpha) = 0{,}07\sigma^* + 0{,}175 \qquad \text{(VI. 104)}$$

где σ^* — полярная константа Тафта заместителя в растворителе.

Показано также, что в системах, где имеется специфическое взаимодействие, для предсказания селективности могут быть использованы данные спектров ЯМР.

Построение кривой равновесия и определение числа теоретических тарелок в колонне

В качестве разделяющих агентов чаще всего применяются вещества со значительно более высокими температурами кипения, чем у компонентов заданной смеси. Поэтому концентрация разделяющего агента по высоте колонны практически постоянна и может не учитываться при расчете высоты колонны. Последняя определяется обычным графическим методом для бинарной смеси разделяемых компонентов, но с учетом изменений коэффициента летучести, вызванных присутствием разделяющего компонента.

Кривую равновесия строят, задаваясь рядом значений x_1', например, через 0,1 мол. доли, и вычисляют отвечающие этим значениям величины концентраций легкого компонента в парах по уравнению:

$$y_1' = \frac{(\alpha_{12})_{тр}\, x_1'}{1 + [(\alpha_{12})_{тр} - 1]\, x_1'} \qquad \text{(VI. 105)}$$

В уравнение (VI. 105) входит коэффициент относительной летучести $(\alpha_{12})_{тр}$, который должен быть определен предварительно. $(\alpha_{12})_{тр}$ можно рассчитать по уравнению (VI. 98), для чего необходимо знать значения коэффициентов A. Для некоторых систем коэффициенты A известны:

Метилэтилкетон — гексан	0,48	Этиловый спирт — декан	0,90
Метилэтилкетон — толуол	0,157	Этиловый спирт — нитробензол	0,55
Гексан — толуол	0,119	Бензол — декан	0,04
Ацетон — хлороформ	—0,264	Бензол — нитробензол	0,15
Ацетон — метилизобутилкетон	0	Ацетон — метиловый спирт	0,240
Хлороформ — метилизобутилкетон	—0,364	Ацетон — вода	0,85
Этиловый спирт — бензол	0,80	Метиловый спирт — вода	0,27

Если коэффициенты A неизвестны, их нужно определять из экспериментальных данных, которые, однако, не всегда имеются в литературе.

Коэффициент относительной летучести $(\alpha_{12})_{тр}$ может быть также рассчитан по данным для бинарных систем с помощью предложенного Коганом графоаналитического метода, в основу которого положено выведенное им уравнение:

$$\lg (\gamma_1/\gamma_2)_{ср} = \int_0^1 \lg (\gamma_1/\gamma_2)_{тр}\, x_1' = \frac{\Phi_{13} - \Phi_{23}}{1 - x_3} \qquad \text{(VI. 106)}$$

где $(\gamma_1/\gamma_2)_{тр}$ — отношение коэффициентов активности первого и второго компонентов в присутствии третьего компонента; $(\gamma_1/\gamma_2)_{ср}$ — среднее отношение коэффициентов активности первого и второго компонентов в присутствии третьего компонента; x_3 — мольная концентрация третьего компонента; $x_1' = x_1/(x_1 + x_2)$ (где x_1 и x_2 —

мольные концентрации первого и второго компонентов); Φ_{13} и Φ_{23} — функции для бинарных систем из первого и третьего и второго и третьего компонентов соответственно.

Метод Когана основан на следующих положениях.

Анализ экспериментальных данных показал, что по мере увеличения содержания третьего компонента в тройной смеси коэффициент относительной летучести первого и второго компонентов все в меньшей степени изменяется в зависимости от относительной их концентрации (без учета третьего компонента) и стремится к некоторому постоянному значению при $x_3 \to 1$.

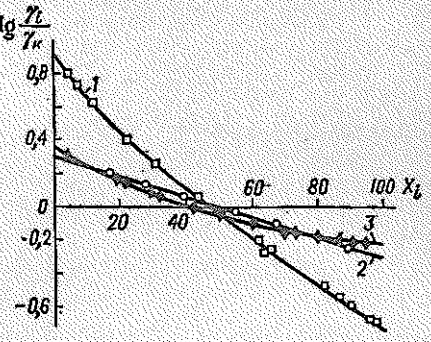


Рис. VI.32. Зависимость логарифма отношения коэффициентов активности от концентрации в бинарных системах, состоящих из ацетона, метанола и воды: *1* — ацетон — вода; *2* — ацетон — метанол; *3* — метанол — вода.

При увеличении x_3 происходит также непрерывное изменение величины $(\Phi_{13} - \Phi_{23})/(1 - x_3)$, которая при $x_3 \to 1$ стремится к предельному значению, равному $\lg(\gamma_1/\gamma_2)_{ср} = \lg(\gamma_1/\gamma_2)$, так как при $x_3 \to 1$ величина $\lg(\gamma_1/\gamma_2) = \text{const}$.

Таким образом, имея данные о равновесии трех бинарных систем, образованных компонентами тройной системы, можно определить отношения коэффициентов активности любых двух компонентов в зависимости от состава при концентрации третьего компонента равной нулю и единице.

Изменение относительной летучести двух компонентов при произвольной концентрации третьего компонента можно рассматривать как долю изменения, имеющего место при $x_3 = 0$.

Для нахождения значения $\lg(\gamma_1/\gamma_2)$ при $x_3 \to 1$ можно воспользоваться графическим методом.

При помощи уравнения (VI.106) можно найти зависимость среднего изменения относительной летучести $\lg(\gamma_1/\gamma_2)_{ср} - (\Phi_{13} - \Phi_{23})/(1 - x_3)$ от концентрации третьего компонента. Принимая во внимание, что $\Phi_{1k} = \int_0^{x_1} \lg(\gamma_1/\gamma_k)\,dx_1$, значение функций Φ_{13} и Φ_{23} для заданных значений x_1 и x_2 можно определять графическим интегрированием зависимостей $\lg(\gamma_1/\gamma_3) = f(x_1)$ и $\lg(\gamma_2/\gamma_3) = f(x_2)$.

Для наглядности ход расчета излагается на примере системы ацетон — метанол — вода (первый, второй и третий компоненты соответственно).

На рис. VI.32 приведены кривые, изображающие зависимости логарифма отношения коэффициентов активности для бинарных систем ацетон — метанол, ацетон — вода и метанол — вода от кон-

центрации компонента, стоящего в названии системы первым, т. е кривая *1* выражает зависимость $\lg(\gamma_1/\gamma_3) = \varphi_1(x_1)$, кривая *2* — зависимость $\lg(\gamma_1/\gamma_2) = \varphi_2(x_1)$ и кривая *3* — зависимость $\lg(\gamma_2/\gamma_3) = \varphi_3(x_2)$.

Путем графического интегрирования этих зависимостей рассчитываются функции Ф для указанных систем в зависимости от концентрации компонента, индекс которого стоит первым (рис. VI. 33). Значение функции Φ_{ih} равно площади, ограниченной абсциссой и кривой $\lg(\gamma_i/\gamma_h) = f(x_i)$ в пределах значений x_i от нуля до заданного, причем величина площади, полученная при значении $\lg(\gamma_i/\gamma_h) > 0$, берется со знаком плюс, а при значении $\lg(\gamma_i/\gamma_h) < 0$ со знаком минус.

Далее, по найденным значениям функций Φ_{13} и Φ_{23} рассчитываются с помощью выражения (VI. 106) величины $\lg(\gamma_1/\gamma_2)_{ср}$ при различных концентрациях третьего компонента и строится кривая *1* [в координатах $\lg(\gamma_1/\gamma_2) - x_3$]. Путем экстраполяции этой кривой до $x_3 = 1$ определяется предельное значение $\lg(\gamma_1/\gamma_2)_{ср}$.

В соответствии с изложенным прямая линия *AB*, параллельная оси абсцисс, отвечает предельному значению $\lg(\gamma_1/\gamma_2)_{ср}$, выражая отношение коэффициентов активности первого и второго компонентов при $x_3 = 1$.

Отношение коэффициентов активности первого и второго компонентов в зависимости от x_1 при $x_3 = 0$ выражается кривой *2* (как и на рис. VI. 32). Следовательно, кривые, выражающие зависимость $\lg(\gamma_1/\gamma_2)_{ср}$ от x_1 при $0 < x_3 < 1$, должны располагаться между предельными линиями *2* и *AB*. При этом наиболее простые соотношения имеют место, если линия *1* — прямая. В этом случае зависимость $\lg(\gamma_1/\gamma_2)_{ср}$ от x_1 при $0 < x_3 < 1$ может быть найдена как равная x_3 часть расстояния по вертикали от кривой *2* до прямой *AB* при данном значении x_1.

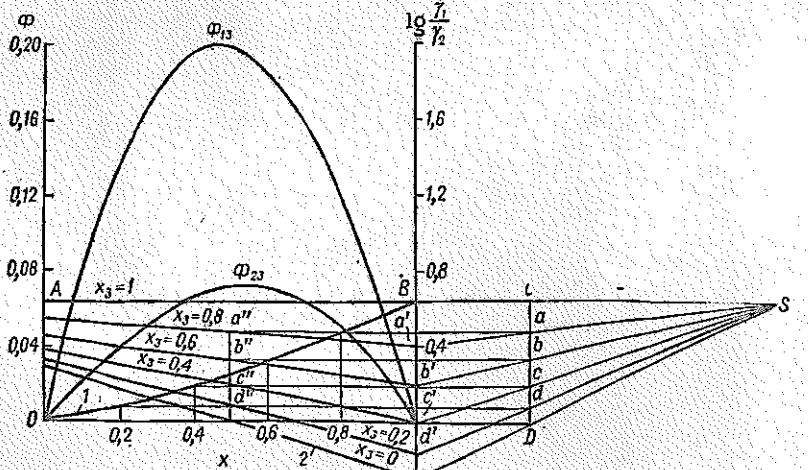


Рис. VI. 33. Кривые для расчета равновесия в системе ацетон — метанол — вода.

Если линия *1* — кривая, то зависимость $\lg(\gamma_1/\gamma_2)$ от x_1 для любого заданного значения x_3 в пределах $0 < x_3 < 1$ выразится также кривой, любую точку которой можно найти для заданного значения x_1 как часть расстояния по вертикали от линии *2* до прямой *AB*, равную отношению величины $\lg(\gamma_1/\gamma_2)_{ср}$ при заданном значении x_3 к величине $\lg(\gamma_1/\gamma_2)_{ср}$ при $x_3 \to 1$.

Построение таких зависимостей для заданных значений x_3 можно изобразить графически. Для этого справа от чертежа (см. рис. VI. 33) на некотором расстоянии от него проводят вертикальную прямую *CD*, затем — горизонтальные линии через точки на кривой *1*, соответствующие $x_3 = 0$, $x_3 = 1$ и заданным промежуточным значениям x_3 (0,2; 0,4; 0,6 и 0,8), и линию, проходящую через точку *E* и точку *D*, до пересечения с продолжением прямой *AB* (в точке *S*). Если теперь провести прямые через точку *S* и точки *a*, *b*, *c* и *d* (точка пересечения вспомогательных горизонтальных линий с вспомогательной вертикальной прямой *CD*) до пересечения их с осью $\lg(\gamma_1/\gamma_2)$, то будут найдены точки a', b', c' и d', через которые пройдут линии (симбатно линии *2*), выражающие зависимость $\lg(\gamma_1/\gamma_2) = f(x_1)$ для заданных значений x_3. Эти линии должны также пройти через точки a'', b'', c'' и d'', полученные пересечением вспомогательных горизонтальных линий с перпендикуляром, восстановленным на оси абсцисс в точке пересечения ее линией *2*.

Определив описанным способом отношение коэффициентов активности разделяемых компонентов в присутствии разделяющего агента, можно найти коэффициент относительной летучести из известного выражения:

$$(\alpha_{12})_{тр} = (\gamma_1/\gamma_2)_{тр}\, p_1^0/p_2^0 \qquad \text{(VI. 107)}$$

где p_1^0 и p_2^0 — давление паров первого и второго компонентов.

Так как отношение p_1^0/p_2^0 в ограниченном температурном интервале сравнительно мало изменяется с температурой, его можно принять для температуры средней между температурами кипения бинарных смесей 1 — р и 2 — р с заданной концентрацией третьего компонента.

Минимальное флегмовое число, необходимое для построения рабочей линии верхней части колонны, может быть определено по уравнению

$$R_{мин} = \frac{1}{\alpha_р - 1}\left[\frac{x'_D}{x_c} - \frac{\alpha_р(1 - x'_D)}{1 - x_c}\right] \qquad \text{(VI. 108)}$$

если исходная смесь подается в колонну нагретой до температуры кипения и по уравнению

$$R_{мин} = \frac{1}{\alpha_р - 1}\left(\frac{\alpha x'_D}{y_c} - \frac{1 - x'_D}{1 - y_c}\right) - 1 \qquad \text{(VI. 109)}$$

если исходная смесь подается в виде пара.

