

Міністерство освіти і науки, молоді та спорту України
Черкаський національний університет
імені Богдана Хмельницького

В. І. Бойко, Ю. А. Шафорост

Процеси і апарати сучасної
хімічної технології

Черкаси
2013

ББК 35

3–14

УДК 66.0 (0.75)

Рецензенти: Шевченко О. П.,

кандидат хімічних наук, доцент кафедри хімії

Черкаського національного університету

імені Богдана Хмельницького

Ящук Л. Б.,

кандидат хімічних наук, доцент кафедри екології

Черкаського державного технологічного університету

Бойко В. І., Шафорост Ю. А.

Процеси і апарати сучасної хімічної технології: Навчальний посібник
/В. І. Бойко, Ю. А. Шафорост. – Черкаси: Видавничий відділ ЧНУ, 2013. –
с.

У навчальному посібнику розглянуто теоретичні основи гомогенних та гетерогенних (каталітичних і некаталітичних) процесів. Обговорено структуру хіміко-технологічних систем, охарактеризовано основні типи хімічних реакторів, що використовуються на сучасних хімічних підприємствах.

Зміст

Передмова.....	
Вступ.....	
Розділ 1. Гомогенні хіміко-технологічні процеси.....	
Розділ 2. Гетерогенні (некаталітичні) хіміко-технологічні процеси.....	
Розділ 3. Каталітичні хіміко-технологічні процеси.....	
Розділ 4. Хімічні реактори	
4.1. Основні положення. Вимоги до хімічного реактора як основного апарата хіміко-технологічної системи.....	
4.2. Ізотермічні процеси у хімічному реакторі.....	
4.3. Неізотермічні процеси у хімічному реакторі.....	
Розділ 5. Промислові хімічні реактори.....	
Список літератури.....	

Передмова

Викладання дисципліни «Процеси і апарати сучасної хімічної технології» має на меті деталізувати, розширити і узагальнити знання набуті під час вивчення курсу «Екотехнологія» (за програмою бакалаврів). Процес пізнання йде від простого до складного. Попередньо засвоївши основні закономірності організації хіміко-технологічних виробництв, сировинну базу, хімізм, фізико-хімічні закономірності перебігу та апаратурне оформлення окремих найбільш важливих виробничих процесів, студенти готові до проведення узагальнень, пошуку закономірностей і тенденцій, що мають місце у сучасному хіміко-технологічному процесі. Хімічна технологія сьогодні – це з одного боку традиційна, консервативна галузь, що потребує значних капіталовкладень і тому розрахована на експлуатацію обладнання протягом тривалого часу; з іншого боку – в умовах бурхливого розвитку науково-технічного прогресу – це галузь, що активно розвивається і удосконалюється. Постійно на зміну автоматизованим системам впроваджуються комп'ютерні комплекси з сучасним керуванням перебігу технологічного процесу та контролем якості сировини та кінцевих матеріалів. Розвиток сучасної науки і техніки вимагає від хімічної індустрії одержання нових за будовою та структурою речовин, що мають не лише високий ступінь чистоти (на рівні нанотехнології), а й ідеальну структуру, наближену до монокристалів. Останніми десятиліттями у хімічне виробництво впроваджуються такі новітні методи одержання речовин як порошкова металургія, зонна плавка, метод газотранспортних реакцій та направленої кристалізації. Курс «Процеси і апарати сучасної хімічної технології» має на меті підготувати студентів до роботи з новітньою хіміко-технологічною літературою, до глибокого і свідомого розуміння сучасних напрямків і тенденцій розвитку хімічної технології.

У наш час в умовах постійно зростаючого антропогенного впливу на природу, зміни в ній набувають глобального всепланетарного характеру і

виникає небезпека незворотніх порушень біохімічної рівноваги на планеті. Це вимагає від хіміка ретельної оцінки як позитивної так і негативної сторони впливу хімічного виробництва на довкілля. Дисципліна «Процеси і апарати сучасної хімічної технології» покликана виховати у студента-хіміка не негелістичний підхід до вирішення екологічних проблем, а підготувати його до прийняття конструктивних, технічних рішень у плані вирішення проблем збереження природних багатств.

ВСТУП

Поняття хімічної технології і хімічного виробництва

Хімічна технологія – наука про економічно, екологічно та соціально обґрунтовані способи і процеси переробки сировини із зміною її складу та властивостей на підставі здійснення хімічних і фізико-хімічних перетворень з одержанням продуктів споживання й засобів виробництва.

Основні поняття та визначення хімічного виробництва

Хімічне виробництво – сукупність великої кількості взаємозв'язаних технологічних апаратів, які призначені для переробки сировини в продукти споживання і засоби виробництва. Це складний комплекс, в якому оптимальні параметри роботи окремих апаратів переважно суттєво відрізняються. Так, наприклад, виробництво сульфатної кислоти складається з трьох основних стадій, які характеризуються різними температурними та гідродинамічними режимами:

1) випалювання сірковмісної сировини у печах, яке здійснюється за температури 973-1273 К (700-1000⁰С);

2) окиснення сульфур (IV) оксиду до сульфур (VI) оксиду за температури 713-873 К (440-600⁰С) у контактних апаратах;

3) абсорбція сульфур (VI) оксиду концентрованою сульфатною кислотою за температури 323 К (50⁰С) у насадкових колонах. У цьому випадку ми розглядаємо складну хіміко-технологічну систему. Більшість сучасних хімічних підприємств – це складні хіміко-технологічні системи, що складаються з великої кількості апаратів і потоків між ними. Отже, **хіміко-технологічна система** є низкою взаємозв'язаних технологічними потоками і діючих як одне ціле апаратів, у яких відбуваються в певній послідовності технологічні операції:

* підготовка сировини до хімічних перетворень;

- * хімічне перетворення;
- * виділення і очищення кінцевих продуктів.

Сучасне хімічне виробництво – сукупність операцій, які здійснюються у відповідних апаратах і машинах з одержанням продукту з сировини доцільним способом.

Енергетична підсистема призначена для забезпечення всіх технологічних процесів та операцій необхідною енергією, переважно у вигляді електричної і теплової. Для цього на підприємствах споруджуються теплоелектроцентралі, теплоелектростанції, бойлерні, а також трансформаторні підстанції для перетворення високої напруги (десятки і сотні кВ), яка надходить зовнішньою енергосистемою, до споживача: 220 та 380 В.

Підсистема водопідготовки і водоочищення призначена для очищення вод, які збираються із природних водойм, від різних домішок відповідно до того, як і в якому конкретному технологічному процесі вони використовуються, також кондиціонування води, якщо вона використовується у замкненому технологічному циклі. Крім того, у цій підсистемі здійснюється очищення стічних вод, які утворилися у різних технологічних процесах, перед їх скиданням у природні водойми.

Підсистема очищення викидів та утилізація відходів є обов'язковою у структурі сучасного виробництва. Дуже часто виглядає як окреме виробництво, де із відходів або під час очищення викидів одержують додатковий продукт. Наприклад, із шлаків, які утворюються після спалювання твердого палива (вугілля), виготовляють будівельні матеріали, а під час очищення відхідних промислових газів від оксидів сульфуру можна одержати продукційну сульфатну кислоту.

Підсистема управління призначена для керування окремими підсистемами та узгодження їхньої роботи. Функції цієї підсистеми полягають у забезпеченні оптимальних режимів роботи в межах підсистем і оперативному втручанні в перебіг технологічних процесів у разі збоїв у

роботі обладнання чи виникнення аварійних ситуацій, забезпеченні сировиною, електрикою, збут готової продукції, впровадження технологій та продукції.

Компоненти хімічного виробництва

Сировина – це вихідні (початкові) речовини переважно природного походження, що переробляються у цільові продукти.

Реагенти – це хімічні речовини високої частоти (кислоти, луги, солі, оксиди тощо), які необхідні для хімічної переробки сировини.

Матеріали – це речовини або вироби, які використовуються для переробки сировини у цільовий продукт, але у нього не переходять. До матеріалів відносяться каталізатори, розчинники, фільтрувальні матеріали, сорбенти тощо.

Енергія служить для здійснення різноманітних процесів хімічного виробництва. Можливе використання потоків енергії хімічних виробництв у вигляді вторинних енергетичних ресурсів.

Хімічна технологія – енергоємна галузь виробництва. Випуск хімічної продукції становить 6 % до загального об'єму промислової продукції, а енергетичні затрати становлять 12 %.

У хімічній промисловості використовуються різноманітні види енергії:

електрична – 40 %

теплова – 60 %

ядерна	}	не значні затрати
хімічна		
світлова		

Електрична енергія використовується на процеси:

- * електрохімічні (електроліз розчинів та розплавів),
- * електротермічні (омічний, дуговий, високочастотний нагрів),
- * електромагнітні (збагачення магнітосприйнятних матеріалів),

а також на обслуговування допоміжних процесів (транспортування, перемішування, центрифугування, фасування, дроблення).

Вода в хіміко-технологічному процесі виконує різноманітні функції:

* сировина, реагент (виробництво кислот H_2SO_4 , HNO_3 , H_3PO_4 , реакції гідролізу, гідратації тощо);

* розчинник реагентів;

* технологічні функції (флотація, перекристалізація, гравітаційне збагачення мокрим способом);

* теплоносій.

У хімічному виробництві розрізняють цільові, додаткові (супутні), побічні продукти та напівпродукти, напівфабрикати.

Цільовий продукт – це речовина або виріб, який має певні споживчі властивості і його одержання є головною метою конкретного виробництва (чавун у доменному процесі).

Додатковий (супутній) продукт утворюється одночасно із цільовим продуктом і не впливає на його вихід (електроліз розплаву магній хлориду утворює цільовий продукт магній, додатковий (супутній) – хлор).

Побічний продукт також утворюється одночасно із цільовим, але при цьому вихід останнього зменшується. Наприклад, у виробництві метанолу із синтез-газу його вихід зменшується внаслідок того, що частина вихідної сировини витрачається на перебіг паралельних реакцій з утворенням побічних продуктів – метану і формальдегіду.

Напівпродукт – це продукт однієї із стадій багатостадійного хімічного виробництва, який обов'язково переробляється у продукт, тобто використовується як сировина для наступної стадії в цьому самому виробництві. Наприклад, у виробництві сульфатної кислоти напівпродуктами є SO_2 і SO_3 .

Напівфабрикати – матеріали, які одержані шляхом попередньої промислової переробки сировини, але на іншому виробництві. Наприклад, перероблений чавун є напівфабрикатом для виробництва сталі.

Відходи – речовини і матеріали, які утворюються у виробництві і не використовуються за місцем утворення. Наприклад, шлами на ВАТ «Черкаське хімволокно» накопичені у кількості 600 тис. тонн.