В уравнениях (VI. 108) и (VI. 109) приняты следующие обозначения; x_c — содержание компонента, отбираемого сверху, в

исходной смеси при подаче последней в виде жидкости, мол. доли; y_0 — то же при подаче в виде пара, мол. доли; x_D — содержание этого же компонента в дистилляте, мол. доли.

В связи с тем что увеличение флегмового числа в процессах экстрактивной ректификации связано с необходимостью соответствующего увеличения расхода разделяющего агента, для поддержания требуемой его концентрации в колонне процесс обычно проводят при небольших коэффициентах избытка флегмы (против минимального), равных 1,1—1,3.

На графике рабочую линию верхней части колонны изображают, находя угол ее наклона из обычного уравнения рабочей линии:

$$y = \frac{R}{R+1}x + \frac{y_D}{R+1} \qquad \text{(VI. 110)}$$

Рабочая линия нижней части колонны строится без труда, так как известны точки x_W и x_F.

Число ступеней, которые можно построить между рабочими и равновесной линиями в пределах от x_D до x_W, будет равно числу теоретических тарелок.

Определение диаметра колонны экстрактивной дистилляции

Для определения диаметра колонны нужно знать количество паров, которое проходит через нее. Благодаря наличию растворителя в процессе экстрактивной дистилляции величины потоков паров будут существенно отличаться от величин потоков паров при обычной ректификации. Поэтому основной задачей при расчете диаметра колонны экстрактивной дистилляции является установление количеств паров, проходящих в верхней и нижней частях колонны.

Количество паров в верхней части колонны V (в кмоль) может быть определено по формуле:

$$V = \frac{D}{Z_1}\left[R\left(\frac{1-Z_1}{1-Z_{\text{ср}}}\right)\frac{Z_{\text{ср}}}{Z_1} + 1\right](Z_{\text{ср}} - \beta_1 Z_{\text{ср}} + \beta_1) \qquad \text{(VI. 111)}$$

где D — количество дистиллята, кмоль; Z_1 — мольная растворимость верхнего компонента в растворителе; Z_2 — мольная растворимость нижнего компонента в растворителе; $Z_{\text{ср}} = x_D Z_1 + (1 - x_D)Z_2$; β_1 — относительное количество растворителя в верхней части колонны.

Количество паров в исчерпывающей части колонны V' определяется по следующей формуле:

$$V' = D\left[1 + \frac{R(1-Z_1)}{Z_1}\left(\frac{Z_2}{1-Z_2} - \frac{C_W}{1-C_W}\right)\right]\frac{Z_2 - \beta_2 Z_2 + \beta_2}{Z_2} \qquad \text{(VI. 112)}$$

где C_W — сумма мольных концентраций верхнего и нижнего компонентов в кубовой жидкости; β_2 — относительное количество растворителя в исчерпывающей части колонны.

Формулы (VI. 111) и (VI. 112) получены эмпирическим путем и являются ориентировочными. Ими можно пользоваться ввиду отсутствия более надежных уравнений.

Диаметр колонны после вычисления величин потоков паров определяется обычным способом, останавливаться на котором нет необходимости.

Расчеты экстрактивной ректификации могут быть выполнены на ЭЦВМ, для чего разработаны специальные программы. Недавно опубликована программа, предназначенная для проверочного расчета, с которой можно ознакомиться по первоисточнику *.

Описание и расчет ректификационных процессов с помощью диаграмм число теоретических тарелок — концентрация **

В производствах ООС и мономеров для СК часто приходится сталкиваться с азеотропными системами, примером которых может служить любая трехкомпонентная смесь воды с мономером и растворителем.

В этом случае расчет эффективности разделения невозможен без учета структуры физико-химических диаграмм, так как в зависимости от исходной концентрации получаются фракции различного состава.

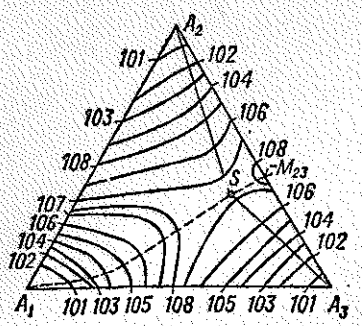
Рассмотрим первоначально трехкомпонентную систему, которая состоит из компонентов $A_1 - A_2 - A_3$. Используя эбулиоскопические методы, определим температуры кипения ряда растворов и построим изотермо-изобары (рис. VI. 34). Анализируя структуру диаграммы, представленной на рис. VI. 34, можно заметить, что на поверхности температур кипения образуются складки, отвечающие линиям наибольших (A_1M_{23}) и наименьших (A_2A_3) температур. Эти складки (их называют также хребтами и лощинами) пересекаются в точке S, образуя тройной азеотроп седловидного типа. С помощью изотермо-изобарической диаграммы легко представить ход процессов простой дистилляции. Размещение дистилляционных линий в концентрационном треугольнике описывает (рис. VI. 35) изменение состава кубовой жидкости при периодической ректификации растворов с помощью аппарата, эквивалентного одной теоретической ступени разделения. Из рис. VI. 35 видно, что в данной системе имеются разделяющие дистилляционные линии, триангулирующие концентрационный треугольник на четыре части, в каждой из которых имеются свои исходные и конечные точки дистилляционных линий.

Поскольку для аппаратов идеального противотока при полном возврате флегмы распределение составов по высоте ректификационной колонны совпадает с одной из дистилляционных линий, то

---

* *Сверчинский В. С., Кузьменко В. В., Павлов С. Ю., Серафимов Л. А.* Промышленность СК, 1974, № 5, с. 6.

** Раздел написан Ю. И. Маленко.



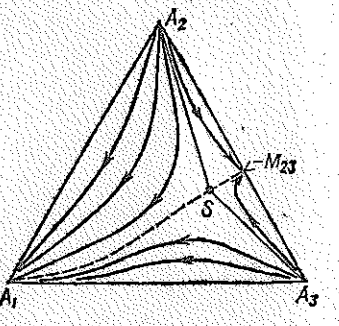


Рис. VI. 34. Изотермо-изобары жидкости в трехкомпонентной системе $A_1 - A_2 - A_3$.
(S — точка состава тройного азеотропа; штрихами показана хребтовая линия).

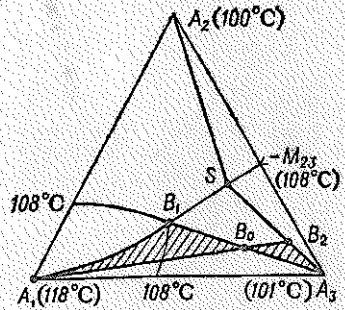
Рис. VI. 35. Дистилляционные линии в системе вода — муравьиная кислота — уксусная кислота (обозначения те же, что и на рис. VI. 34).

при ректификации смеси вода — уксусная кислота — муравьиная кислота состава B_0 (рис. VI. 36) в пределе можно получить в дистилляте муравьиную кислоту, а в кубе раствор состава B_1 (если поддерживать в нижней части колонны температуру 108 °С) или в дистилляте раствор состава B_2, а в кубе уксусную кислоту (если поддерживать в нижней части колонны температуру 118 °С). В зависимости от условий проведения процесса (температура и материальный баланс) можно получить также любые растворы, точки составов которых располагаются в заштрихованной области. Аналогичным образом рассматривается ректификация растворов другого состава.

Диаграммы дистилляционных линий служат для анализа состава и последовательности выделения фракций при идеальной периодической ректификации. Для колонны с бесконечно большой разделяющей способностью, не имеющей задержки, состав дистиллята (первая фракция) в этом случае будет отвечать начальной точке дистилляционных линий. По мере отгона азеотропа и компонента, отвечающего первой фракции, состав кубовой жидкости, согласно правилу рычага, будет смещаться по продолжению прямой, соединяющей точку состава дистиллята с точкой состава исходной жидкости, вплоть до пересечения со стороной концентрационного треугольника или разделяющей периодической ректификации. Таким образом, процесс периодической ректификации описывается серией прямых, начинающихся в одной из особых точек концентрационного треугольника (рис. VI. 37).

Расчет ректификации может быть выполнен путем построения траекторий процесса. Поскольку жидкость, стекающая с первой тарелки, $x^{(1)}$ будет находиться в равновесии с парами, поступающими в дефлегматор, $y^{(0)}$, ее состав можно рассчитать по уравнению

$$x^{l-1} = k^l x^l \qquad \text{(VI. 113)}$$



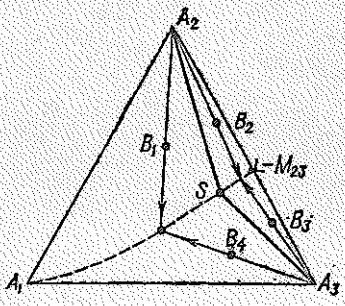


Рис. VI. 36. Определение областей возможных составов продуктов разделения (заштрихованные области) при ректификации смеси состава B_0 (обозначения те же, что и на рис. VI. 34).

Рис. VI. 37. Диаграмма периодической ректификации (обозначения те же, что и на рис. VI. 34).

(где k — коэффициент распределения) как $k^{(1)}x^{(1)} = y^{(0)}$ или найти путем построения ноды равновесия пар — жидкость $y^{(0)}x^{(1)}$.

Материальный баланс потоков на первой тарелке определится уравнением:

$$y^{(1)} = \frac{R}{R+1}x^{(1)} + \frac{x^{(0)}}{R+1} \qquad \text{(VI. 114)}$$

Аналогичное уравнение справедливо для произвольной тарелки:

$$y^{j} = \frac{R}{R+1}x^{(j)} + \frac{x^{(0)}}{R+1} \qquad \text{(VI. 115)}$$

Таким образом для расчета траектории ректификации по значению $x^{(1)}$, используя данные по равновесию жидкость — пар, находим $x^{(2)}$, далее рассчитываем по уравнению (VI. 115) $y^{(2)}$ и т. д.

Геометрический смысл уравнения (VI. 115) заключается в том, что точки, отвечающие составам жидкости и пара, которыми обмениваются смежные тарелки, лежат на одной прямой с точкой, отвечающей составу дистиллята, причем точка $y^{(j)}$ делит отрезок $y^{(0)}x^{(j)}$ в отношении R : 1. Схематически участок траектории для такого процесса (мы будем называть его процессом укрепления) изображен на рис. VI. 38, там же дана геометрическая иллюстрация уравнения (VI. 115).

Аналогичным образом проводится расчет исчерпывания. При этом уравнение материального баланса представляется в виде:

$$x^{(j)} = \frac{W}{W+1}y^{(j)} + \frac{x^{W}}{W+1} \qquad \text{(VI. 116)}$$

где W — число испарения, или кубовое число.

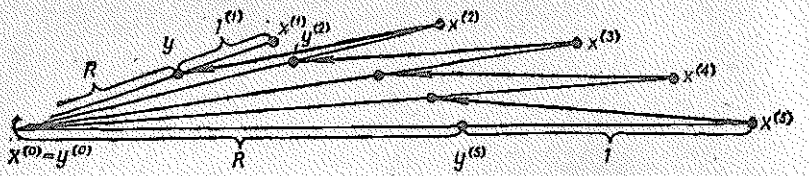


Рис. VI. 38. Построение траектории ректификации для процесса укрепления.

При расчете статических параметров для полной колонны будем считать заданными: $x^{(0)} = y^{(0)} = a\{a_1, a_2\}$ — состав кубового продукта; $x_1^{(0)} = y_1^{(0)} = b\{b_1, b_2\}$ — состав дистиллята; $f = \{f_1, f_2\}$ — состав питания (в жидкой фазе).

Составим уравнения материального баланса:

$$Ff_1 = Db_1 + Pa_1$$

$$\frac{P}{D} = \frac{b_1 - f_1}{f_1 - a_1} \qquad \text{(VI. 117)}$$

$$G = DR + D = PW; \quad \frac{P}{D} = \frac{R+1}{W} \qquad \text{(VI. 118)}$$

где F — масса питающей жидкости; D — масса дистиллята; P — масса продукта, отбираемого из куба.