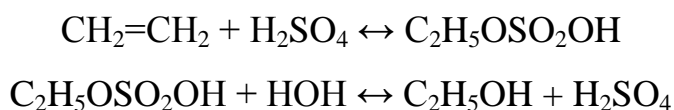
Обладнання призначається для здійснення всіх технологічних операцій із підготовки сировини до хімічного перероблення, власне хімічного перероблення, виділення та очищення цільового продукту. Обладнання поділяється на головне та допоміжне. У головному обладнанні здійснюються ті хімічні процеси, в яких утворюється цільовий продукт, тому їх називають реакторами. Допоміжне обладнання призначається для забезпечення функціонування головного обладнання в оптимальному технологічному режимі, а також транспортування матеріальних та енергетичних потоків. Наприклад, теплообмінники, млини, фільтри, абсорбери, адсорбери, розчинювачі, сепаратори, компресори, насоси, транспортери тощо.

Розділ 1. Гомогенні хіміко-технологічні процеси

Гомогенними називаються процеси, що відбуваються в однорідному середовищі – рідинні або газоподібній суміші, в якій поверхня розділу між окремими її частинами або компонентами відсутня. Гомогенні процеси в промисловості зустрічаються доволі рідко.

У гомогенних процесах реакції відбуваються в об'ємі значно швидше, ніж у гетерогенних. Здійснення і керування технологічними гомогенними процесами є значно простішим і легшим, тому багато промислових гетерогенних процесів намагаються перевести в гомогенні.

Прикладом процесу, що реалізується як рідкофазовий, може бути одержання етанолу: під час процесу сульфатнокислої гідратації етилену спочатку сульфатна кислота абсорбує етилен, а вже потім гомогенно в рідкій фазі утворюється етилсульфатна кислота, яка надалі гідролізує з виділенням цільового продукту – етанолу:



Швидкість гомогенних процесів

Для обґрунтованого вибору оптимальних умов здійснення хіміко-технологічного процесу потрібно володіти інформацією про швидкість реакції залежно від ряду чинників, тобто знати кінетику процесу. **Хімічна кінетика** вивчає закономірності перебігу термодинамічно можливих реакцій в часі і їх механізм. **Швидкість хімічної реакції** визначається зміною концентрації певного компонента в реакційній системі за одиницю часу в одиниці об'єму.

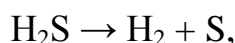
Гомогенні процеси переважно відбуваються в кінетичній області, тобто швидкість процесу визначається швидкістю хімічної реакції. Швидкість хімічних реакцій у рідкій фазі, як правило, на декілька порядків вища, ніж у

газах (за тієї самої температури), але швидкість дифузії в рідинах значно менша, ніж у газах через їх високу в'язкість.

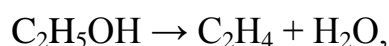
Залежно від механізму, всі реакції поділяють за **молекулярністю** на: **мономолекулярні, димолекулярні, тримолекулярні.**

Молекулярність реакції визначається кількістю молекул, які беруть участь в кожному елементарному акті реакції. Вона не дорівнює сумі стехіометричних коефіцієнтів, а визначається вивченням механізму.

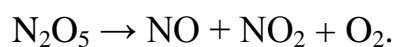
До **мономолекулярних** належать реакції внутрішньомолекулярних перегрупувань $A \rightarrow R$ (ізомеризація, інверсія тощо) та реакції розкладу $A \rightarrow R + S$. Прикладами мономолекулярних реакцій є плазмохімічна дисоціація сірководню:



дегідратація етанолу:



розклад нітроген (V) оксиду:

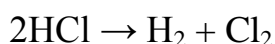
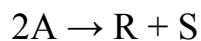


Димолекулярні – це реакції в елементарному акті яких беруть участь дві молекули. Ці реакції зустрічаються найчастіше. До димолекулярних належать такі реакції:

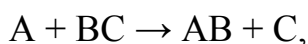
- приєднання:



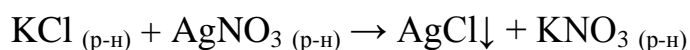
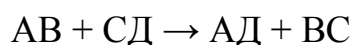
- розкладу:



- заміщення (обміну):

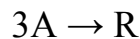


або

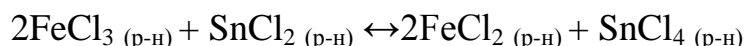
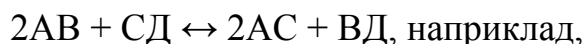


Тримолекулярні реакції відбуваються внаслідок взаємодії між трьома молекулами. Такі реакції зустрічаються порівняно рідко, зазвичай вони відбуваються поетапно. До тримолекулярних реакцій належать:

- приєднання:



- обміну:

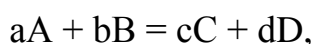


- рекомбінації:



Реакцій більшої молекулярності не буває, оскільки імовірність одночасної зустрічі більшої кількості реагуючих молекул дуже мала.

Згідно із законом діючих мас – за постійної температури швидкість хімічних реакцій прямопропорційна концентрації реагуючих речовин – і для хімічної реакції:



буде мати вигляд:

$$U_A = -k_A \cdot c_A^a \cdot c_B^b,$$

$$U_B = -k_B \cdot c_A^a \cdot c_B^b,$$

$$U_C = k_C \cdot c_C^c \cdot c_D^d,$$

$$U_D = k_D \cdot c_C^c \cdot c_D^d,$$

де U_A, U_B, U_C, U_D – швидкості реакції відповідно за речовинами А, В, С, D; k_A, k_B, k_C, k_D – константи швидкості реакції за речовинами, відповідно А, В, С, D.

У вище наведених формулах концентрації речовин записуються у показниках ступенів, що відповідають стехіометричним коефіцієнтам у рівнянні цієї реакції. Це справедливо для ідеального випадку. Для реальних

процесів у більшості випадків показники ступенів відрізняються від стехіометричних коефіцієнтів і їх визначають виключно експериментально. У зв'язку з цим введено поняття – **порядок реакції (n)**.

Порядок реакції – це сума показників ступенів при концентраціях реагуючих речовин у кінетичному рівнянні реакції.

Розрізняють реакції нульового, першого, другого, третього, і дробового порядків.

У реакціях **нульового порядку** швидкість не залежить від концентрації реагенту і дорівнює константі швидкості:

$$U = k \cdot c_A^0 = k.$$

Швидкість реакції **першого порядку** можна описати таким рівнянням:

$$U = k \cdot c_{Ao} - c_{Ax},$$

або після інтегрування:

$$k = \frac{2,3}{\tau} \lg \frac{c_{Ao}}{c_{Ao} - c_{Ax}},$$

де c_{Ao} – початкова концентрація речовини А, кмоль / м³; c_{Ax} – зменшення концентрації речовини А за час τ , кмоль / м³; k – константа швидкості реакції, с⁻¹, хв⁻¹, год⁻¹; U – швидкість реакції, кмоль / год · м³.

Швидкість реакції **другого порядку** описується такими рівняннями:

$$U = k \cdot c_{Ao} - c_{Ax} \cdot c_{Bo} - c_{Bx},$$

де c_{Bx} – зменшення концентрації реагенту В; k – константа швидкості реакції, с⁻¹, хв⁻¹, год⁻¹; U – швидкість реакції, кмоль⁻¹ · год⁻¹ · м³,

або

$$k = \frac{2,3}{\tau \cdot c_{Ao} - c_{Bo} - c_{Bo} \cdot c_{Ao} - c_{Ax}} \lg \frac{c_{Ao} \cdot c_{Bo} - c_{Bx}}{c_{Bo} \cdot c_{Ao} - c_{Ax}},$$

Якщо вихідні речовини реагують в еквімолекулярних кількостях ($c_{Ao} = c_{Bo}$), то рівняння набере вигляду:

$$U = k \cdot c_{Ao} - c_{Ax}^2.$$

Швидкість реакції **третього порядку**, якщо $c_{A_0} = c_{B_0} = c_{C_0}$, буде мати вигляд:

$$U = k \cdot c_{A_0}^3 - c_{A_x}^3,$$

або

$$k = \frac{1}{2\tau} \left(\frac{1}{c_{A_0}^2 - c_{A_x}^2} - \frac{1}{c_{A_0}^2} \right).$$

Вплив різних чинників на швидкість гомогенного ХТП

Вплив температури

Для **простої необоротної реакції** $A \rightarrow R \pm Q$, незалежно від її теплового ефекту, підвищення температури призводить до збільшення швидкості процесу за експоненціальним законом (рис. 1.1).

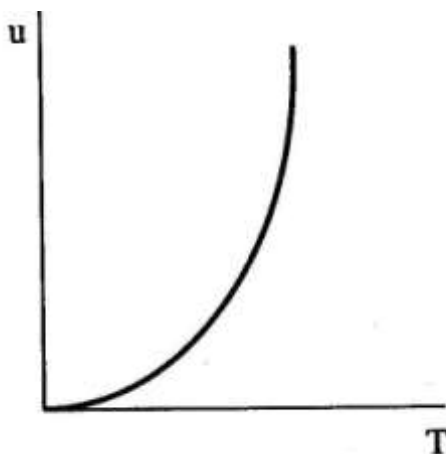


Рис. 1.1. Залежність швидкості реакції від температури для простої необоротної реакції $A \rightarrow R \pm Q$

Залежність виходу продукту від температури має S-подібний характер (рис. 1.2).

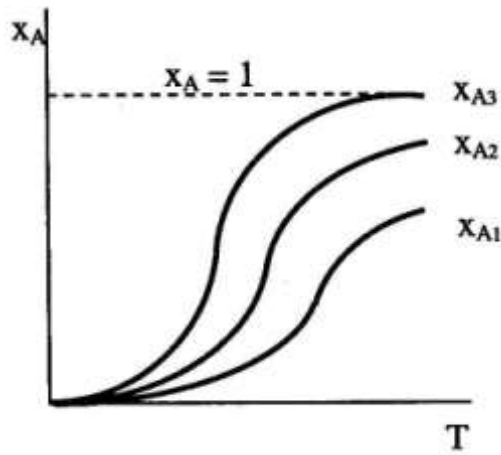


Рис. 1.2. Залежність ступеня перетворення від температури для простої необоротної реакції $A \rightarrow R \pm Q$, ($\tau_1 < \tau_2 < \tau_3$)

У випадку перебігу оборотного **екзотермічного процесу** $A \leftrightarrow R + Q$, з підвищенням температури зменшується значення константи рівноваги, тобто понижується рівноважний вихід продукту, і за деякого підвищення температури кінетика процесу починає суперечити його термодинаміці.

Із збільшенням температури швидкість процесу спочатку зростає, досягаючи максимального значення. Потім у міру наближення до рівноважного стану вона починає зменшуватися внаслідок того, що починає переважати швидкість зворотної реакції. Тобто залежність швидкості від температури має екстремум (рис. 1.3). Значення температури, яке відповідає точці екстремуму, називається оптимальною температурою – $T_{\text{опт}}$.