Из уравнений (VI. 117) и (VI. 118) следует:

$$\frac{R+1}{W} = \frac{b_1 - f_1}{f_1 - a_1} \qquad \text{(VI. 119)}$$

Будем рассматривать полную колонну как комбинацию двух неполных: исчерпывающей колонны эффективностью m (ЧТТ) и укрепляющей колонны эффективностью n (ЧТТ). В точке питания выполняется соотношение

$$L_{\text{верх}} x_i^{(m)} + Ff_i = L_{\text{низ}} x_i^{(n)}$$

но поскольку

$$L_{\text{верх}} = DR$$

$$L_{\text{низ}} = PW + P$$

$$F = D + P$$

то последнее преобразуется к виду

$$x_i^{(m)} = \frac{R+1}{R} \frac{W+1}{W} x_i^{(n)} - \frac{R+1+W}{RW} f_1 \qquad \text{(VI. 120)}$$

Условием стыковки траекторий ректификации будет также равенство состава пара, покидающего n-ю тарелку для исчерпывающей части колонны и поступающего на m-ю тарелку для укрепляющей части, т. е.

$$y^{(n)} = y^{(m)} \qquad \text{(VI. 121)}$$

Обратимся вновь к трехкомпонентной системе бензол (A_1) — 1,2-дихлорэтан (A_2) — гептан (A_3). Пусть кубовая жидкость содержит 5% A_1, 5% A_2, 90% A_3, дистиллят — 35% A_1, 35% A_2, 30% A_3, а питание — 10% A_1, 10% A_2, 80% A_3.

Определим эффективность разделения при кубовом числе 4. Используя изложенный ранее алгоритм, построим траектории ректификации для жидкой и паровой фазы, начинающиеся из точки состава кубовой жидкости a. Такие траектории показаны на рис. VI. 39.

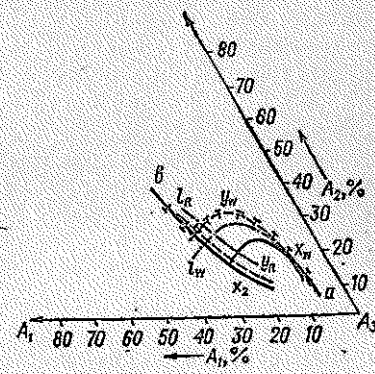


Рис. VI. 39. Диаграмма к расчету колонны азеотропной ректификации.

——— — траектория жидкости (x_R; x_W); ———— — траектория пара (y_R; y_W); — · — · — — линия точек стыковки (l_R; l_W).

Как следует из уравнения (VI. 119), значение флегмового числа определяется в данном случае через значение кубового числа, а также состав питания и целевых продуктов (a_i, b_i, f_i). Поэтому R не выбирается произвольно, а рассчитывается по формуле:

$$R = \frac{b_i - f_i}{f_i - a_i} W - 1 \qquad \text{(VI. 122)}$$

Для $W = 4$ сопряженным значением флегмового числа будет $R = 19$. Построим теперь при $R = 19$ траектории ректификации для жидкой и паровой фазы, проходящие через точку состава дистиллята b (рис. VI. 39). Точка пересечения траекторий пара y_W и y_R отвечает условию (VI. 121) и является необходимым условием стыковки траекторий для укрепляющей и исчерпывающей частей. Однако это условие не является еще достаточным. Чтобы убедиться, что стыковка действительно произошла, необходимо провести дополнительные построения.

Допустим, что какая-то n-я тарелка исчерпывающей части колонны является последней (верхней) и на нее подается питание. Тогда, зная $x_i^{(n)}$, f_i, R, W, по уравнению (VI. 120) легко рассчитать $x_i^{(m)}$, т. е. состав жидкости, стекающей с последней (нижней) тарелки укрепляющей части аппарата. Нанесем эту точку на концентрационный треугольник. Очевидно, что она может и не явиться действительной точкой стыковки и потому может быть названа потенциальной точкой стыковки. Рассчитав такие точки для всех тарелок исчерпывающей части колонны и соединив их, получим линию потенциальной стыковки (см. рис. VI. 39). Точка пересечения последней с траекторией жидкости для укрепляющей части колонны явится реальной или точкой стыковки.

Аналогичным образом, решив уравнение (VI. 120) относительно $x_i^{(n)}$, для каждой из тарелок укрепляющей части аппарата

найдем свои потенциальные точки стыковки и получим линию потенциальной стыковки для укрепляющей части колонны (см. рис. VI. 39). Точка пересечения последней с траекторией жидкости для исчерпывающей части колонны будет третьей реальной точкой стыковки.

Наличие трех указанных выше точек стыковки является необходимым и достаточным условием правильного решения задачи, при условии, что значения n и m для всех трех случаев одинаковы.

Ход траекторий ректификации x, y и линий потенциальной стыковки l для рассматриваемой системы приведен в табл. VI. 17; там же даны коэффициенты распределения компонентов между паром и жидкостью k. Координаты точек стыковки и ЧТТ для укрепляющей и исчерпывающей частей аппарата приведены в табл. VI. 18.

Таблица VI. 17

Пример расчета статических параметров ректификации

Номер тарелки	Жидкая фаза			k_1	k_2	k_3	Паровая фаза			Точки потенциальной стыковки		
	x_1	x_2	x_3				y_1	y_2	y_3	l_1	l_2	l_3
						$W = 4{,}0$						
1	5,0	5,0	90,0	1,738	2,065	—	8,7	10,3	81,0	—	—	—
2	8,0	9,24	82,76	1,538	1,732	—	12,3	16,0	71,7	7,3	8,9	83,8
3	10,8	13,8	75,4	1,432	1,451	—	15,5	20,0	64,5	11,1	15,0	73,9
4	13,4	17,0	69,3	1,350	1,264	—	18,1	21,5	60,4	14,4	19,2	66,4
5	15,5	18,2	66,3	1,315	1,200	—	20,4	21,8	58,8	17,2	20,8	62,0
6	17,3	18,4	64,3	1,300	1,136	—	22,5	20,9	56,6	19,6	21,0	59,4
7	19,0	17,7	63,3	1,280	1,076	—	24,3	19,1	56,6	21,8	20,0	58,2
8	20,5	16,3	63,2	1,310	1,012	—	26,8	16,4	56,8	23,8	18,1	58,1
9	22,4	14,1	63,5	1,322	0,950	—	29,5	13,4	57,1	26,1	15,4	58,5
						$R = 19{,}0$						
1	33,8	29,0	37,2	1,035	—	0,810	35,0	35,0	30,0	28,0	24,4	47,6
2	32,0	19,2	50,6	1,120	—	0,727	33,8	29,5	36,7	25,3	17,0	57,7
3	22,4	11,1	66,5	1,360	—	0,750	30,4	20,0	49,6	19,4	10,8	69,8
4	—	—	—	—	—	—	23,1	12,6	64,3	—	—	—

Таблица VI. 18

Параметры точек стыковки

R	n	m	$x_1^{(n)}$	$x_2^{(n)}$	$x_3^{(n)}$	$x_1^{(m)}$	$x_2^{(m)}$	$x_3^{(m)}$	y_1	y_2	y_3	W
4,0						Стыковки нет						1,0
19,0	8,1	2,5	23,0	13,9	63,1	26,9	15,0	58,1	27,2	16,2	56,6	4,0
29,0	7,1	2,3	25,1	15,9	59,0	27,3	17,7	55,0	27,5	18,5	54,0	6,0
49,0	6,4	2,1	26,0	18,6	55,4	27,9	19,6	52,5	28,1	19,9	52,0	10,0
99,0	6,2	1,9	27,8	19,5	52,5	29,1	20,1	50,8	29,3	20,2	50,5	20,0

В этой таблице приведены также соответствующие величины при других значениях флегмового и кубового чисел. С помощью табл. VI. 18, используя технико-экономические параметры, можно подобрать оптимальные условия разделения.

ЛИТЕРАТУРА

Астарита Дж. Массопередача с химической реакцией. Л., «Химия», 1971. 224 с.

Багатуров С. А. Теория и расчет перегонки и ректификации. М., Гостоптехиздат, 1961. 475 с.

Вейлас С. Химическая кинетика и расчеты промышленных реакторов. М., «Химия», 1967, с. 179—193.

Евстафьев А. Г. Ректификационные установки. М., Машгиз, 1963. 163 с.

Касаткин А. Г. Основные процессы и аппараты химической технологии. М., «Химия», 1973. 750 с.

Кафаров В. В. Основы массопередачи. М., «Высшая школа», 1962. 655 с.

Коган В. Б. Азеотропная и экстрактивная ректификация. Л., «Химия», 1971. 432 с.

Львов С. В. Некоторые вопросы ректификации бинарных и многокомпонентных смесей. М., Изд. АН СССР, 1960. 166 с.

Маленко Ю. И., Молоденко П. Я. Диаграммы трехкомпонентных азеотропных смесей. Л., Изд. ЛГУ, 1971. 86 с.

Математическое обеспечение расчетов многокомпонентной ректификации на ЭВМ. М., ЦНИИТЭхим, 1973. 32 с.

Огородников С. К., Идлис Г. С. Производство изопрена. Л., «Химия», 1973. 296 с.

Олевский В. М., Ручинский В. Р. Ректификация термически нестойких продуктов. М., «Химия», 1972. 200 с.

Перри Д. Г. Справочник инженера-химика. Т. I., Л., «Химия», 1969. 640 с.

Платонов В. М., Берго Б. Г. Разделение многокомпонентных смесей. М., «Химия», 1965. 368 с.

Последние достижения в области жидкостной экстракции. Под ред. *К. Хансона.* М., «Химия», 1974. 448 с.

Рамм В. М. Абсорбция газов. М. Химия. 1966, 767 с.

Сверчинский Б. С. Расчет ректификации многокомпонентных смесей на ЭВМ. М., ЦНИИТЭНефтехим., 1968, 86 с.

Стабников В. Н. Расчет и конструирование контакных устройств ректификационных и абсорбционных аппаратов. Киев, «Техніка», 1970. 208 с.

Циборовский Я. Основы процессов химической технодогии. Л., «Химия», 1967. 720 с.

ПРИЛОЖЕНИЯ

Приложение 1

Коррозионная стойкость некоторых металлов и сплавов в агрессивных средах

Условные обозначения: с. — стоек, о. с. — относительно стоек, нс. — нестоек.

Агрессивная среда	Концентрация, %	Температура, °С	Сталь углеродистая	Х17	Х18Н10Т	Х17Н13М2Т	Кремнистый чугун	Алюминий	Медь	Свинец
Вода										
речная	—	90—100	о. с.*	с.	с.	с.	с.	с.	с.	с.
морская	—	20	о. с.	с.	с.	с.	с.	с.	с.	с.
Ртуть	100	20	с.	с.	с.	с.	с.	нс.	нс.	нс.
Неорганические кислоты										
HNO_3	до 10	20	нс.	с.	с.	с.	с.	с.	нс.	нс.
	до 10	80—100	нс.	с.	с.	с.	с.	нс.	нс.	нс.
	60	20	нс.	с.	с.	с.	с.	с.	нс.	нс.
	60	80—100	нс.	с.	с.	с.	с.	нс.	нс.	нс.
H_2SO_4	10	20	нс.	нс.	с.	с.	с.	с.	с.	с.
	10	80—100	нс.	нс.	нс.	нс.	о. с.	нс.	нс.	с.
	60	20	нс.	о. с.	нс.	нс.	с.	о. с.	нс.	с.
	60	100	нс.	нс.	нс.	нс.	о. с.	нс.	—	с.
	95—100	20	о. с.*	с.	с.	с.	с.	о. с.	—	с.
	95—100	80—100	нс.	нс.	нс.	нс.	с.	о. с.	—	с.
$H_2SO_4 + SO_3$ (олеум)	5	20	о. с.*	о. с.	с.	с.	с.	с.	нс.	с.
HCl	10	20	нс.	нс.	нс.	нс.	с.	нс.	о. с.	о.с.
										нс.
	10	⩾50	нс.	нс.	нс.	нс.	о. с.	нс.	нс.	нс.
	35	20	нс.	нс.	нс.	нс.	с.	нс.	нс.	о. с.
	35	⩾50	нс.	нс.	нс.	нс.	нс.	нс.	нс.	о. с.
Щелочи										
NaOH	20	20	о. с.*	с.	с.	с.	с.	нс.	о. с.	—
KOH	5—30	20	о. с.*	о. с.	о. с.	с.	о. с.	нс.	с.	—
$Ca(OH)_2$	Насыщ. р-р	20	о. с.*	с.	с.	с.	о. с.	нс.	о. с.	—
NH_4OH	30	20	о. с.*	с.	с.	с.	с.	о. с.	о. с.	с.
Растворы солей										
$CaCl_2$	25	20	о. с.*	о. с.	о. с.	о. с.	с.	о. с.	с.	нс.
$Cu(CH_3COO)_2$	Разб. р-р	20	нс.	с.	с.	с.	—	нс.	нс.	—
$CuCl_2$	То же	20	нс.	нс.	нс.	нс.	—	нс.	нс.	—

* Часто применяется.