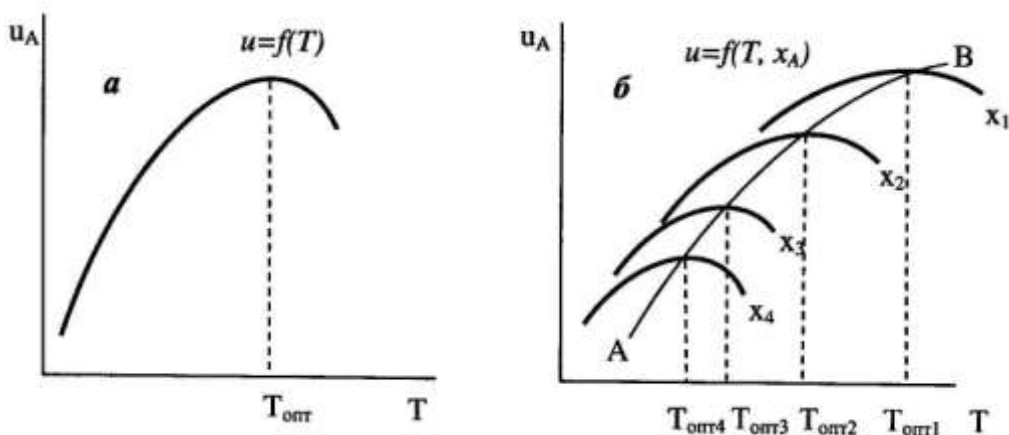


Рис. 1.3. Залежність швидкості простої оборотної екзотермічної реакції $A \leftrightarrow R + Q$ від температури

Залежність ступеня перетворення від температури в оборотній екзотермічній реакції також має екстремальний вигляд (рис. 1.4).

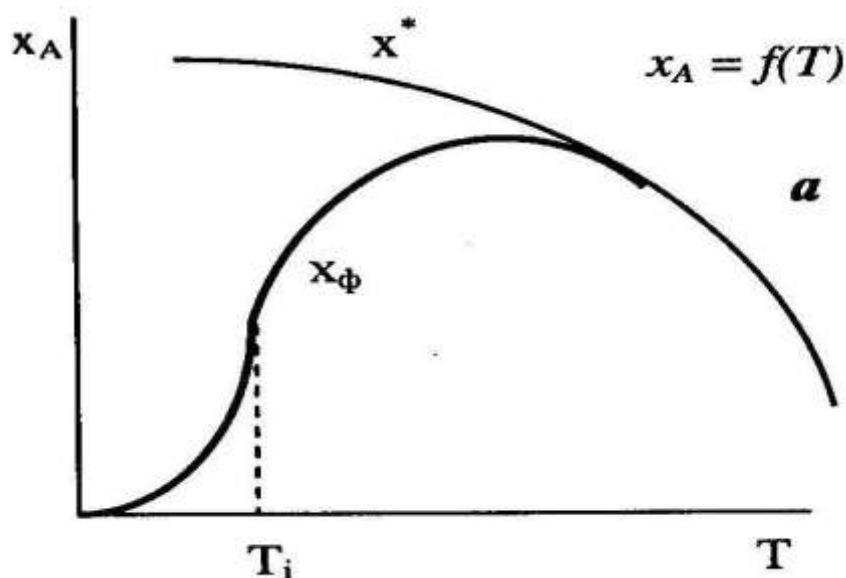


Рис. 1.4. Залежність ступеня перетворення від температури для простої оборотної екзотермічної реакції $A \leftrightarrow R + Q$ від температури

За деякої температури T_i починає збільшуватися швидкість зворотної реакції. Унаслідок цього частина утвореного продукту перетворюється у вихідну речовину – приріст ступеня перетворення при цьому зменшується. Подальший перебіг процесу призводить до ще більшого підвищення температури й відповідно пришвидшення зворотної реакції – система наближається до стану рівноваги, який характеризується рівноважною кривою x^* .

Для простої **оборотної ендотермічної** реакції $A \leftrightarrow R - Q$, вплив температури на ступінь перетворення є однозначним як за кінетикою, так і за термодинамікою процесу. З підвищенням температури збільшується швидкість реакції (рис. 1.5), а також рівноважний (x_A^*) і фактичний (x_ϕ) ступені перетворення (рис. 1.6).

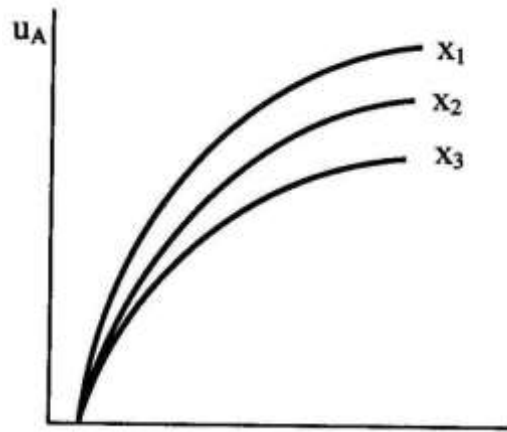


Рис. 1.5. Залежність швидкості простої оборотної ендотермічної реакції $A \leftrightarrow R - Q$ від температури ($x_1 < x_2 < x_3$)

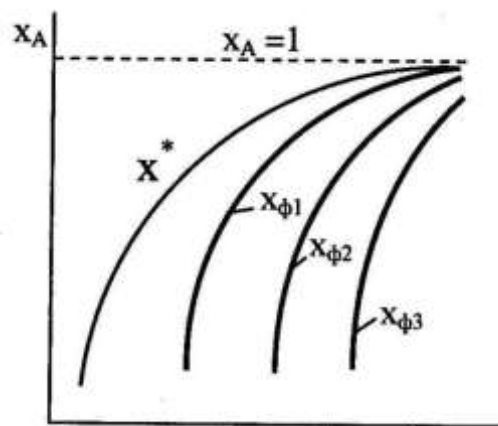


Рис. 1.6. Залежність ступеня перетворення від температури для простої оборотної ендотермічної реакції $A \leftrightarrow R - Q$ від температури ($\tau_1 < \tau_2 < \tau_3$)

Отже, температура є потужним чинником, але ним не завжди можна користуватися для покращення показників хіміко-технологічних процесів.

Так, деколи підвищення температури обмежується:

- 1) Можливим випаровуванням і утворенням побічних продуктів;
- 2) Зниженням міцності і механічної стійкості матеріалів, з яких виготовлені апарати і комунікації хімічних виробництв;
- 3) Зменшенням ступеня перетворення і, відповідно, виходу продукту в оборотних екзотермічних реакціях;
- 4) Можливим зниженням селективності складних реакцій.

Отже, вибір оптимальної температури є складним завданням.

Вплив концентрації реагентів

Аналізуючи рівняння, які описують швидкість хімічних процесів, можна стверджувати, що концентрація реагуючих речовин має суттєвий вплив на швидкість реакцій усіх типів, крім нульового.

Розглянемо вплив концентрації реагенту на перебіг різних за складністю гомогенних процесів.

Для простої необоротної реакції $A \rightarrow R$, зміна концентрації основних вихідних реагентів і продуктів реакції характеризується кривими, наведеними на рис. 1.7.

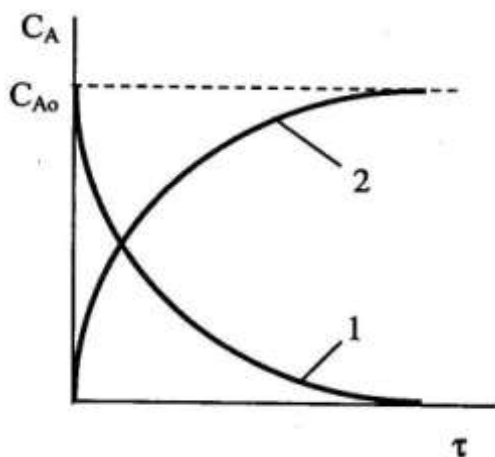


Рис. 1.7. Зміна концентрації реагенту A (1) і продукту R (2) для простої мономолекулярної необоротної реакції $A \rightarrow R$

Як видно із рис 1.7. концентрація реагенту A зменшується в часі від початкового значення (C_{A0}) практично до нуля, а концентрація продукту (C_R) зростає для необоротних процесів від нуля до досягнення майже повного перетворення реагенту в продукт ($x_R = 1$). Вплив концентрації є тим більшим, чим вищий порядок реакції. Тому концентруванням (збагаченням) сировини можна значно збільшити швидкість реакції.

На практиці частіше зустрічаються **складні реакції**, що охоплюють декілька елементарних. До них належать **оборотні, паралельні, послідовні**. Кожна з них також підпорядкована закону дії мас.

Зміна концентрації вихідного реагента А в часі для **мономолекулярної оборотної** реакції $A \leftrightarrow R$ зображена на рис. 1.8.

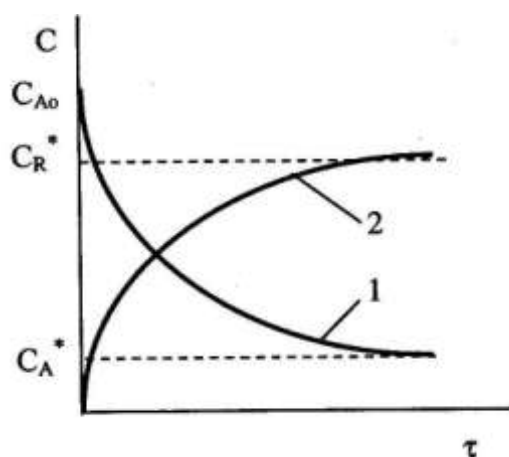
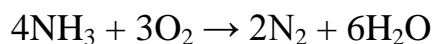
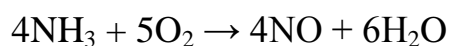


Рис. 1.8. Зміна концентрації реагенту А(1) і продукту R(2) для простої мономолекулярної оборотної реакції $A \leftrightarrow R$

Як видно із рис. 1.8. концентрація вихідного реагенту C_A зменшується до рівноважної C_A^* , а концентрація продукту зростає і досягає рівноважного значення, якому відповідає рівноважний ступінь перетворення x_A^* .

Серед складних реакцій дуже часто зустрічаються **паралельні**, які описуються загальним рівнянням вигляду $A \begin{matrix} \rightarrow \\ \rightarrow \end{matrix} \begin{matrix} R \\ S \end{matrix}$, де R – цільовий продукт, S – побічний.

Класичним прикладом таких реакцій є окиснення амоніаку у виробництві нітратної кислоти. Залежно від умов здійснення технологічного процесу можуть відбуватись такі паралельні реакції:



Зміну концентрацій реагенту А і продуктів R і S у часі для найпростішого випадку паралельних реакцій наведено на рис. 1.9.

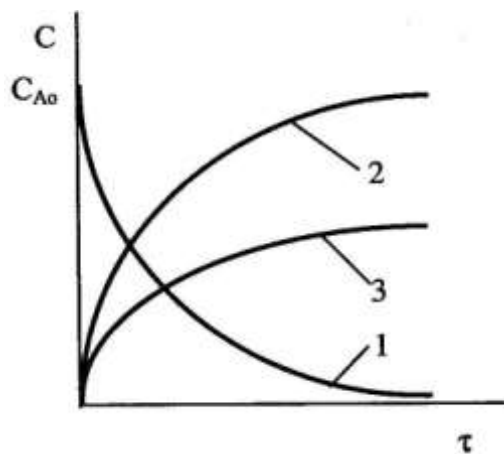
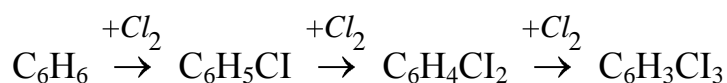


Рис. 1.9. Зміна концентрацій реагенту А (1), цільового продукту R (2) і побічного S (3) у часі для паралельної реакції, якщо $K_1 > K_2$

Як видно з рис. 1.9. ступінь перетворення реагенту А в основний продукт R дуже залежить від співвідношення констант швидкостей основної і побічної реакцій k_1 і k_2 .