Продолжение

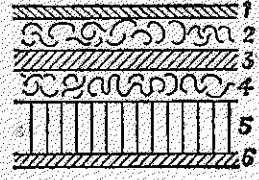
Агрессивная среда	Концентрация, %	Температура, °С	Сталь углеродистая	Х17	Х18Н10Т	Х17Н13М2Т	Кремнистый чугун	Алюминий	Медь	Сплавы
Na_2CO_3	Разб. р-р	20	о. с. *	с.	с.	с.	с.	о. с.	с.	с.
NaCl	10	20	о. с.	с.	с.	с.	с.	с.	с.	—
NaClO	Разб. р-р	20	о. с.	с.	с.	с.	—	нс.	о. с.	с.
$ZnSO_4$	10	20	нс.	с.	с.	с.	с.	о. с.	—	—
Полисульфиды	Разб. р-р	20	о. с. *	о. с.	с.	с.	с.	нс.	нс.	—
Газы										
HF (влажный)	—	20	нс.	нс.	нс.	нс.	о. с.	нс.	о. с.	о. с.
HCl (сухой)	—	20	о. с. *	с.	с.	с.	о. с.	с.	с.	с.
	—	250	о. с. *	с.	с.	с.	о. с.	с.	нс.	с.
Газ контактный (в процессе Лебедева)	—	400—500	о. с. *	с.	с.	с.	—	нс.	о. с.	—
Cl_2 (влажный)	—	20	нс.	нс.	нс.	нс.	о. с.	нс.	нс.	о. с.
Органические соединения										
Глицерин	~100	20	о. с. *	с.	с.	с.	с.	с.	с.	—
Дихлорэтан	~100	20	о. с. *	с.	с.	с.	с.	с.	с.	с.
Диэтиловый эфир	100	20	о. с. *	с.	с.	с.	с.	с.	с.	—
Конденсат спирто-водный	pH≈4,5	95	нс.	с.	с.	с.	—	с.	с.	—
Латекс бутадиен-стирольный	30	60	о. с. *	о. с.	с.	с.	—	нс.	—	—
Нитрил акриловой кислоты	100	20	с.	с.	с.	с.	с.	с.	о. с.	—
Паральдегид	100	20	с.	с.	с.	с.	с.	с.	с.	—
Сероуглерод	100	20	с.	с.	с.	с.	с.	с.	с.	—
Спирт бутиловый	100	20	о. с. *	с.	с.	с.	с.	с.	с.	—
» этиловый	80—98	20	о. с. *	с.	с.	с.	с.	с.	с.	с.
Спирты высшие	—	20	о. с. *	с.	с.	с.	с.	с.	о. с.	—
Углеводороды	—	до 80	о. с. *	с.	с.	с.	с.	с.	с.	—
Уксусная кислота	10	20	нс.	с.	с.	с.	с.	с.	с.	о. с.
	10	80—100	нс.	с.	с.	с.	с.	о. с.	с.	—
	90—100	20	нс.	о. с.	с.	с.	с.	с.	с.	—
	90—100	80—100	нс.	нс.	с.	с.	с.	о. с.	с.	нс.
Уксусный альдегид	~100	20	с.	с.	с.	с.	с.	с.	с.	нс.
Фенол	Разб. р-р	20	о. с. *	о. с.	с.	с.	с.	с.	нс.	нс.
Формалин	40	20	о. с. *	с.	с.	с.	с.	с.	с.	—
Хлорбензол	100	20	о. с. *	с.	с.	с.	—	—	—	—
Хлорекс	100	20	о. с. *	с.	с.	с.	—	—	—	—
Хлористый винилиден	~100	20	о. с. *	с.	с.	с.	с.	с.	с.	—

* Часто применяется.

Приложение 2

Материалы, применяемые для изготовления реакторов в производствах ООС и СК

Процесс	Рабочие условия процесса			Материал реактора
	температура, °С	давление, кгс/см²	среда	
Пиролиз метана на ацетилен (дуговой способ)	1600	1	Газ; восстановительная	Ст. 3 (охлаждение водой)
Термокрекинг метана	1600	0,05	Газ; окислительно-восстановительная	Хромокремнистая сталь, футерованная огнеупором
Разложение этилового спирта на бутадиен	370—400	1	То же	Ст. 3; Ст. 3 алитированная
Дегидрирование бутана в бутилены: реактор	580—610	1	Бутан, контактный газ, катализатор К-5, пылевидный (в псевдоожиженном состоянии)	Ст. 3, облицованная сталью Х18Н10Т, многослойная теплоизоляционная защита:



1 — наружная облицовка из листового дюраля;
2, 4 — стекловолокно;
3 — корпус реактора из ст. 3;
5 — диатомитовый кирпич;
6 — внутренняя облицовка из стали Х18Н10Т

регенератор	До 650	1	Катализатор К-5 пылевидный (в псевдоожиженном состоянии), кокс, воздух, регенерационный газ	То же
Дегидрирование бутиленов в бутадиен	550—600 (в период регенерации до 700)	1	Бутилены, водяной пар, контактный газ, катализатор К-16 (неподвижный)	Старые реакторы — сталь Х18Н10Т. Новые реакторы рекомендуется изготовлять из стали Х18Н10Т с защитой монолитной футеровкой из жаропрочного бетона. Возможно, но менее целесообразно применение незащищенной стали Х17Н13М2Т
Одностадийное дегидрирование бутана в бутадиен	595—630	0,16 при дегидрировании; 1 при регенерации	Бутан, контактный газ, алюмохромовый катализатор (неподвижный)	Ст. Х18Н10Т с защитой монолитной футеровкой из жаропрочного бетона
Синтез изопрена на основе формальдегида и изобутилена:				
конденсация изобутилена с формальдегидом	100—105	16—20	Изобутилен, формальдегид (муравьиная кислота), метиловый спирт, изобутилкарбинол, диметилдиоксан, высококипящие, H_2SO_4, H_2O	Медь М3р; корпус и трубные решетки из ст. 3, плакированной медью М3р при толщине медного слоя не менее 5 мм, трубы из меди М3р
разложение диметилдиоксана	375—410	1	Изопрен, изобутилен, диметилдиоксан, формальдегид, пары фосфорной кислоты, метанол, высококипящие	Ст. Х17Н13М2Т
Дегидрирование изопентана в изоамилены:				
реактор	540—590	1,3—1,5	Изопентан, контактный газ, катализатор К-5 пылевидный (в псевдоожиженном состоянии)	Ст. 3, облицованная сталью Х18Н10Т, и многослойная теплоизоляционная защита
регенератор	620—650	1	Катализатор К-5 пылевидный (в псевдоожиженном состоянии), кокс, воздух, регенерационный газ	То же

Продолжение

Процесс	Рабочие условия процесса			Материал реактора
	температура, °С	давление, кгс/см²	среда	
Дегидрирование изоамиленов в изопрен	560, в период регенерации до 700	—	Изоамилены, водяной пар, контактный газ, катализатор К-16 (неподвижный)	Ст. Х18Н10Т, с защитой монолитной футеровкой из жаропрочного бетона. Возможно, по менее целесообразно применение незащищенной стали Х17Н13М2Т
Синтез винилацетилена димеризацией ацетилена	65—85	2	Углеводороды, HCl , Cu_2Cl_2, NH_4Cl, вода	Ст. 3, футерованная метлахскими плитками в два слоя на диабазовой замазке
Синтез хлоропрена гидрохлорированием винилацетилена	40—50	1,1	Углеводороды, HCl , Cu_2Cl_2, NH_4Cl, ацетальдегид, хлористый винил, вода	Ст. 3, футерованная метлахскими плитками в три слоя на диабазовом цементе; крышка реактора футерована фаолитом А
Алкилирование бензола этиленом	95—100 130—135	1 4	Углеводороды, $AlCl_3$, HCl	Ст. 3, футерованная диабазовыми или керамическими плитками в два ряда на арзамитовой замазке; ст. 3, покрытая кислотоупорной эмалью
Дегидрирование этилбензола в стирол	600—700	1	Газ, углеводороды, водяной пар	Трубчатый реактор — ранее применялась ст. 3, плакированная медномарганцевым сплавом (2% Mn); в новых реакторах — стали 0Х23 и Х18Н10Т. «Адиабатический» реактор — Х18Н10Т; ст. 3, футерованная кислотоупорным кирпичом в два слоя
Хлорирование метана	400	1	Газ, сухой Cl_2, HCl	Ст. 3; ст. 3, защищенная бетоном
Хлорирование этилена	30	1	Жидкость, газообразные этилен и хлор	Ст. 3

Гидратация этилена (сернокислотная)	80	20—35	Концентрированная H_2SO_4, алкилсульфаты	Корпус аппарата — ст. 3, футерованная кислотоупорным кирпичом в два слоя на диабазовой замазке. Тарелки и их детали — серый чугун
Гидролиз алкилсульфатов (в производстве этилового спирта)	100	6	Разбавленная H_2SO_4, алкилсульфаты, этиловый спирт и эфир	Ст. 3, покрытая слоем рольного сваренного в стыках свинца толщиной 5—6 мм с последующей футеровкой свинцовой обкладки кислотоупорным кирпичом в два слоя на диабазовой замазке
Гидратация этилена (прямая)	280	75—80	Газ, этилен, водяной пар, этиловый спирт, H_3PO_4	Литая углеродистая сталь с обкладкой из красной меди
Гидратация ацетилена (жидкофазная)	96—98	1,5	Контактная кислота, содержащая H_2SO_4 (~20%), $Fe_2(SO_4)_3$, $FeSO_4$, $HgSO_4$, вода, уксусная кислота, ртуть, ацетальдегид	Ст. 3, защищенная покрытием из трех слоев резины марки 2566 (на клее 4508), поверх которого в два слоя уложены диабазовые плитки на диабазовой замазке. Вместо резины 2566 рекомендуется также листовой полиизобутилен марки ПСГ, наклеенный в два слоя термопреновым клеем или клеем 88
Синтез уксусной кислоты окислением ацетальдегида	75	4—4,5	Ацетальдегид, уксусная кислота, катализаторный раствор	Сталь Х17Н13М2Т
Синтез формальдегида окислением метилового спирта	650—700	1	Контактный газ, CH_3OH, H_2O, CH_2O, CO_2, CO, O_2, H_2, N_2, побочные органические продукты	Сталь Х18Н10Т
Прямой синтез акрилонитрила (из ацетилена и синильной кислоты)	80	1,3—1,5	Ацетилен, HCN, водный раствор катализатора (pH = 0,5 ÷ 1,5)	Ст. 3, гуммированная и футерованная в два слоя диабазовыми плитками (на кислотоупорной замазке)

Продолжение

Процесс	Рабочие условия процесса: температура, °С	Рабочие условия процесса: давление, кгс/см²	Рабочие условия процесса: среда	Материал реактора
Получение фтористого бора	До 250	—	H_2SO_4 (олеум), B_2O_3, CaF_2, BF_3	Корпус аппарата — из серого чугуна марки С4 18-36, крышка — из чугуна марки С4 15-32. Толщина стенок реактора — не менее 20 мм. Срок службы реактора ~5000 ч
Синтез ди(β-хлорэтил)-формаля	—	—	Этиленхлоргидрин, H_2SO_4, HCl	Ст. 3 эмалированная
Синтез фурана декарбонилированием фурфурола	> 200	1	Фурфурол, H_2, фуран, вода, тетрагидрофуран, сильван	Ст. 1Х17Н2, 0Х21Н5Т, Х18Н10Т
Получение тетрагидрофурана	110—250	100	Фуран, водород, вода, катализатор, тетрагидрофуран	Ст. Х18Н10Т
Полимеризация бутадиена металлическим натрием (жидкофазная и газофазная)	60	6	Бутадиен, металлический натрий	Ст. 3
Эмульсионная полимеризация бутадиена со стиролом (α-метилстиролом, акрилонитрилом)	5—50	До 6	Эмульсия мономеров в воде с другими компонентами полимеризации, pH = 9÷11	Ст. 3 эмалированная; двухслойная сталь: ст. 3 + Х18Н10Т; ст. 3, футерованная листовой сталью Х18Н10Т; мешалка из нержавеющей или хромированной углеродистой стали. Внутренняя поверхность полимеризатора должна быть гладкой, полированной
Получение 1,4-*цис*-бутадиенового и 1,4-*цис*-изопренового каучуков	10—40	До 10	Растворы бутадиена и изопрена в инертном растворителе, каталитический комплекс	Двухслойная сталь: сталь 3 + 0Х13, мешалка из стали 1Х13
Получение полиизобутиленов	—100	1	Изобутилен, этилен и BF_3	Ст. Х18Н10Т

Получение бутилкаучука	—100	2,5—6	Жидкие углеводороды (изобутилен, изопрен), хлористый этил или хлористый метил и $AlCl_3$	Ст. Х18Н10Т
Получение тиоколов	Около 100	1	Ди(β-хлорэтил)формаль, полисульфид натрия. Среда слабощелочная	Двухслойная сталь: ст. 3+Х18Н10Т или сталь Х18Н10Т
Получение силоксановых каучуков:				
гидролиз (гидролизер трубчатого типа)	20—30	1	HCl, H_2O, гидролизат, спирт	Ст. 3 эмалированная. Рекомендуется также ст. 3, футерованная кислотоупорными плитками с подслоем из асбовинила
полимеризация (полимеризатор шнековый)	90—105	1	Силиконовое масло, катализаторная паста $[Al_2(SO_4)_3, H_2SO_4]$	Ст. 3. Рекомендуется ст. Х18Н10Т; при кислотности выше 1% — сталь Х17Н13М3Т или Х23Н23М3Д3, Х23Н28М3Д3
Получение полиуретановых каучуков:				
синтез полиэфира (поликонденсацией адипиновой кислоты с этиленгликолем)	190—200	1	Адипиновая кислота, этиленгликоль	Сталь Х18Н10Т
синтез форполимера взаимодействием с диизоцианатом	—	—	Полиэфир, диизоцианат	Сталь Х18Н10Т
Синтез полифурита:				
полимеризация тетрагидрофурана	20—95	—	Тетрагидрофуран, диацетат, уксусный ангидрид, уксусная кислота, хлорная кислота, вода	Сталь Х18Н10Т
переэтерификация диацетата	60—110	—	Метанол, диацетат полифурита, серная кислота, вода	Стали Х18Н10Т, Х17Н13М3Т при концентрации H_2SO_4 в исходной среде $<1\%$; эмаль при концентрации H_2SO_4 выше 1%

Приложение 3

Физические свойства важнейших продуктов ООС

В приложении даны графики для нахождения вязкости, плотности, давления насыщенных паров, теплот испарения веществ, имеющих наибольшее значение в производствах ООС и СК.