Чим більша константа швидкості основної реакції, тим вищі ступінь перетворення вихідного реагенту і вихід основного продукту.

Послідовні реакції є доволі поширеними, зокрема, в органічному синтезі. У послідовних реакціях утворений проміжний продукт перетворюється в кінцевий унаслідок низки таких реакцій як хлорування, нітрування, сульфювання, окиснення вуглеводнів тощо. Наприклад, хлорування бензолу можна описати за такою спрощеною схемою:



Зміна концентрацій компонентів реакційної суміші в часі у випадку перебігу послідовної реакції типу $A \xrightarrow{k_1} R \xrightarrow{k_2} S$ наведена на рис. 1.10. Як видно з рисунка для якомога більшого виходу цільового продукту R необхідне не тільки щонайбільше співвідношення k_1/k_2 , але і оптимальний час здійснення процесу, бо із збільшенням тривалості процесу цільовий продукт R буде перетворюватись в небажаний побічний S.

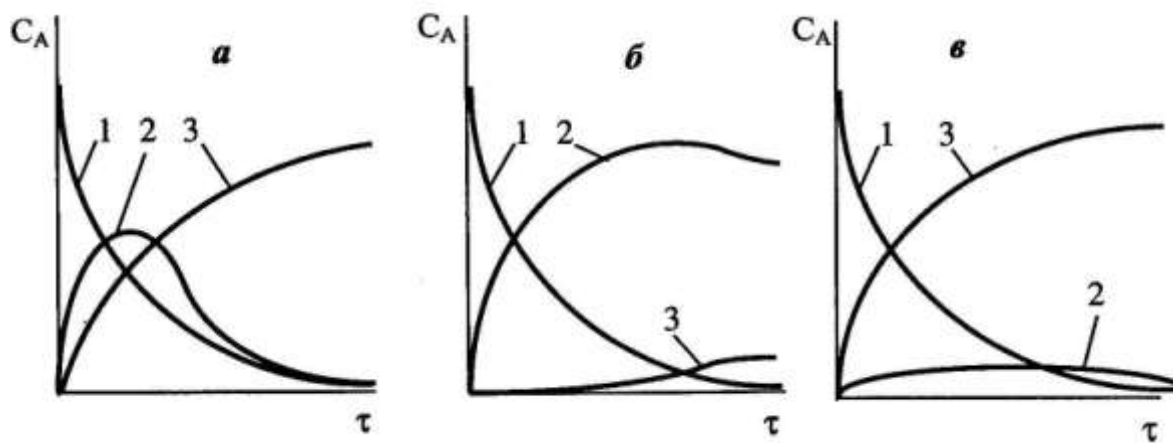


Рис. 1.10. Зміна концентрацій компонентів реакційного середовища у випадку перебігу послідовної реакції

$A \rightarrow R \rightarrow S$: а – $k_1 \approx k_2$; б – $k_1 \gg k_2$; в – $k_1 \ll k_2$; 1 – для А, 2 – для проміжного продукту R (цільового), 3 – для кінцевого S (побічного)

Вплив тиску

Ефективність застосування тиску залежить від агрегатного стану реагуючих речовин. Доцільно користуватися тиском у процесах, що відбуваються за участю газів, оскільки у цьому випадку підвищення тиску призводить до зменшення об'єму газової фази і, відповідно, збільшення концентрації реагуючих речовин. Отже, для газофазових реакцій підвищення тиску є рівноцінним збільшенню концентрації реагентів. Вплив тиску для модельної **необоротної реакції** типу $aA + vB \rightarrow rR$ виражається рівнянням:

$$U_A = k P_A^a \cdot P_B^v, \text{ де } P_A, P_B - \text{ парціальні тиски вихідних компонентів.}$$

Отже, швидкість реакції пропорційна тискові у ступені, який дорівнює порядку реакції, тобто збільшенням тиску найбільше інтенсифікуються реакції вищих порядків (рис. 1.11). Слід брати до уваги, що з підвищенням тиску може змінюватися порядок реакції і зменшуватися k .

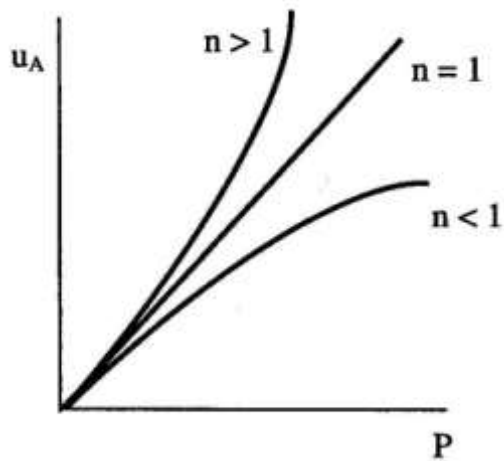


Рис. 1.11. Вплив порядку реакції на швидкість гомогенного газофазового процесу

Для **оборотних** газових процесів, що відбуваються із **зменшенням об'єму**, наприклад, $A_{\Gamma} + B_{\Gamma} \leftrightarrow R_{\Gamma}$ ($2SO_2 + O_2 \leftrightarrow 2SO_3$), швидкість реакції та ступінь перетворення реагенту з підвищенням тиску будуть зростати (рис. 1.12 та 1.13).

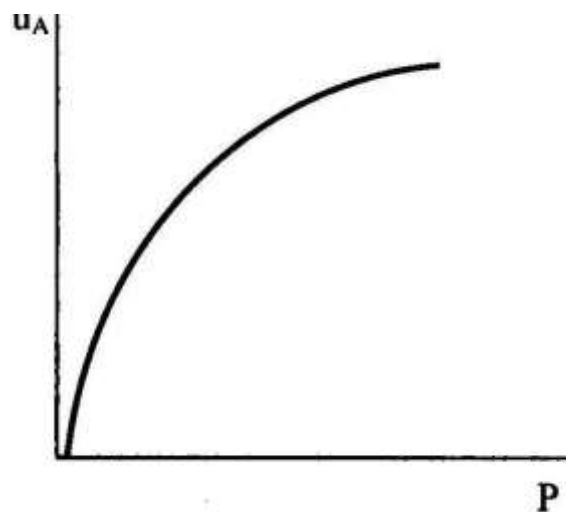


Рис. 1.12. Залежність швидкості простої оборотної реакції $A_{\Gamma} + B_{\Gamma} \leftrightarrow R_{\Gamma}$ від тиску

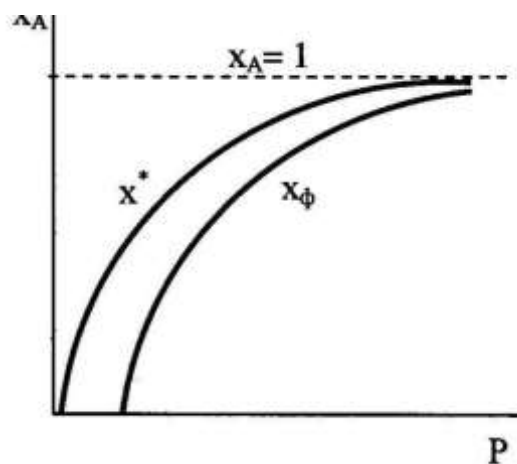


Рис. 1.13. Залежність ступеня перетворення від тиску для простої оборотної реакції $A_{Г} + B_{Г} \leftrightarrow R_{Г}$

Внаслідок збільшення дійсних концентрацій (парціальних тисків) компонентів P_A і P_B та зменшення рівноважних парціальних тисків P_A^* і P_B^* , тобто зміщення рівноваги у бік утворення продуктів. Тому в таких процесах дуже високі тиски використовувати не вигідно, особливо у випадку, якщо газова суміш містить значну кількість інертних домішок (**баластних речовин**). Оптимальні значення тиску для різних процесів коливаються в дуже широких межах. Велика кількість важливих виробничих процесів, зокрема таких, як синтез амоніаку, метанолу, виробництво бензину гідруванням важкого палива тощо, які відбуваються із зменшенням газового об'єму, здійснюються тільки завдяки використанню високих тисків (понад 10 МПа).

На **оборотні** газові реакції, які відбуваються із **збільшенням об'єму**, наприклад, $A_{Г} + B_{Г} \leftrightarrow 3R_{Г}$ ($2CH_4 \leftrightarrow CH \equiv CH + 3H_2$), тиск впливає позитивно за умови, якщо реакційна система ще не наблизилася до положення рівноваги внаслідок збільшення дійсних концентрацій вихідних реагентів P_A P_B . Але при наближенні до положення рівноваги залежність виходу продукту від тиску проходить через максимум, а потім зменшується (рис. 1.14).

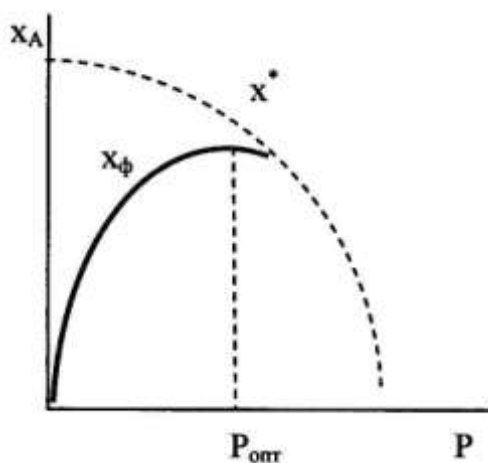


Рис. 1.14. Залежність ступеня перетворення від тиску для оборотної реакції $A_{\Gamma} + B_{\Gamma} \leftrightarrow 3R_{\Gamma}$, яка відбувається із збільшенням газового об'єму

У промисловості використання підвищеного тиску для здійснення газофазових **оборотних** реакцій, що відбуваються із **збільшенням газового об'єму**, визначається необхідністю використання тисків у попередніх або наступних стадіях виробництва або з метою суттєвого зменшення об'єму реакційного обладнання.

У деяких випадках підвищення тиску дає змогу здійснювати технологічний процес **за вищої температури, ніж температура кипіння розчинів** за атмосферного тиску, наприклад, реалізувати процес варіння целюлози (за тиску 6-8 МПа і температури 313-323 К). За таких умов суттєво зростає швидкість процесу і відсутнє кипіння розчину.

Відведення продуктів реакції з реакційної зони збільшує результативну швидкість реакції

$$U = U_1 - U_2,$$

де U_1 і U_2 – швидкості прямої і зворотної реакції, внаслідок зменшення швидкості зворотної реакції.

Якщо реакція відбувається в газовій фазі, то переведення продукту в рідку або тверду фазу означає зменшення концентрації практично до нуля. Із газової суміші продукт можна відводити конденсацією, вибірковою адсорбцією, адсорбцією тощо. У багатьох виробництвах для цього газову

суміш виводять із реактора, а потім після відділення продукту знову повертають в апарат. Такі процеси є циклічними (круговими).

Вплив каталізатора

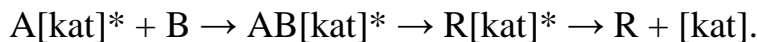
Каталізатори мають дуже великий вплив на швидкість хімічних процесів. Каталізатор дає змогу пришвидшити процес унаслідок зменшення енергії активації, що приводить до збільшення константи швидкості

$$k = k_0 \cdot e^{-\frac{E}{RT}}.$$

Однією з теорій, що пояснює позитивний вплив присутності каталізаторів на швидкість процесу, є **теорія активованого комплексу**. Згідно із нею, каталізатор змінює маршрут реакції, замінюючи одностадійний процес багатостадійним. На проміжних стадіях утворюються активовані комплекси, утворені реагентами та каталізатором. При цьому як енергія активації кожної із проміжних стадій, так і сумарна енергія активації процесу є значно меншими порівняно з некаталітичною реакцією.

Нехай відбувається некаталітична реакція $A + B = R$, енергія активації якої дорівнює E . за присутності каталізатора на першій стадії відбувається взаємодія одного з реагентів з каталізатором

$A + [\text{kat}] \rightarrow A[\text{kat}]^*$, а енергія активації цієї реакції E_1 . На другій стадії відбувається взаємодія активованого комплексу $A[\text{kat}]^*$ з іншим реагентом, унаслідок чого утворюється продукт R :



Енергія активації цієї реакції дорівнює E_2 . Енергетично стан системи для некаталітичного і каталітичного процесів наведено на рис. 1.15.

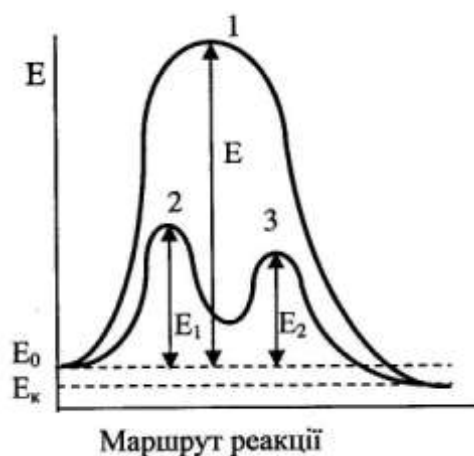


Рис. 1.15. Енергетична діаграма станів некаталітичної I і каталітичної II реакцій:

1 – утворення проміжної сполуки AB у некаталітичній реакції;

2 – утворення проміжного активованого комплексу $A[kat]^*$;

3 – утворення проміжного активованого комплексу $AB[kat]^*$.

Сумарна енергія активації каталітичного процесу є меншою, ніж некаталітичного: $(E_1 + E_2 < E)$. Зменшення енергії активації каталітичного процесу порівняно з некаталітичним $E - (E_1 + E_2) = \Delta E$ власне й забезпечує пришвидшення реакції.

Розділ 2. Гетерогенні (некаталітичні) хіміко-технологічні процеси.

Стадії гетерогенного ХТП

Гетерогенні ХТП відбуваються на поверхні розділу двох або декількох фаз, наприклад, у системах газ – рідина (Г – Р), газ – тверде тіло (Г – Т), рідина – тверде тіло (Р – Т), рідина – рідина (Р – Р, якщо ці рідин не змішуються), тверде тіло – тверде тіло (Т – Т), газ – рідина – тверде тіло (Г – Р – Т) тощо. Порівняно із гомогенними, гетерогенні процеси є значно складнішими, бо ускладнюються перенесенням речовини в об'ємі фаз та через поверхню їх розділу. Саме ця остання ознака є загальною для усіх гетерогенних процесів: хімічній взаємодії обов'язково передуює перенесення реагенту в об'ємі однієї фази до поверхні розподілу фаз із наступною дифузією в об'ємі іншої фази.

Здатність реагенту (або продукту хімічної реакції) проникати з об'єму однієї фази через поверхню розділу в об'єм іншої залежить від агрегатного стану та фізичних параметрів фаз, які беруть участь у гетерогенному ХТП. Чим менша густина та в'язкість фази, тим інтенсивніше у ній відбуватимуться дифузійні процеси, тобто вона буде «рухливішою». З двох чи декількох фаз рухливішою буде та, густина і в'язкість якої будуть найменшими. У таких системах, як Г – Р, Г – Г, рухливішою фазою буде газова, у системі Р – Г – рідина, Р – Р – рідина з меншою в'язкістю і, відповідно, меншим поверхневим натягом. У системах Т – Г реакції реакції відбуваються лише на поверхні контакту, дифузійні процеси за участю реагентів практично відсутні, а тому «рухливіша» фаза у цьому випадку відсутня. Взаємодію у системі Т – Т відрізняють з-поміж інших гетерогенних процесів і розглядають як окремий специфічний випадок – топохімічний процес.

Компоненти рухливішої фази дифундують в об'єм іншої, отже, така фаза «передає» реагент іншій, тому її називають **передавальною**. Та фаза, в об'єм якої переходить реагент з передавальної фази, називається

приймальною. Прийнято вважати, що передавальна фаза є «зовнішньою», а приймальна – «внутрішньою» сферою у гетерогенній системі.

Загалом гетерогенний некаталітичний процес, у якому відбувається реакція, наприклад, $A_r + B_r \rightarrow R_r + S_r$ (де A_r – газоподібний компонент передавальної фази; B_r – твердофазний компонент приймальної фази) охоплює такі послідовні стадії (рис. 2.1):

- 1) дифузія реагенту в об'ємі передавальної фази до поверхні розділу фаз;
- 2) дифузія реагенту в об'ємі приймальної фази;
- 3) хімічна взаємодія між реагентом з передавальної фази та реагентом приймальної фази;
- 4) дифузія продукту реакції в об'ємі приймальної фази до поверхні розділу фаз;
- 5) дифузія продукту реакції в об'ємі передавальної фази.

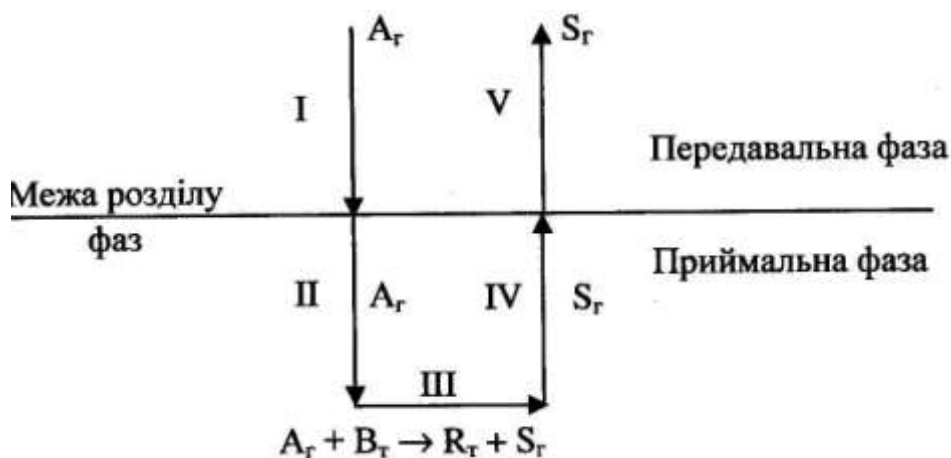


Рис. 2.1. Схема гетерогенного процесу

Швидкість гетерогенного ХТП

Гетерогенний ХТП є складним, багатостадійним, загальна його швидкість залежатиме від швидкості кожної із стадій і буде виражатися рівнями

$$U = k \cdot F \cdot \Delta c, \quad (2.1)$$

Де k – коефіцієнт швидкості переносу; F – площа поверхні контакту фаз; Δc – рушійна сила процесу.

У реальних гетерогенних ХТП швидкості окремих стадій, переважно, істотно відрізняються. Очевидно, що результуюча швидкість усього процесу буде визначатися перебігом найповільнішої стадії, яка називається **лімітуючою** стадією процесу.

Якщо найповільнішими є дифузійні процеси (відповідно I, II, III або IV стадії), то він лімітується дифузійними явищами; тому кажуть, що процес відбувається у дифузійній області. При цьому, якщо найповільніше відбувається дифузія у передавальній фазі (I або V стадії), то процес відбувається у зовнішньодифузійній області. Якщо ж найповільнішою є дифузія в об'ємі приймальної фази (II або IV стадіях), то процес відбувається у внутрішньодифузійній області.

У випадку, коли найповільнішою стадією є хімічна взаємодія (III стадія), процес відбувається у кінетичній області, бо залежить від кінетичних чинників.

Трапляється, що швидкості усіх стадій є сумірними, тобто одного порядку. Тоді вважають, що процес відбувається у перехідній (змішаній) дифузійно-кінетичній області. У цьому випадку загальна швидкість процесу дорівнює сумі швидкостей усіх стадій.

Визначення області перебігу гетерогенного ХТП є дуже важливим технологічним завданням, бо дає змогу вибрати засоби його інтенсифікації та підібрати відповідне технологічне обладнання. Область перебігу конкретного процесу найчастіше визначається експериментально за характером впливу різних чинників на швидкість або коефіцієнт швидкості переносу. До таких чинників належать температура, лінійна швидкість руху потоку передавальної фази, розміри частинок приймальної фази. Дослідження виконують, змінюючи значення лише одного параметра за сталих значень інших.

Зміну температури застосовують для встановлення кінетичної області перебігу процесу. Слід зауважити, що підвищення температури може одночасно впливати на різні за суттю процеси: кінетичні та дифузійні.

Швидкість процесу може зростати внаслідок збільшення константи швидкості хімічної реакції. Константа швидкості може збільшуватися унаслідок зростання швидкості дифузійних стадій процесу, що, в свою чергу, пояснюється зменшенням в'язкості середовища. Саме за впливом температури на інтенсивність кінетичних чи дифузійних явищ розрізняють області перебігу гетерогенного процесу.

Якщо проаналізувати вплив температури у дуже широкому діапазоні її значень на швидкість гетерогенного процесу, то можна виділити три характерні ділянки (рис. 2.2)

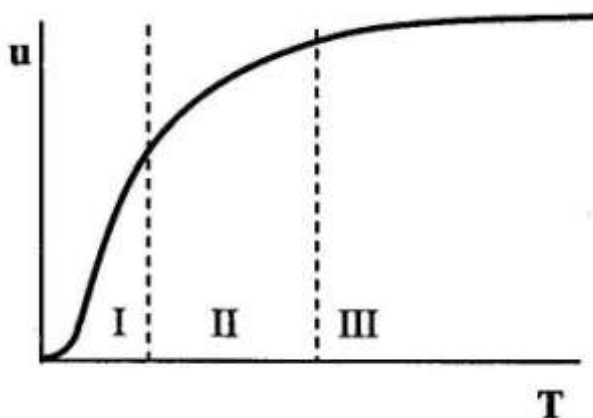


Рис. 2.2 Залежність швидкості гетерогенного ХТП від температури. Области перебігу процесу: I – кінетична, II – перехідна, III – дифузійна.