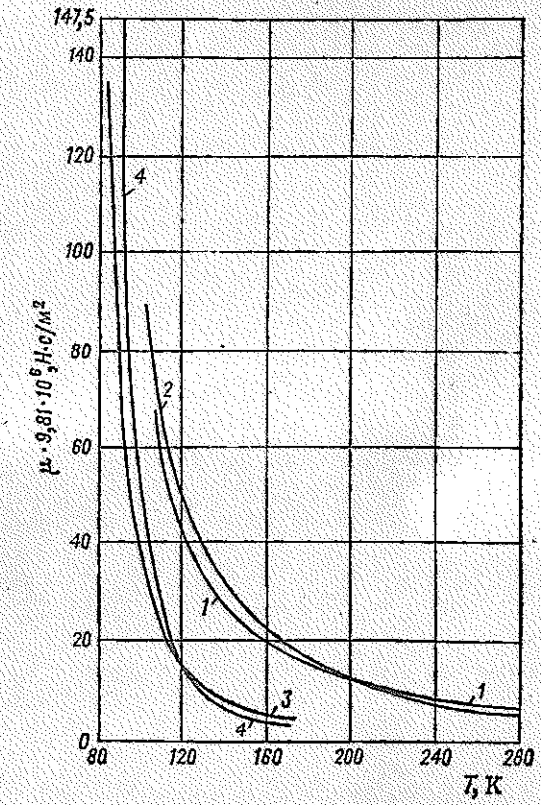


Рис. 1. Зависимость вязкости сжиженных газов от температуры;
1—этилен; *2*—этан; *3*—пропилен; *4*—пропан. Для пропана и пропилена $\mu \cdot 9{,}31 \cdot 10^5$.

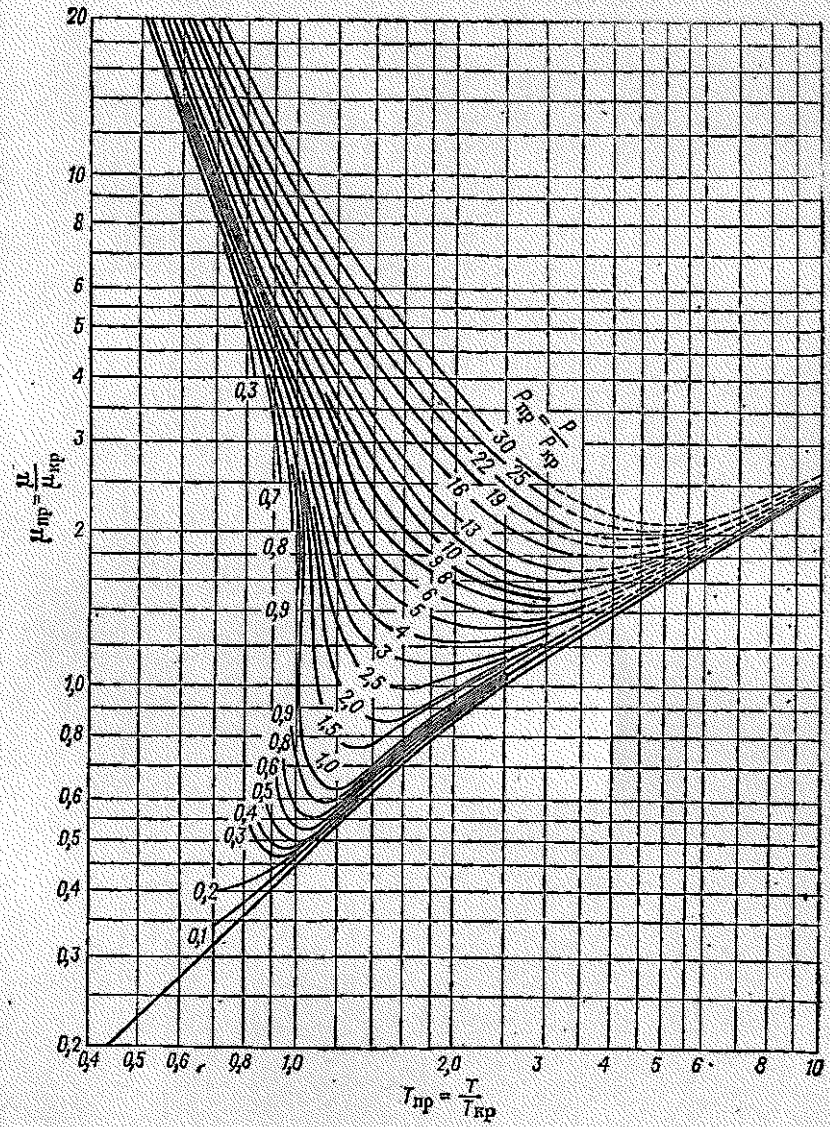


Рис. 2. Кривые для определения вязкости газа.

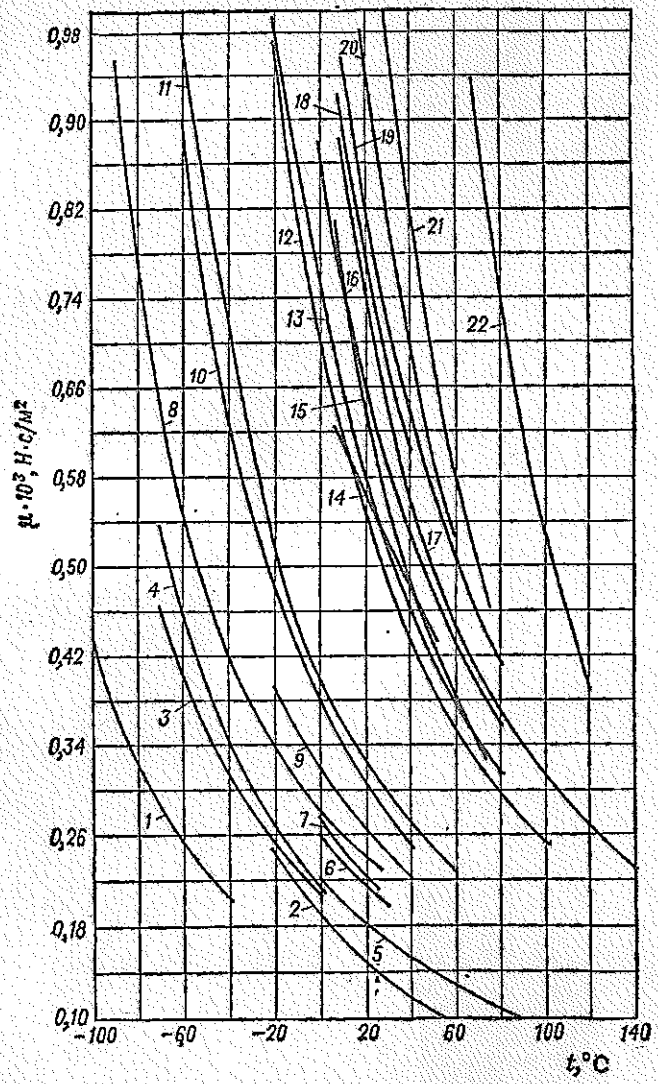


Рис. 3. Зависимость вязкости различных жидкостей от температуры:
1 — пропан; *2* — бутадиен; *3* — бутан; *4* — изобутан; *5* — хлористый метил; *6* — изопрен; *7* — изопентан; *8* — пентан; *9* — хлористый этил; *10* — гексан; *11* — ацетон; *12* — октан; *13* — толуол; *14* — хлоропрен; *15* — бензол; *16* — этилбензол; *17* — стирол; *18* — изопропилбензол; *19* — 1,2-дихлорэтан; *20* — циклогексан; *21* — этиловый спирт; *22* — бутиловый спирт.

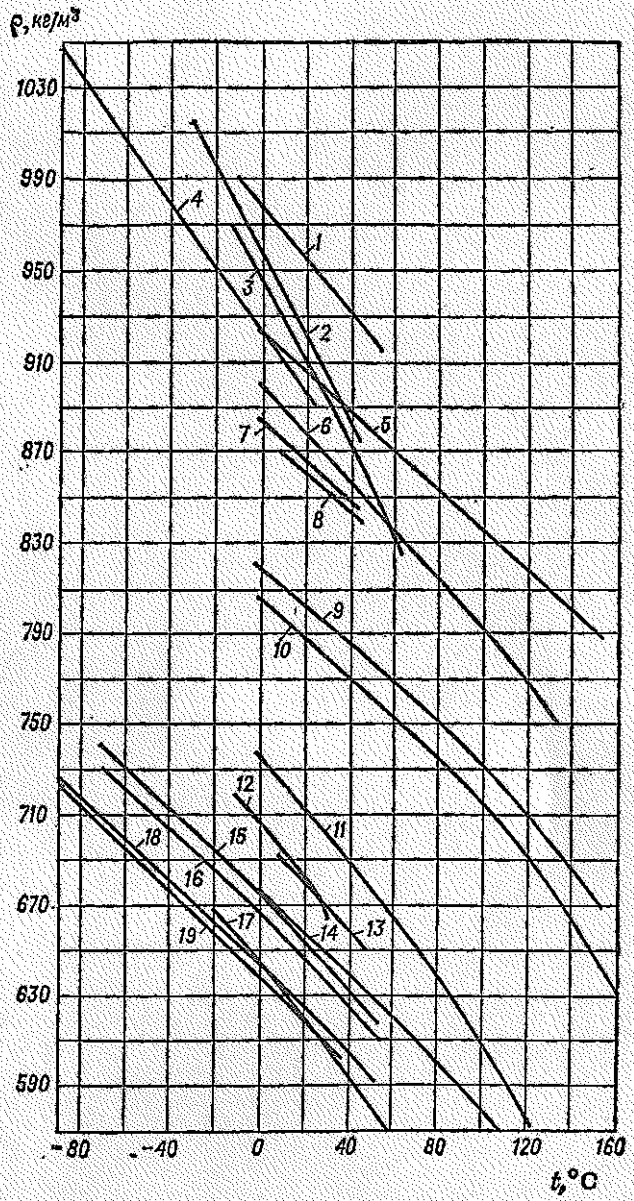


Рис. 4. Зависимость плотности различных жидкостей от температуры:
1—хлоропрен; *2*—хлористый метил; *3*—хлористый винил; *4*—хлористый этил; *5*—стирол; *6*—бензол; *7*—этилбензол; *8*—изопропилбензол; *9*—пропиловый спирт; *10*—этиловый спирт; *11*—диэтиловый эфир; *12*—винилацетилен; *13*—изопрен; *14*—гексан; *15*—*цис*-пентен-2; *16*—*транс*-пентен-2; *17*—бутадиен; *18*—пентан; *19*—изопентан.