На першій спостерігається різке зростання швидкості процесу із підвищенням температури: отже, процес лімітується хімічною взаємодією. Термічний коефіцієнт у рівнянні Вант-Гоффа зростає у 2-4 рази.

Третя ділянка відповідає температурному інтервалу, в якому приріст температури незначно або взагалі не впливає на швидкість процесу. У цій області швидкість процесу залежить лише від зміни фізичних параметрів середовища, передусім, в'язкості. Температурний коефіцієнт у дифузійній області дорівнює 1,1 – 1,3.

У другій, проміжній, ділянці вплив температури на швидкість гетерогенного ХТП є меншим, збільшення температури вже не спричиняє такого вагомого приросту швидкості, як у кінетичній області. Пояснюється

це тим, що опір усіх чинників перебігу процесу є сумірним. Значення температурного коефіцієнта у цій області дорівнює 1,3 – 2.

Загальні принципи інтенсифікації гетерогенних ХТП

Відомості про область перебігу гетерогенного процесу та аналіз основного кінетичного рівняння дають підстави окреслити основні напрями інтенсифікації ХТП.

Якщо процес відбувається у кінетичній області, то основним чинником його інтенсифікації є збільшення температури. Забезпечення оптимального значення температури, крім суто технологічних особливостей, залежить ще й від економічних чинників, тобто від необхідних витрат на створення певного температурного режиму.

Якщо процес відбувається у зовнішньодифузійній області, то для його прискорення необхідно збільшувати швидкість руху передавальної фази. Але варто мати на увазі, що при здійсненні процесу у системі $P - T$ у реакторі з мішалкою, швидкість руху рідини має оптимальне значення. Подальше її збільшення понад це значення може привести до захоплення твердих частинок потоком рідини, які розпочнуть рухатися разом із нею. Збільшення швидкості руху рідини у реакторі не завжди означає збільшення швидкості передавальної фази щодо приймальної.

Якщо гетерогенний ХТП лімітується опором приймальної фази, тобто відбувається у внутрішньодифузійній області, то перш за все, необхідно зменшувати розміри частинок приймальної фази. Окрім того, зменшення розмірів частинок за однакової маси конденсованої речовини (рідини чи твердого тіла) приведе до збільшення їх кількості, а отже, і до зростання сумарної площі поверхні контакту фаз у гетерогенній системі. Це дає змогу збільшити значення двох членів рівняння (2.1) – коефіцієнта швидкості та площі поверхні. Отже, подрібнення (диспергування) приймальної фази у будь-якому випадку повинне сприяти збільшенню швидкості процесу.

Проте й у цьому випадку є певні застереження щодо необхідності досягнення мінімальних розмірів частинок. По-перше, подрібнення речовини потребує значних енергетичних витрат. По-друге, через малі розміри тверді частини можуть утворювати агрегати, зменшуючи при цьому площу поверхні. По-третє, дрібнодисперсні частини легко виносяться з реактору з рухливішою фазою, що призводить до втрат. По-четверте, дрібнодисперсні тверді частинки можуть створювати дуже великий гідравлічний опір у реакторах, що працюють у режимі ідеального витіснення.

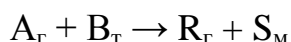
Гетерогенні некаталітичні процеси у системі Г – Т

Гетерогенні некаталітичні процеси у системі Г – Т є типовими в найрізноманітніших галузях хімічної промисловості. До них належать адсорбція і десорбція у процесах очищення газів від шкідливих чи небажаних домішок (поглинання сірководню оксидами цинку або заліза, осушування повітря синтетичними цеолітами або силікагелем); випалювання металічних руд; піроліз твердофазного палива; газифікація вугілля та деревини; отримання цементного клінкеру тощо.

Кінетичні моделі гетерогенних ХТП у системі Г – Т

Для опису гетерогенних процесів у системі Г – Т розроблено низку моделей, найпоширенішими з них є **квазігомогенна** модель та модель із **фронтальним переміщенням зони реакції** (модель із невзаємодіючим ядром).

Нехай відбувається процес, якому відповідає реакція:



Квазігомогенна (умовно гомогенна) модель передбачає, що гетерогенний процес відбувається одночасно в уьому об'ємі твердої частинки. Вважають, що хімічна взаємодія між газофазовим і твердофазовим реагентами відбувається лише після того, як газоподібний реагент проникне і достатньо рівномірно наситить тверду частинку, тобто утвориться умовно

гомогенна (квазігомогенна) система, у якій дифузія реагентів не лімітує перебігу процесу. Таке можливо за умови, коли газоподібний реагент легко й швидко проникне в середину частини, яка, очевидно, повинна бути високопористою, а хімічна реакція – достатньо повільною. Систематично перебіг процесу в часі за квазігомогенною моделлю зображено на рис. 2.3.

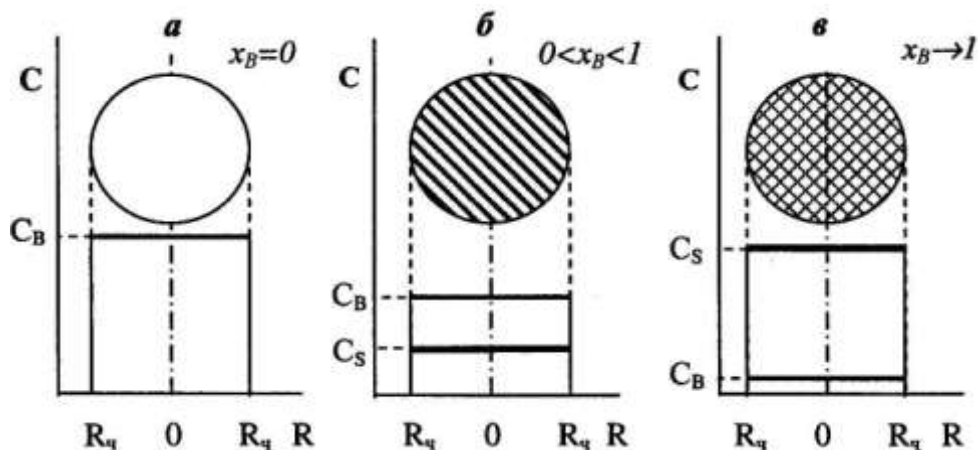


Рис. 2.3. Зміна концентрацій твердофазного реагенту B та твердофазного продукту S у різні моменти перебігу гетерогенного ХТП:

a – до початку реакції, $x_B = 0$;

б – у деякий момент перебігу процесу, $0 < x_B < 1$.

До початку хімічної реакції (за $\tau = 0$, $x_B = 0$) концентрація реагенту B є однаковою по всьому перерізу частинки з радіусом R (рис. 2.3, *a*). Після насичення газоподібними реагентом розпочинається хімічна взаємодія, внаслідок якої концентрація речовини B зменшується, а продукту S – зростає. Проміжний стан системи ($0 < x_B < 1$) зображений на рис. 2.3, *б*. Завершальна стадія процесу зображена на рис. 2.3, *в*, коли практично вся речовина B перетворилася в продукт S .

Наведена модель має доволі обмежене застосування, бо описує процеси за участю високодисперсних твердих частинок, які у реальних технологічних процесах трапляється не часто.

Модель з фронтальним переміщенням зони реакції

Зазначена модель найповніше враховує усі процеси у системі Г – Т (Р – Т), а тому застосовується ширше. Суть цієї моделі полягає у тому, що реакція між газо- і твердофазним реагентами розпочинається на зовнішній поверхні твердої частинки (точніше вона відбувається у зовнішньому тонкому шарі, який умовно приймають за сферичну поверхню). При цьому виникає (формується) фронт реакції. Лише після того, як твердофазний реагент у цьому тонкому прошарку повністю прореагує, зона реакції, а точніше її фронт, переміститься всередину частини – у наступний тонкий її шар. Так відбуватиметься доти, доки фронт реакції поступово не проникне аж до центра твердої частинки й процес повністю не завершиться.

У будь-який момент процесу за фронтом реакції залишається зона, яка складається з твердофазового продукту реакції (S_T) та інертної речовини, яка входила у початковий склад твердої частинки. Попереду фронту реакції знаходиться (аж до закінчення реакції) непрореагована тверда речовина, яку називають **ядром частинки**. Тому ця модель має ще й іншу назву – **модель з непрореагованим ядром**. Очевидно, що під час перебігу процесу розміри ядра частинки поступово зменшуються до нуля. Особливість моделі полягає у тому, що в часі відбувається зміна радіуса непрореагованого ядра за сталої концентрації твердофазного реагенту в ньому, тоді як радіус частинки не змінюється. Схематично перебіг процесу у часі, відповідно до моделі з фронтальним перенесенням зон реакції наведено на рис. 2.4.

Фронтальне переміщення зони реакції всередину частинки враховує, на відміну від квазігомогенної моделі, істотний вплив на гетерогенний процес дифузійних явищ, зокрема, перенесення газоподібного реагенту у внутрішні області частинки. Саме від інтенсивності дифузії газоподібного реагенту у передавальній та приймальній фазах і його хімічної активності буде залежати загальна швидкість ХТП у системі Г – Т (Р – Т).

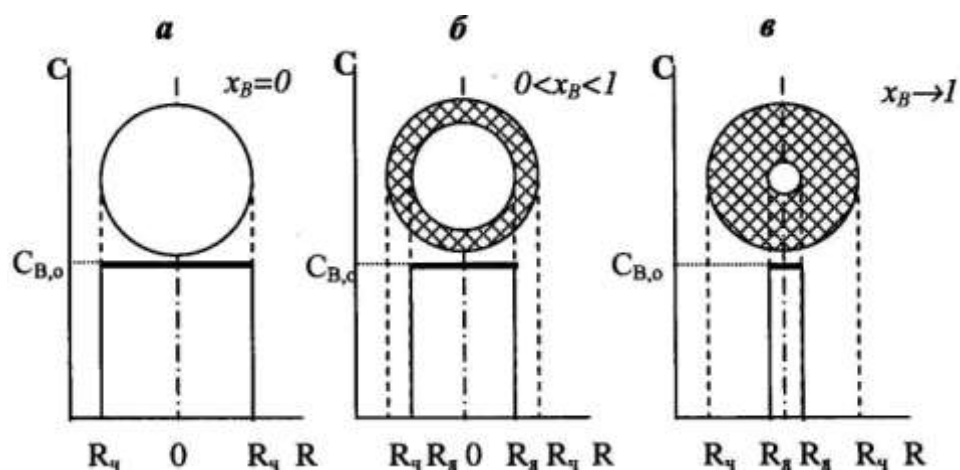


Рис. 2.4. Зміна концентрації твердо фазового реагенту В під час перебігу процесу:

$$a - x_B = 0;$$

$$b - 0 < x_B < 1;$$

$$v - x_B \rightarrow 1.$$

Гетерогенні некаталітичні процеси у системах Г – Р та Р – Р

Хіміко-технологічні процеси за участю газоподібних і рідких реагентів досить розповсюджені в хімічних виробництвах.