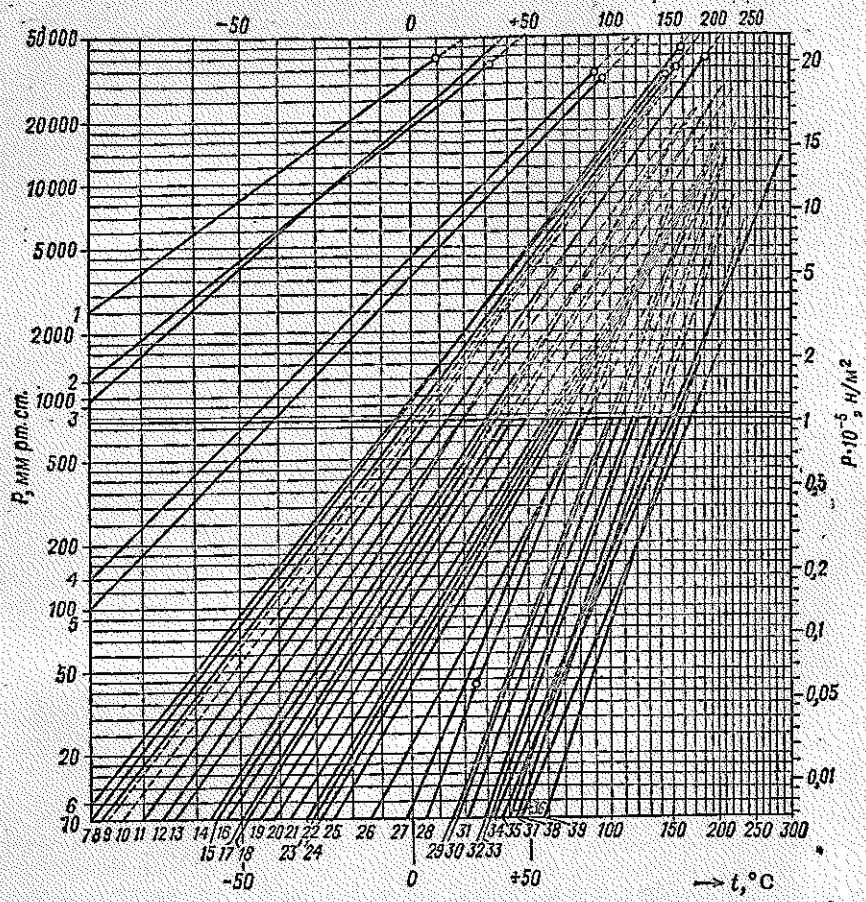


Рис. 5. Зависимость давления насыщенного пара различных жидкостей от температуры;

1 — этилен; *2* — этан; *3* — ацетилен; *4* — пропилен; *5* — пропан; *6* — α-бутилен; *7* — бутадиен; *8* — бутан; *9* — *транс*-β-бутилен; *10* — *цис*-β-бутилен; *11* — винилацетилен; *12* — хлористый этил; *13* — 2-метилбутен-1; *14* — ацетальдегид; *15* — пентен-1; *16* — изопрен; *17* — диэтиловый эфир; *18* — 2-метилбутен-2; *19* — пентадиен-1,3; *20* — 2,2-диметилбутан; *21* — хлоропрен; *22* — 2-метилпентан; *23* — 3-метилпентан; *24* — гексен-1; *25* — гексан; *26* — дивинилацетилен; *27* — этиловый спирт; *28* — *трет*-бутиловый спирт; *29* — *втор*-бутиловый спирт; *30* — *трет*-амиловый спирт; *31* — изобутиловый спирт; *32* — бутиловый спирт; *33* — *акт-втор*-амиловый спирт; *34* — стирол; *35* — изопропилбензол; *36* — изоамиловый спирт; *37* — амиловый спирт; *38* — α-метилстирол; *39* — гексиловый спирт.

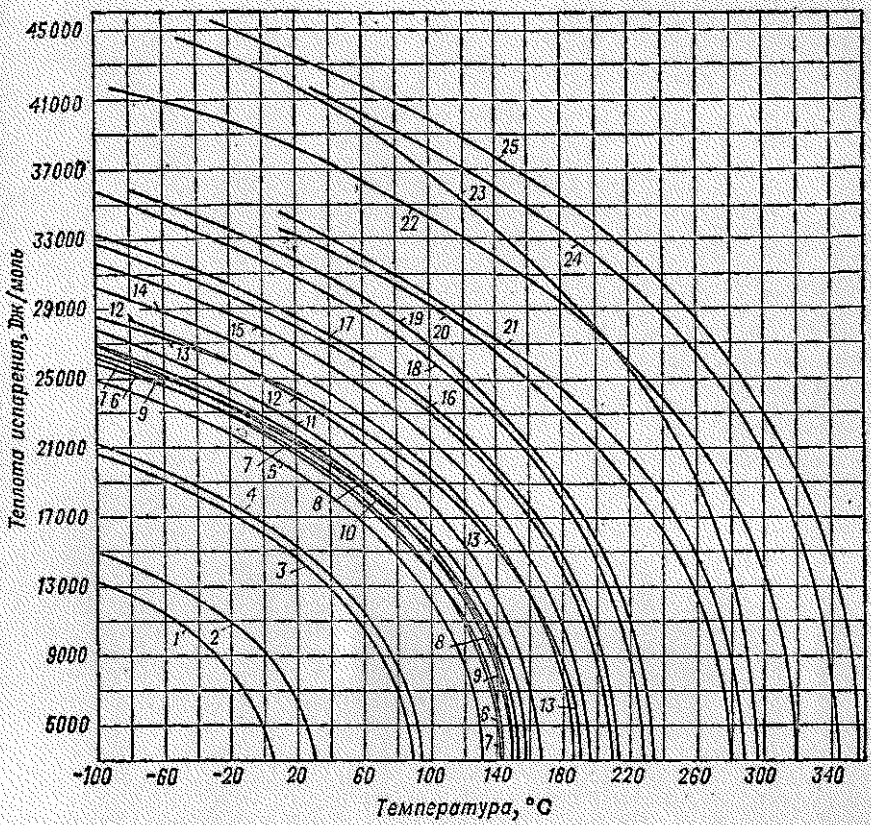


Рис. 6. Зависимость теплоты испарения углеводородов от температуры:
1 — этилен; *2* — этан; *3* — пропилен; *4* — пропан; *5* — изобутан; *6* — изобутилен; *7* — α-бутилен; *8* — бутадиен; *9* — бутан; *10* — *транс*-β-бутилен; *11* — *цис*-β-бутилен; *12* — винилацетилен; *13* — 3-метил-α-бутилен; *14* — изопентан; *15* — пентан; *16* — *транс*-пентадиен-1,3; *17* — *цис*-пентадиен-1,3; *18* — гексен-1; *19* — гексан; *20* — циклогексан; *21* — бензол; *22* — толуол; *23* — октан; *24* — этилбензол; *25* — стирол.

УКАЗАТЕЛЬ

Абсорбент 351—353
Абсорбер 7, 109, 354, 355
Абсорбция 7, 107, 333, 353
Агломерация 268—271
Агрегат Андерсона 255, 256, 260, 263, 265
Адиабатический процесс 70, 160, 161
Адиабатический реактор 77, 86—94, 149
Адиабатический режим 86
Адсорбер 7, 96
Азеотропная ректификация 370, 371, 415
Азеотропные смеси 8, 404, 411
Акрилонитрил
  отгонка 219
  синтез 116, 423
Активный эксперимент 140
Алитирование 24
Алкилатор 113
Алкилбензолы 118
Алкилирование бензола 112
Алкоксисиланы 114, 115
Альдолизатор 123, 124
Алюминий 16, 17, 32
Аммонолиз метана 87
Антикоррозионные покрытия 12
Антиоксиданты 239, 240
Аппарат(ы)
  агломерационный 269—271
  высокого давления 11, 32
  Грум-Гржимайло 95, 96
  для выделения легколетучих веществ 217—236
  для дегидрирования изопентана 104
  идеального противотока 411
  многосекционный 172
  нагревательно-реакционный 285—332
  ректификационный 357—417
  с корпусом из огнеупорного кирпича 81, 82
  с непрерывным контактом 375
  со ступенчатым контактом 375
Аппаратура
  взрывоопасная 16
  для концентрирования латексов 272—276
  для обработки каучука 265—268
  для отгонки мономеров 218—236
  полимеризационных процессов 195—217
Асбовинил 23, 31

Бакелитовый лак 219
Барабан вымораживающий 268—271, 343
Барботажно-струйный режим 180
Барботажный режим 180
Безводная дегазация 235, 236
Бензол, алкилирование 112
Бинарные системы 404
Бронза 15, 16
Бутадиен
  отгонка 218, 219
  получение 78, 79
  фазовое равновесие 338
Бутадиен-нитрильные каучуки 219—223
Бутадиеновый каучук 239, 240
Бутадиен-стирольные каучуки 27, 196—201, 219—223
Бутилкаучук
  для гуммирования 29
  получение 196, 213—216
  сушка 263—265
Быстрые реакции 355

Вакуум-аппарат колонный 272, 274
Вакуум-фильтр 249, 250
Вальцы рафинировочные 267, 268
Виброконвейер 256, 260
Виброподъемник 260, 261
Вибросито 248, 249
Винипласт 20, 21, 31
Вихревое напыление 31
Внутренний теплообмен 81, 84
Вода
  артезианская 281
  нулевая (захоложенная) 281
  промышленная 281
Вода — уксусная кислота — муравьиная кислота
  дистилляционные линии 412
  изотермо-изобарическая диаграмма 411, 412
  ректификация 412
Водная дегазация 224—234
Водяной пар 278
Волокниты 23
Время контакта 74—75, 101
Время пребывания
  в каскаде реакторов 190
  в реакторе 128, 129
Вульф-процесс 91
Выделение каучука 240—247, 249—262
Вымораживание 240, 243, 268—271
Высокодисперсный катализатор 100, 101
Высокотемпературные теплоносители 278—280
Высота ректификационной колонны 389—398
Вязкость
  газов 427
  жидкостей 428
  сжиженных газов 426

Газовая коррозия 11, 13
Газопламенное напыление 30, 31
Газораспределительные устройства 77
Газофазная реакция 75
Газы сжиженные 426
Гетерогенные реакции (процессы) 68, 69, 107, 150
Гидравлический расчет змеевика 323—332
Гидрататор 113
Гидратация
  ацетилена 93, 106, 277, 423
  олефинов 88
  этилена 89, 106, 278, 285, 423
  эфиров 88

Гидрирование
альдоля 11
бутиндиола 11
3,4-дихлорнитробензола 135—140
-уксусного альдегида 92, 277
Гидрогалогенирование 80
Гидролиз
алкилсульфатов 423
дихлорэтана 123
Гидрохлорирование
ацетилена 106, 281
винилацетилена 106, 277, 422
этилена 106
Гиперфлоу см. Транспорт катализатора в плотном слое
Гиперформинг 99
Глицерин 279
Глухая тарелка 111
Гомогенизация полиизобутилена 265, 266, 268
Гомогенное покрытие 24
Гомогенные реакции 63—70
Горелка
беспламенная (панельная) 288—290, 312—332
чашеобразная 289, 290
Горение
беспламенное 311
пламенное 311
расчет 295—298
Гранулированный катализатор 95
График
Адельсон 308—310
Джиллиленда 381
Графит 18, 19, 32
Графитолиты 19
Графитопласты 19
Графический расчет
времени контакта 168
числа реакторов 190
Графоаналитический метод 164—167
Гуммирование 26—30

Давление
в процессе 10, 11, 73
насыщенного пара 430
Дегазатор
двухвалковый 235
двухступенчатый 229, 230
для бутилкаучука 226, 227
для жидких каучуков 237
для СКИ-3 224
пленочный 234
совмещенный 230, 231
с циркуляцией 225, 226
тарельчатый 230, 231
шнековый 235, 236
Дегазация
безводная 235, 236
водная 224—234
двухступенчатая 225
жидких каучуков 234, 236, 237
латекса 217—223
полиизобутилена 265, 266, 268
расчет 222, 223
Дегидратация
α-оксиизомасляной кислоты 145—147
спиртов 80, 81, 88
этилового спирта 166, 167
Дегидрирование
алкилбензолов 87, 88
бутана 69, 103, 277, 420, 421
бутан-бутиленовых смесей 91
бутиленов 88, 89, 277, 285, 421
изоамиленов 422
изобутана 285
изопентана 104, 105, 421
изопропилбензола 88, 162, 163
парафиновых углеводородов 74
спиртов 80
циклогексана 74
этилбензола 81, 82, 88, 277, 285, 422
Дегидрохлорирование 190
Дезинтегратор 249, 251
Дефлегматор 361, 362
Диаграмма
азеотропной ректификации 415
дистилляционных линий 412
изотермического процесса 160
изотермо-изобарическая 411, 412
Кремсера — Брауна 344, 345, 349, 352
материального баланса 47—67, 55, 60
периодической ректификации 413
теплового баланса 47—67
трехкомпонентной смеси 411, 412
число тарелок — концентрация 411—417
Диаметр колонны 410
Дикумилметан 279
Димеризация ацетилена 106, 110, 422
Диметилдиоксан 123, 124
Диметилформамид 356
Динамическое программирование 191—193
Дисковый агломерационный агрегат 271
Диспергирование сажи 239
Дисперсионный контактор 121, 122
Дитолилметан 279
Дифенил 279, 281
Дифенилбензол 279
Дифенильная смесь 279
Диффузионная модель реактора 134, 135, 148
Диффузия 333, 353, 354
Древесина 18
Дробилка молотковая 249, 251
Дросселирование 260

Жидкие каучуки 234, 236, 237
Жидкофазное окисление 117, 118

Закон
Гесса 296
Рауля 329, 403, 404
Стефана — Больцмана 301
Защитные пленки 13
Защитные покрытия 24—32
Змеевик печи, расчет 323—332

Идеальный реактор 131—133
Избирательность процесса см. Селективность процесса
Изобарный потенциал смешения 399
Изобутилен, полимеризация 213—216
Изопрен, полимеризация 208—212
Изопреновый каучук
для гуммирования 27
наполнение 239, 240
получение 208—212
Изотермический процесс 70, 160
Изотермо-изобарическая диаграмма 411, 412
Изотермо-изобары 412
Изотермы 166
Индекс противоточности 316
Интенсивность массопередачи 75
Ионные теплоносители 280
Истирание катализатора 103

Каскад
полимеризаторов 196—201
реакторов полного смешения 129—131, 184—190
Катализатор
высота слоя 87
диаметр зерна 76
для гидрирования 100
для крекинга 100
истирание 103
пылевидный 95, 100, 101
размер гранул 76
расчет количества 74
сопротивление слоя 76
теплопроводность слоя 76
характеристика 75

Каталитические реакции 150, 152
Каталитическое дегидрирование 98
Каталитическое окисление 85
Каучук(и)
получение ленты 244—249
стереорегулярные 201—213
хлоропреновый 27
эмульсионный 265
этиленпропиленовый 239, 240
Керамика 19, 20
Кинетические уравнения 150—152
Кипятильник выносной 351, 352
Ключевые компоненты 345, 346, 348, 352, 369, 385—387
Коагулюм 218, 219
Коагуляция 240—244
Кожухотрубные реакторы 78, 83—85
Колонна
адсорбционно-отпарная 351—353
для ректификации многокомпонентных смесей 377—411
исчерпывающая 363
конденсационно-отпарная 333—338
насадочная 334, 374
неполная ректификационная 363
нефтеперегонная 365, 366
окисления 110
определение равновесной кривой 386, 387
отгонная 219, 220
противоточная 220—222
разрезная 368, 369
расчет концентрации ключевого компонента 386, 387
ректификационная 18, 34, 357—417
с насадкой 219, 220
укрепляющая 363
экстрактивной ректификации 398—411
эмульгационная 358, 359
Колонный полимеризатор 207
Комплектная линия 262
Компримирование газа 347
Конвекционная камера 314—322, 328—332
Конвекционные трубы 285, 286, 288, 292, 314—318, 329
Конденсатор прямоточный 340
Конденсация 277, 334—351
Константа
Генри 355
Тафта 405
Контактная печь 90
Контактный аппарат 87
расчет 163
трубчатый 153, 154
Контактор дисперсионный 121, 122
Концентратор
латекса 272—276
турбулентно-пленочный 274, 275
Концентрирование 272—276
пропиленовой фракции 362
расчет 275, 276
этиленовой фракции 362
Коррозионная стойкость 418, 419
Коррозия 11, 13, 34
Коэффициент(ы)
активности компонентов 399, 403, 406—408
диффузии газа 101
относительной летучести 406, 409
разделения смеси 406
распределения компонентов 416
теплоотдачи 317, 319, 321
теплопередачи 274
формы материалов 163
Крекинг 100
мазута 52, 53
нефти 280
Кремнийорганические жидкости 280
Кривые
начала псевдоожижения 163
начала уноса 168
равновесия смесей 401, 402, 406—410
Критериальные уравнения 173
Критерий
Архимеда 167, 174, 180
Вебера 180
Дамкелера 186
Нуссельта 275, 329, 330
Прандтля 330
Рейнольдса 167, 174, 180, 329, 332
Стьюдента 146
Фишера 144
Критическая концентрация 355
Крошкообразователь 230—233

Ламинарный режим 170, 174
Латексы
высококонцентрированные 263, 272—276
отгонка мономеров 218—223
Латунь 15
Легкий компонент 373
Лента каучука, получение 244—249
Лентоотливочная машина 244—246
Ленточная мешалка 205, 206
Летучесть 336—338

Мазут, комплексная переработка 53—59
Масла, введение в каучуки 236—240
Массообмен 75, 333—417
Мастикатор 265, 266, 268
Математическая модель процесса 126, 128, 134, 135, 147, 148
Материальный баланс 45—67, 136, 339—341
горения 297, 298
колонны 223, 389—392, 414
конденсации 235—238
многокомпонентной ректификации 377, 378
непрерывных процессов 46—67
полимеризатора 211, 212
потоков на тарелке 413
процессов с рециркуляцией 48—52
реакторов 63, 65
экстрактивной ректификации 393
Материалы
для аппаратуры 10—44, 106
для оборудования 32—34
для реакторов 69, 420—425
Машина
лентоотливочная 244—246
месительная 265, 266, 269
Медь 16, 17, 32
Мельницы пароструйные 239, 240
Металлопласт 31
Метан-водородная фракция 347, 351
Метан-этиленовая смесь, разделение 367
α-Метилстирол, отгонка 219, 222
Метод
Андервуда 376, 379, 381, 383
Бахшияна 312
Белоконя 300—303, 312
Борескова 159—162
графоаналитический 164—167
Джиллиленда 397
единичного реактора 154—158
Кафарова — Гордиевского 401
ключевых компонентов 376
Когана 406, 407
Левина 169
Львова 376
Мак-Кеба — Тиле 374
Мак-Маллина 184, 185
Малкова, Кравец и Арона 376
Михайловского 376, 377
Нагиева 50, 159
Платонова 369
Поляка 313, 314
потарелочный 388—398
регрессионного анализа 141, 142
Тиле — Геддеса 376, 389—397
факторного эксперимента 142—147
Фальковского 148—154
Фенске — Джиллиленда 376, 381, 382
Хенгстебека 376, 378, 382, 388, 389
Шабалина — Крылова 186—189

Механический транспорт катализатора 98, 99
Мешалки 108, 201—208
Минимальное орошение 376
Минимальное флегмовое число 379
Многокомпонентная ректификация 375
Многокомпонентные системы, разделение 333—417
Моделирование химических процессов 69
Модель реактора с байпасированием 135—140
Модуль редукции 187—189
Молекулярная перегонка 360
Молотковая дробилка 249, 251
Монель-металл 16

Надкаталитическая зона в реакторе 89
Наирит 27, 29, 30
Наполнение каучуков 236—240
Насадка пакетная 221
Насадочная колонна 334, 374
Неидеальность бинарных систем 401
Неметаллические материалы 18—23
Неопрен, выделение 240, 243
Неполные ректификационные колонны 363
Непредельные углеводороды 8
Никель 16
Нитрит-нитратные сплавы 280
Номограмма коэффициентов теплоотдачи 317, 319, 321

Обезвоживание
каучуков 263—265
спирта 371
этиленхлоргидрина 371
Обогрев электрический 280
Обработка каучука 265—263
Обратный осмос 333
Объемная скорость 91
Окисление 89
алкилбензолов 118
изопропилбензола 110, 113, 179, 371
метилового спирта 87, 423
углеводородов 105, 115
уксусного альдегида 105, 110, 112, 423
этилена 86, 100, 281
Окраска оборудования 43
Оптимальная температура процесса 71, 72
Оптимальное время контакта 74
Оптимальное давление процесса 73
Оптимальный расчет реакторов 190—193
Оптимизация
характеристик катализаторов 76
химических производств 69
Освещение производственных помещений 9
Осушка бензола 371
Отвод тепла 367
Отгонка
летучих веществ 218—236
α-метилстирола 219, 222
мономера 224—236
растворителя 224—236
стирола 219, 222
Относительная летучесть
дистиллята 380
ключевых компонентов 382, 383
компонентов смеси 400, 401, 406
Очистка высших спиртов 366

Пакетная насадка 221
Параметры процессов 70—76
Паропроводы высокого давления 14
Пароструйные мельницы 239, 240
Пассивный эксперимент 140
Пенные аппараты 285
Пеногасители 222
Перегонка
гидроперекиси изопропилбензола 10
с водяным паром 223
Переходный режим 170, 174
Переэтерификация диацетата 425
Периодическая ректификация 412, 413
Печное масло, ректификация 363
Печь
Вульфа 91
радиантная 286, 288
с беспламенными горелками 312—332
с перегревом катализатора 90
с факельным сжиганием 300—312
Пиролиз 10, 94, 98
бензина 290, 291
метана 10, 420
углеводородов 91, 285, 286, 288
Плакирование 24, 34
Пластмассы 20—23
Плотность жидкостей 429
Пневматический транспорт катализатора 98, 99
Поверхность теплообмена 84, 85
Подвод тепла 367
Пожаробезопасность процессов 8
Покрытия
бакелитовые 32
металлические 24, 25
неметаллические 25—32
эмалевые 25
Полигликоли 222
Полиизобутилен
гомогенизация 265, 266, 268
дегазация 225, 265, 266, 268
для гуммирования 27, 28
получение 216
Полиизопрен 225
Поликонденсация 68
Полимеризатор
для высоковязких растворов 208
для полимеризации в растворе 202
для эмульсионной полимеризации 198
с вертикальным испарителем 199
скребково-дисковый 206, 207
червячный 215, 216
Полимеризация
бутадиена 195—197, 424
в массе 216, 217
в растворе 195, 196, 201—216
изобутилена 10, 213—216
классификация процессов 68
тетрагидрофурана 425
условия 68
циклосилоксанов 216, 217
эмульсионная 195—201, 217—223
Полипропилен 21, 22, 31
Полиэтилен 21, 22, 31
Получение
алкилбензолов 106
бутадиена 89, 90
1,4-*цис*-бутадиенового каучука 424
бутилкаучука 196, 213—216, 425
винилацетилена 106
винилхлорида 105
гидроперекисей алкилбензолов 106
дихлорэтана 106
изопрена 92
1,4-*цис*-изопренового каучука 424
α-метилстирола 88
окиси этилена 85
полиизобутилена 216, 424
силоксановых каучуков 425
синильной кислоты 87
сложных эфиров 356
стирола 83
тетрагидрофурана 424
тиоколов 425
уксусного альдегида 106, 113
уксусной кислоты 106
уретановых каучуков 425
фтористого бора 424
хлоропрена 106
хлоропренового каучука 199
этилбензола 113
этилена 285
этилового спирта 89, 106
Полярность разделяющих агентов 405

Построение рабочей линии 166
Потарелочный метод расчета ректификации 375, 376
Принцип Ле-Шателье 73
Производительность катализатора 75, 107
Промывка каучука 244
Противоточная дегазация 220—223
Противоточный реактор 96
Процессы
в системе газ — жидкость 106
многостадийные 45
реакционно-абсорбционные 354, 355
реакционно-массообменные 353—356
реакционно-ректификационные 356
с рециркуляцией 45
теплообмена 277
экзотермические 71, 72, 80, 86, 88
экстракционно-реакционные 356
эндотермические 72, 80, 86, 88, 90
Прямоточный реактор 96
Пылевидный катализатор 95, 100, 101