Найхарактернішим процесом, що відбувається в системі Г – Р, є хемосорбція (поглинання рідиною газу) з подальшою хімічною взаємодією у рідкій фазі.

Саме хемосорбційні процеси характеризуються масопередачею як фізичним явищем і супровідною хімічною взаємодією. Інші процеси, що також належать до системи Г – Р, переважно є фізичними процесами (дистиляція, ректифікація, конденсація).

Значно менш поширеними, порівняно з газорідними, є системи, утворені рідинами, що не змішуються. Основним типом процесів в системі Р – Р є екстракція – перехід компонента однієї рідини в об'єм іншої.

Загалом закономірності процесів у системах Г – Р і Р – Р є аналогічними. Тому надалі проаналізуємо лише процеси в системі Г – Р, як більш поширені у хімічній технології і при здійсненні природоохоронних заходів.

Кінетичні моделі процесів у системі Г–Р (Р – Р)

Для опису гетерогенних процесів у системі Р – Г (Р – Р) найчастіше використовують наступні моделі:

Плівкова модель

Основні положення плівкової теорії наступні:

1. В обох фазах безпосередньо біля межі розподілу фаз є тонкий межовий шар речовини у вигляді нерухомої або ламінарної плівки. У середині плівки перенесення речовини здійснюється тільки стаціонарною молекулярною дифузією.

2. На межі розділу фаз існує речовина, яка описується законом Генрі:

$$P_A^* = H \cdot C_A^*, \text{ де}$$

P_A^* – парціальний рівноважний тиск реагента A у газовій фазі; H – коефіцієнт Генрі; C_A^* – рівноважна концентрація реагента A у рідкій фазі.

3. За межами плівок в об'ємах відповідно газової та рідкої фаз концентрації реагуючих речовин є сталими внаслідок конвективного і турбулентного перенесення. Унаслідок цього градієнти концентрацій виникають лише у прилеглих плівках, де зосереджено весь дифузійний опір масоперенесенню.

Розглянемо три окремі випадки, коли швидкість реакції є дуже високою (миттєва реакція), високою (швидкісна реакція) та малою (повільна реакція).

У випадку перебігу **миттєвої реакції** реагенти A і B , які дифундують назустріч один одному, миттєво реагують у середині рідинної плівки на деякій умовній площині – зоні реакції, розміщеній на віддалі δ , від поверхні розділу фаз. Унаслідок миттєвої і незворотної взаємодії концентрація реагентів у зоні реакції різко зменшується до нуля. Лімітуючою стадією такого процесу є дифузія газу через межову газову плівку до поверхні розділу фаз, тобто процес відбувається в зовнішній області.

Режим миттєвої реакції спостерігається у випадку перебігу йонних реакцій, які полягають в обміні речовин протонами. Прикладами таких реакцій можуть бути: поглинання амоніаку нітратною кислотою, абсорбція «кислих» газів (SO_2 , H_2S) водними розчинами лугів, сульфування олеумом ароматичних вуглеводнів тощо.

Режим **швидкої реакції** відрізняється зменшенням швидкості хімічної реакції порівняно з миттєвою і призводить до закономірного розширення зони реакції. При цьому можливі дві схеми перебігу процесу:

1. Зона реакції обмежується межами ламінарної плівки рідкої фази. Це означає, що за час дифузії через межову рідинну плівку розчинений газоподібний реагент *A* встигає повністю провзаємодіяти з рідким реагентом *B*, перетворюючись при цьому у продукт. Тому у внутрішній області (ядро потоку) він не надходить.

2. Зона реакції розташована не тільки у межовій плівці, але й поширюється на частину турбулізованого потоку рідин. У цьому випадку розчинений реагент *A* не встигає повністю провзаємодіяти за час його дифундування через межову плівку, тому частина його потрапляє в ядро потоку.

Особливістю режиму швидкої реакції є одночасний перебіг дифузійних і хімічних явищ у межовій плівці рідкої фази, яка стає дифузійно-реакційною зоною. Режим швидкої реакції спостерігається, наприклад, при абсорбції CO_2 водними розчинами їдкого натру, моно- та діетаноламінів.

Режим **повільної реакції** характеризується настільки малою швидкістю реакції, що хімічним перетворенням розчиненого компонента *A* протягом часу його дифузії через межову рідинну плівку можна знехтувати, тоді реакція відбувається в ядрі потоку рідини

У режимі повільної реакції процес відбувається переважно у кінетичній області, хоча може спостерігатися також дифузійно-кінетична область. У кінетичній області відбуваються такі технологічні процеси, як сульфування

та нітрування ароматичних сполук, гідрування, рідкофазне хлорування та окиснення ненасичених вуглеводнів тощо.

Модель оновлення поверхні (модель проникності)

Зазначена модель ґрунтується на припущенні того, що через деякі проміжки часу відбувається заміщення елементів рідини, які знаходяться біля поверхні розділу фаз, рідиною із глибинних шарів, причому ці елементи рідини характеризуються однаковим початковим складом. Протягом часу, поки елементи рідини знаходяться біля поверхні розділу фаз, відбувається абсорбція газоподібного реагенту за умови, що елемент є нерухомим і має нескінченну глибину. Швидкість абсорбції у такому умовно нерухомому елементі є величиною змінною, вона зменшується в часі, бо відбувається насичення рідини газом, унаслідок чого рушійна сила процесу закономірно зменшується. Отже, абсорбцію згідно з цією моделлю розглядають як нестационарний процес.

Моделі оновленої поверхні видаються реалістичнішими, ніж плівкові, бо рідку фазу розглядають не як нерухому, а у динаміці, що значно точніше відображає поведінку рідини в адсорбційному процесі. Однак математичний апарат, який використовується в таких моделях є значно складнішим. Тому на практиці частіше застосовують простішу модель – плівкову.

Розділ 3. Каталітичні хіміко-технологічні процеси

Для промислового використання будь-якої хімічної реакції необхідною вимогою є висока швидкість досягнення великого виходу продукту. Але багато хімічних реакцій, які мають промислове значення і є термодинамічно можливими, практично не відбуваються через величезну енергію активації. Відомо, що подолати високий енергетичний бар'єр можна значним підвищенням температури. При цьому реакція прискорюється внаслідок збільшення кінетичного руху молекул, тобто зростання ймовірності їх зіткнення і хімічної взаємодії. Підвищення температури є економічно не вигідним, але навіть не зважаючи на матеріальні затрати не завжди вдається досягти активного перебігу процесу. В оборотних екзотермічних процесах при підвищенні температури рівновага реакції зміщується у зворотній бік. Часто підвищення температури призводить до термічного розкладу реагентів. Крім того, значне підвищення температури обмежується можливостями сучасних конструкційних матеріалів. У всіх цих випадках необхідно застосовувати каталіз.

Каталітичні реакції описуються загальними законами термодинаміки і кінетики, проте в присутності каталізаторів ці реакції прискорюються в тисячі й мільйони разів і вимагають значно нижчих температур, що економічно вигідно. Цілу низку технологічних процесів вдалося здійснити лише завдяки застосуванню каталізаторів.

Якщо в процесі утворюється декілька продуктів (цільовий і побічні), то максимальний вихід цільового продукту можна одержати, застосовуючи **селективний каталіз**, в кому прискорюється хімічна реакція утворення саме цільового продукту, а на швидкість побічних реакцій каталізатор у цьому випадку не впливає.

Каталізом називається значна зміна швидкості хімічних реакцій під впливом особливих речовин – каталізаторів, які, беручи участь в реакції, не змінюють свого хімічного складу після закінчення реакції.

Каталітичні процеси поділяються на гомогенні, гетерогенні і ферментативні (мікрогетерогенні).

У **гомогенному** каталізі каталізатор і речовина, що реагують між собою, знаходяться в одній фазі – газі або рідині. У **гетерогенному** каталізі реагенти і каталізатор знаходяться у різних фазах. **Ферментативний (мікрогетерогенний)** каталіз відбувається за участю біокаталізаторів білкової природи (ферментів, ензимів), що утворюють колоїдні розчини. Ферментативний каталіз відбувається надзвичайно швидко.

Якщо в присутності каталізатора реакція прискорюється, то таке явище називається позитивним каталізом. Використовуються також речовини, які сповільнюють швидкість хімічних реакцій – це **інгібітори**. Таке явище називається **негативним** каталізом.

Загалом прискорювальна дія каталізатора принципово відрізняється від дії інших чинників, що інтенсифікують хімічні реакції: температури, тиску, концентрації, площі поверхні контакту фаз, гідродинамічних умов. У разі введення в систему каталізатора швидкість руху молекул не змінюється. Каталізатор також не впливає на зсув рівноваги, а лише прискорює її досягнення в умовах заданої температури та тиску.

Вплив прискорювальної дії каталізаторів полягає у зниженні енергії активації, що відбувається в наслідок зміни механізму реакції.

Гомогенний каталіз

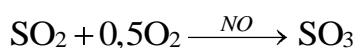
Найпоширенішою теорією, яка пояснює дію каталізатора в гомогенному каталізі, є так звана теорія проміжних сполук”. Згідно з цією теорією механізм каталізу полягає у швидкому утворенні між реагентами і каталізатором нестійких проміжних сполук, після розкладу яких утворюються продукти реакції, а каталізатор вивільнюється в незмінному вигляді.

Процеси гомогенного каталізу за фазовим станом реагуючих речовин і каталізатора можна поділити на **рідкофазові** і **газофазові**.

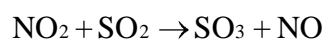
У рідкофазових процесах реагуючі речовини і каталізатор є рідинами, що утворюють одну фазу. Розрізняють окиснювально-відновлювальний (гомолітичний) і кислотно-основний (гетеролітичний) механізми рідкофазового гомогенного каталізу.

Газофазовий гомогенний каталіз застосовується порівняно рідко. Він здійснюється за молекулярним і радикальним (ланцюговим) механізмом. За молекулярним механізмом відбувається обмін атомами між каталізатором і реагентами.

Сумарна реакція окиснення сульфур (IV) оксиду нітроген (II) оксидом має вигляд:



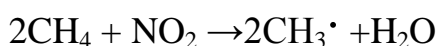
за участю каталізатора процес проходить наступні стадії:



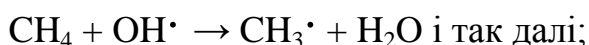
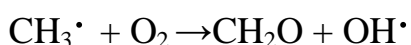
В разі реакції радикального механізму прискорення реакції відбувається в наслідок утворення в процесі частинок з підвищеною енергією – вільних радикалів.