Рабочая сила колонны 388, 410
Равновесие смесей 373
Равновесная конверсия 71
Равновесная кривая колонны 386
Равновесный выход 71
Радиантная камера 300, 325—328
Радиантная секция 336—312
Радиантные трубы 285, 286, 291, 292, 326
Разделение
многокомпонентных смесей 369
спирто-водных смесей 374
углеводородов 122, 371
Разделяющий агент 370—372, 398—405, 403—405
Разложение
диметилдиоксана 91, 92, 421
этилового спирта 95, 420
Разрезные колонны 369
Распределительные тарелки 96
Расход топлива 298
Расчет
высоты колонны 377
змеевика печи 323—332
исчерпывающей части колонны 396
колонны азеотропной ректификации 415
концентрации ключевого компонента 386, 387
многокомпонентной ректификации 375
полимеризатора 199—201, 210—213
реакторов 126—194
ректификационных процессов с помощью диаграмм 411—417
ректификационных установок 374—417
состава продуктов ректификации 396
статических параметров ректификации 416
трубчатого аппарата 166
укрепляющей части колонны 395
числа реакторов 190
числа тарелок 381—383
экстрактивной ректификации 411
Рафинировочные вальцы 267, 268
Реактор(ы)
адиабатический 77, 86—94, 149
барботажного типа 65, 112—114, 176—181
газлифтный 119
гидратации
ацетилена 93
этилена 89
гидрирования уксусного альдегида 92
гидролиза диорганодихлорсиланов 121, 122
дегидрирования
алкилбензолов 87
бутана 33
бутиленов 88
этилбензола 82
для газофазных процессов 77
для гомогенных газовых реакций 124
для процессов
в жидкой фазе 119—124
в системе газ — жидкость 106—119
Реактор(ы)
в системе газ — жидкость — твердое тело 125, 176—184
в системе газ — твердый катализатор 147—167
в системе жидкость — жидкость 124, 125
экзотермических 83, 85
эндотермических 83—85
для реакции и регенерации 84
для реакций в эмульсиях 119—124
жидкофазного окисления 117, 118
идеального вытеснения 122—124
идеальный 131—133
классификация 69, 70
кожухотрубные 78, 118, 119
колонного типа 109—112
насадочные 110
непрерывного действия 70
одноступенчатый 181
окислительного аммонолиза метана 87
пенного типа 114—116
периодического действия 70, 109
пиролиза углеводородов 91
пленочного типа 114
полимеризации, материальный баланс 63
полного вытеснения 70
полного смешения 70
полочный 134
производства ООС и СК 7, 68—194
противоточный 96
проточного типа 122—124
прямоточный 96
разложения диметилдиоксана 91, 92
реальные 133—140
с внутренними охлаждающими стенками 214
с движущимся катализатором 94—106, 167—176
системы Термофор 95—97
с катализатором, взвешенным в жидкости 125
с псевдоожиженным слоем катализатора 95, 99—102, 167—176
с механическим распыливанием жидкости 109
с мешалками 108, 109, 120—122
с неподвижным слоем катализатора 78—86
с предварительным перегревом 87, 90, 91
с теплообменной поверхностью 149, 150
с теплообменом
при контакте с катализатором 93, 94
при контакте с теплоносителем 86
через стенку 86, 93
тарельчатый 110, 111
типа эрлифта 116—119, 181—184
трубчатые 78
экономичность 93
Реакции
бимолекулярные 150—152
в жидкой фазе 119—124
второго порядка 188
нулевого порядка 150—152
первого порядка 150—152, 187
третьего порядка 189
Реакционно-абсорбционные процессы 354, 355
Реакционно-массообменные процессы 353—356
Реакционно-ректификационные процессы 356
Реакционные аппараты 77
Регенератор 106
Регенерация 84, 91
Регулятор перемещения катализатора 96
Ректификационная колонна
инжекционная см. трубчатая
с насадкой 361, 362
тарельчатая 358, 359
трубчатая 359, 360
Ректификационные аппараты 357—360
Ректификационные установки 351—377
Ректификация 353, 356—417
азеотропная 333, 357, 370, 371, 415

Ректификация
многокомпонентных смесей 374—417, 389, 397
периодическая 412, 413
печного масла 363
расчет 397, 412, 413
стирола 34
углеводородов 357
экстрактивная 333, 370—372, 393—411
Реторта 78
Ретортные печи 78, 79
Рециркуляция 335
Рифайнер-вальцы см. Рафинировочные вальцы

Сажа, введение в каучуки 236—240
Свинец 17
Секционированные реакторы 91—94
Селективность
процесса 8, 74, 102
разделяющего агента 400, 405
Серебро 17
Силицирование 24
Силоксановое масло, полимеризация 216, 217, 222
Синтез
алкоксисиланов 114, 115
акрилонитрила 116, 423
аммиака 75, 100
винилацетилена 422
ди(β-хлорэтил)формаля 424
изопрена 421
полифурита 425
уксусной кислоты 423
формальдегида 423
фурана 424
хлоропрена 422
хлорсиланов 106
Системы транспорта катализатора 99
Ситаллы 20
Скорость
гомогенных процессов 70
образования гидроперекиси изопропилбензола 178, 179
перемещения катализатора 96
реакции 71, 72, 102
Скребково-дисковый полимеризатор 206, 207
Скребковое устройство 202, 203, 205, 206
Смеситель кольцевой 240, 241
Содержание компонента
в дистилляте 378
в кубовой жидкости 378
Солевая ректификация 373, 374
Сорбция 353
Состав
газа 324
дистиллята 380
жидкости в колонне 385
жидкости и пара на тарелках 389, 390
компонентов на тарелках 388
пара в колонне 385
продуктов разделения 413
реакционной смеси 75
Специальная аппаратура 195—276
Способ Лебедева 90
Срок службы катализатора 94
Сталь 13, 14, 32
Статистические модели 140—147
Статические параметры ректификации 416
Стекло 20
Стекловолокниты 23
Степень
извлечения 342, 345, 348, 349
использования поверхности катализатора 100, 101
отпарки 344
Стереорегулярные каучуки 263—265
Стереоспецифическая полимеризация 208
Стирол, отгонка 219, 222
Сушилка
конвейерная 249—252
Сушилка
ленточная 263
туннельная 263—265
Сушка каучука 246, 247, 249—265, 263—265
Схемы
с обратимым смешением потоков 369
теплообмена 316

Тантал 18
Тарельчатая колонна 334, 374
Текстолиты 23
Температура
кипения смесей 404
на тарелке 385, 391, 394
процесса 70—73
Тепловая изоляция 34—43
Тепловой баланс 45—68, 161, 307—310
горения 296—298
диаграмма 66
непрерывных процессов 46—68
печи 298—332, 325
полимеризатора 210, 212
процесса с рециркуляцией 48—68
реактора 133, 136
уравнение 166
Тепловой насос 363
Тепловой режим реакций 70
Теплоемкость газов 307
Теплоизоляционные конструкции 37, 38
Теплоизоляционные материалы 35—38
Теплонапряженность 328, 329
Теплоносители 277—281
Теплообмен 70, 85
в адиабатических реакторах 86
внутренний 81, 84
в реакторах 77
Теплообменная поверхность 316
Теплообменник 78, 282—285
внутренний (встроенный) 111
воздушный 282, 284
выносной 272, 274
змеевиковый 282, 283
кожухотрубный 111, 282, 283
пластинчатый 272, 274, 282, 283
поверхностный 282—284
регенеративный 282
трубчатый 331
циркуляционный 111
Теплообменные аппараты 282—332
Теплопроводность псевдоожиженного слоя 101
Теплота
испарения углеводородов 431
сгорания 296—298
Термический крекинг 94
мазута 294
метана 420
Термореактивные полимеры 22, 23
Термохромирование 24
Терфенильные смеси 279
Тетраизопропилдифенилметан 279
Техника безопасности 8, 9
Типы мешалок 201, 208
Титан 17, 18
Толстостенные аппараты 89
Топочные газы 278
Точка
кипения 394
питания 386
росы 342, 349, 393
стыковки 415, 416
Траектория растворения 414, 415
Транспорт катализатора 98, 99
Транспортер реечный 246
Трубные реакторы 78—84
Трубчато-решетчатые тарелки 111, 112
Трубчатые печи 282, 285—332
расчет 295—332
теплонапряженность 290, 293—295
теплопроизводительность 290
Трубчатые реакторы 78, 85

Трубы
конвекционные 285, 286, 288, 292, 314—322, 329
радиантные 285, 286, 291, 292, 326
Турбулентный режим 170, 174

Уголь 18
Унос катализатора 103
Уравнение
Адельсона 305
Азизяна и Смирнова 160, 181
Акопяна и Плановского 171
Борескова и Слинько 76
Ван-дер-Ваальса 336
Джемса 405
Кипермана 72, 73
Когана 401, 402
Мак-Маллина 185, 186
материального баланса 377, 384
полимеризации 209, 210
Рауля — Дальтона 335
Тихомирова 270
Фурье 270
Херингтона 405
Хчеяна 180
Усреднитель 240, 242
Установка(и)
азеотропной ректификации 370, 371
дегидрирования бутана 103, 104
многоколонная 364—366
с движущимся гранулированным катализатором 97
с псевдоожиженным катализатором 102
экстрактивной ректификации 370, 372

Фазовое равновесие 335, 336, 339, 342, 348
Фазовое состояние 69
Фактор формы экрана 305, 306
Фаолиты 23
Флегмовое число 379, 380, 382, 383, 391, 409, 410, 415
Формула
Андервуда 379
Геббеля и Ферстера 185, 186
Ерковой и Смирнова 169
Мак-Маллина 184, 185
Мак-Маллина и Плановского 185
Фенске 381
Форсунка-распылитель 96
Фреоны 281
Фторопласты 22
Функция Льюиса (фугитивность) 336
Футеровка 25, 26

Хемосорбция 354—355
Хемоэкстрактор 356
Хладоагенты 277—281
Хлорирование
бензола 50—52
метана 422
этилена 108, 116, 422
Хлоропреновый каучук 199

Червячный вал 259, 260
Червячный полимеризатор 215, 216
Червячный пресс 253—255, 263
Число ступеней 378
Число тарелок 381, 382, 388, 391—394, 406—410
Чугун 12, 14, 15

Экзотермический процесс (реакция) 71, 72, 80, 86, 88
Экономичность реакторов 93
Электрический обогрев 280
Экспандер 255, 259
Экспеллер 255, 257, 258
Экстрактивная ректификация 8, 370—372, 393—411
Экстракционно-ректификационные процессы 356
Экстракция 333, 353
Эмалирование 25, 34
Эмалированные аппараты 219
Эмульсионная полимеризация 195—201, 217—223
Эмульсия масла, аппарат для получения 236, 238
Эндотермические процессы (реакции) 72, 80, 86, 88, 90
Энергозатраты на дегазацию 221
Энтальпия реакции 136, 165
Эрлифт 116, 118
Этилбензол
дегидрирование 81, 82, 88, 277, 285, 422
получение 113
Этилен, получение 285
Этиленпропиленовый каучук, наполнение 239, 240
Эффект дросселирования 260
Эффективность
аппарата 130
разделения трехкомпонентной смеси 415
разделяющих агентов 405
Эффективные концентрации ключевого компонента 385—388
Эффективные рабочие линии колонны 388

Валерий Орландович Рейхсфельд,
Любовь Николаевна Еркова

ОБОРУДОВАНИЕ ПРОИЗВОДСТВ ОСНОВНОГО ОРГАНИЧЕСКОГО СИНТЕЗА И СИНТЕТИЧЕСКИХ КАУЧУКОВ

Редакторы: Л. Б. Мясникова, Э. Э. Ярцева
Технический редактор Ф. Т. Черкасская
Корректор Г. П. Батракова
Переплет художника Я. В. Таубурцеля

М-09910. Сдано в наб. 30/VI 1974 г. Подп. в печ. 6/XI 1974 г. Формат бумаги 60×90¹/₁₆. Бумага тип. № 2. Усл. печ. л. 27,5+1 вкл. Уч.-изд. л. 30,79. Тираж 6000 экз. Зак. 245. Изд. № 261. Цена 1 р. 24 к.

• • •

Издательство «Химия». Ленинградское отделение 191186, Ленинград, Д 186, Невский пр., 28

• • •

Ордена Трудового Красного Знамени Ленинградская типография № 2 имени Евгении Соколовой Союзполиграфпрома при Государственном комитете Совета Министров СССР по делам издательств, полиграфии и книжной торговли. 198052, Ленинград, Л-52, Измайловский пр., 29.

ИЗДАТЕЛЬСТВО «ХИМИЯ»

ИМЕЕТСЯ В ПРОДАЖЕ

Литвин О. Б. **Основы технологии синтеза каучуков.** 1972. 1 р. 40 к.

Касаткин А. Г. **Основные процессы и аппараты химической технологии.** 1973. 2 р. 76 к.

Гоникберг М. Г. **Химическое равновесие и скорость реакций при высоких давлениях.** 1969. 94 к.

Карапетьянц М. Х., Карапетьянц М. Л. **Основные термодинамические константы неорганических и органических веществ.** 1968. 1 р. 37 к.

Чернышев А. К. и др. **Сборник номограмм для химико-технологических расчетов.** 1969. 52 к.

Дидушинский Я. **Основы проектирования каталитических реакторов.** 1972. 2р. 58 к.

Дороженков И. М. **Защита промышленных зданий и сооружений от коррозии в химических производствах.** 1969. 57 к.

Кушелев В. П. **Основы техники безопасности на нефтеперерабатывающих заводах.** 1970. 24 к.

Линецкий В. А. и др. **Техника безопасности и противопожарная техника на нефтеперерабатывающих заводах.** 1971. 64 к.

Заказы на книги направляются по адресу:

198147, Ленинград, Московский пр. 54, отдел «Книга — почтой» магазина № 21 «Книги по химии».