Типовим прикладом таких реакцій є окиснення метану в формальдегід у присутності нітроген (IV) оксиду як каталізатора:

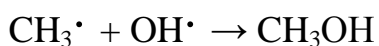
1. Зародження ланцюга



2. Продовження ланцюга



3. Закінчення ланцюга



Головним недоліком гомогенного каталізу є труднощі відділення каталізатора від кінцевої продукційної суміші (рідини або газу), внаслідок чого частина каталізатора втрачається назавжди, а продукт забруднюється ним. У гетерогенному каталізі газова або рідка реакційна суміш легко відділяється від твердого каталізатора і це послужило однією з найважливіших причин широкого розповсюдження гетерогенного каталізу.

Гетерогенний каталіз на твердих каталізаторах

Каталізаторами в гетерогенному каталізі зазвичай служать метали та їх оксиди, що добре проводять електричний струм. При цьому найбільшою каталітичною активністю і розмаїттям каталітичної дії володіють метали великих періодів I, VI, VII і VIII груп періодичної системи елементів: Cu, Ag, Cr, Mo, W, V, Fe, Co, Ni, Pt, Pd тощо. Усі ці метали є перехідними елементами з незавершеною d-оболонкою і володіють певними властивостями, які сприяють каталітичній активності, а саме: змінним ступенем окиснення, схильністю до комплексоутворення, невисокою роботою переходу електронів з одного енергетичного рівня на інший тощо.

Важливу роль у каталізі відіграють активні центри, тобто ділянки поверхні, які володіють підвищеною активністю і особливими адсорбційними властивостями. Це геометричні неоднорідні поверхні: піки, кути, ребра кристалів або дефекти поверхні. Активні центри можна розглядати як групи атомів, які найменше зв'язані з поверхнею і знаходяться в найсприятливіших умовах для електронного обміну. Адсорбція реагентів відбувається насамперед на активних центрах і супроводжується переходом електронів в d-оболонку від реагуючої молекули до каталізатора і від каталізатора до реагуючої молекули.

Процес каталізу газоподібних реагентів на твердих каталізаторах складається з таких елементарних стадій:

- 1) дифузія реагуючих речовин з газової фази до поверхні каталізатора;

- 2) дифузія реагентів у пористих зернах каталізатора;
- 3) активована адсорбція реагентів на активних центрах каталізатора з утворенням проміжних поверхневих сполук — активних комплексів: “реагент — каталізатор”;
- 4) перегрупування атомів з утворенням поверхневих компонентів “продукти реакції — каталізатор” та десорбція продуктів реакції з активних центрів;
- 5) дифузія продуктів у порах зерен каталізатора;
- 6) дифузія продуктів з поверхні каталізатора в об’єм газового потоку.

Загальна швидкість гетерогенного каталітичного процесу залежить від швидкостей окремих його стадій і лімітується найповільнішою з них.

Третя і четверта стадії мають хімічний характер і прискорюються насамперед підвищенням температури. Першу і останню стадії найефективніше прискорювати перемішуванням реагуючих фаз. Найефективнішими способами прискорення другої і п’ятої стадій є зменшення розміру зерен і збільшення діаметра пор каталізатора. Підвищення концентрації реагуючих речовин або тиску прискорює як дифузійні, так і кінетичні стадії каталізу.

Вимоги до промислових каталізаторів

Існуючі теорії каталізу дають змогу передбачити каталітичну дію різних сполук. Вибраний на підставі теоретичних засад каталізатор обов’язково перевіряється експериментально. Якщо каталізатор для заданого процесу підібраний, то перш ніж рекомендувати його для впровадження, потрібно з’ясувати, чи відповідає цей каталізатор певним вимогам, які висуваються до нього промисловістю.

Промислові каталізатори повинні володіти:

- 1) достатньо високою активністю щодо реакції;
- 2) мінімальною тривалістю контактування;

- 3) низькою температурою закалення, тобто мінімальною температурою реакційної суміші, за якої процес на твердому каталізаторі відбувається з достатньою для промислових умов швидкістю;
- 4) стійкістю до дії контактних отрут;
- 5) високою селективністю;
Селективний (вибірковий) каталіз — це каталіз, в якому з декількох можливих реакцій прискорюється лише одна цільова
- 6) великою питомою поверхнею;
- 7) доступністю і дешевизною;
- 8) належними фізичними властивостями (високою механічною міцністю, термостійкістю, теплопровідністю тощо).

Склад і виготовлення каталізаторів

Промислові тверді каталізатори переважно – складні суміші, які називають контактною масою. У ній одні речовини є **власне каталізаторами**, інші **активаторами (промоторами)**, треті – **носіями**.

Носії – це термостійкі, інертні пористі речовини, які володіють високою поверхнею і на які осадженням або іншими способами наносять каталізатор. Застосування носіїв покращує властивості каталізаторів, збільшує площу контакту між реагентом і каталізатором і значно знижує їх вартість. Як носії застосовують пемзу, азбест, селікагель тощо.

Активатори (промотори) – речовини, що підвищують активність власне каталізатора. Механізм дії активатора може бути різним, він може утворювати з каталізатором активні хімічні сполуки, може змінювати електрофізичні властивості поверхні каталізатора або ж розвивати і стабілізувати його поверхню. У останньому випадку активатори називаються **структурними**.

Для виготовлення каталізаторів найчастіше використовують такі способи:

1) осадження гідроксидів або карбонатів із розчинів їх солей на носій і прожарювання контактної маси;

2) сумісне пресування всіх компонентів;

3) сплавлення декількох речовин з наступним вилуговуванням одного з компонентів або відновлення металів (скелетні каталізатори);

4) просочування пористого носія розчином, в якому міститься каталізатор і активатор з наступним прожарюванням маси.

Каталізатор використовують зазвичай у вигляді зерен, таблеток, гранул, іноді у вигляді тоненьких сіток із металів та їх сплавів.

Розділ 4. Хімічні реактори

4.1. Основні положення. Вимоги до хімічного реактора як основного апарата ХТС

Хімічним реактором (ХР) називається апарат, в якому відбуваються хімічні реакції, що супроводжуються явищами масо- і теплообміну. Усі апарати, розташовані до ХР, призначені для підготовки сировини до її хімічної переробки, всі ті, що знаходяться після нього, необхідні для розділення утворених продуктів.

Вимоги до ХР:

1. Максимальна продуктивність та інтенсивність роботи.
2. Високий вихід продукту, максимальний ступінь перетворення сировини і найбільша селективність процесу.
3. Мінімальні енергетичні витрати на перемішування і переміщення матеріалів через реактор, а також раціональне використання теплоти екзотермічних реакцій і теплоти, яка підводиться в реактор ззовні для нагрівання реагентів до оптимальних температур.
4. Легка керованість, усталеність параметрів і безпечність роботи.
5. Низька вартість виготовлення і ремонту реактора.

Структурні елементи ХР

Будь-який ХР складається з таких структурних елементів: реакційного об'єму, в якому власне і відбуваються хімічні реакції; пристроїв для введення і виведення матеріальних та енергетичних потоків; пристроїв для змішування і розподілу реагентів та перемішування реакційної маси; теплообмінні елементи для відведення теплоти екзотермічних реакцій і підведення теплоти для здійснення ендотермічних реакцій. На рис.4.1 показано найважливіші структурні елементи типового ХР.

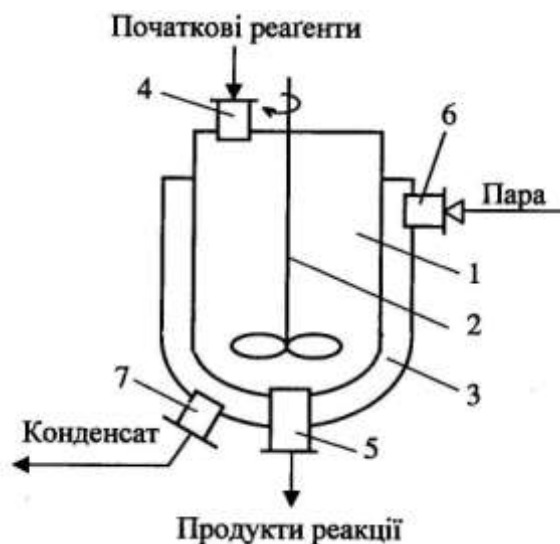


Рис. 4.1. Структурні елементи реактора:

- 1 – реакційний об'єм;
- 2 – пристрій для перемішування;
- 3 – теплообмінна оболонка;
- 4 – штуцер для введення початкових реагентів;
- 5 – штуцер для виведення продуктів реакції;
- 6 – пристрій для введення нагрітого агента;
- 7 – штуцер для виведення конденсату водяної пари.

Класифікація хімічних реакторів

Хімічні реактори класифікуються:

- 1) за схемою руху потоків – реактори з протитечієм, прямотечієм і перехресним рухом;
- 2) за структурою перемішування потоків у реакційній зоні – реактори повного (ідеального) змішування і реактори ідеального витіснення;
- 3) за тепловим режимом – реактори адіабатичні, ізотермічні і політермічні;
- 4) за характером перебігу процесу в часі – реактори періодичної, напівперіодичної і безперервної дії;

5) за усталеністю параметрів роботи реактора в часі або в кожній точці його об'єму – реакції стаціонарні (з усталеним режимом) і нестаціонарні (з неусталеним режимом).

4.2. Ізотермічні процеси у хімічному реакторі. Реактори ідеального витіснення (РІВ)

До реакторів, що працюють за моделлю РІВ, належать апарати колонного та трубчатого типу. Відповідно до моделі РІВ (рис.4.2) вважають, що реагуючі частинки рухаються вздовж осі реактора рівномірно і прямолінійно, повздовжне і поперечне перемішування потоку реакційної системи відсутнє. Реактори типу РІВ можуть бути тільки безперервної дії.

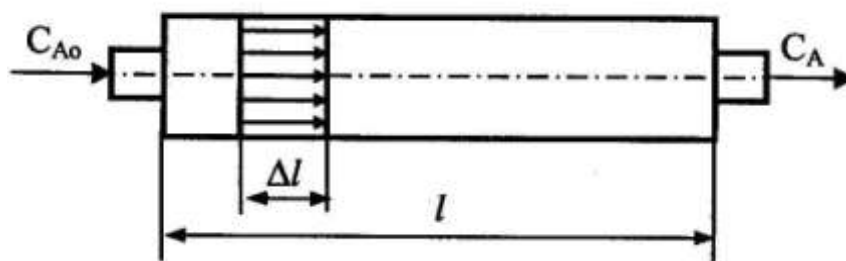


Рис.4.2. Модель реактора ідеального витіснення

Реактори ідеального змішування (РІЗ)

Реактори цього типу – це ємнісні апарати, в яких здійснюється дуже інтенсивне перемішування реагентів. Будь-який елемент об'єму реагенту миттєво змішується із реакційною сумішшю, то швидкість циркуляції потоку за висотою та перерізом реактора є значно більшою, ніж швидкість лінійного переміщення вздовж його осі.

Режим ідеального змішування забезпечується дуже інтенсивним перемішуванням реакційного середовища механічними мішалками, циркуляційними насосами або стисненим повітрям (рис.4.3)

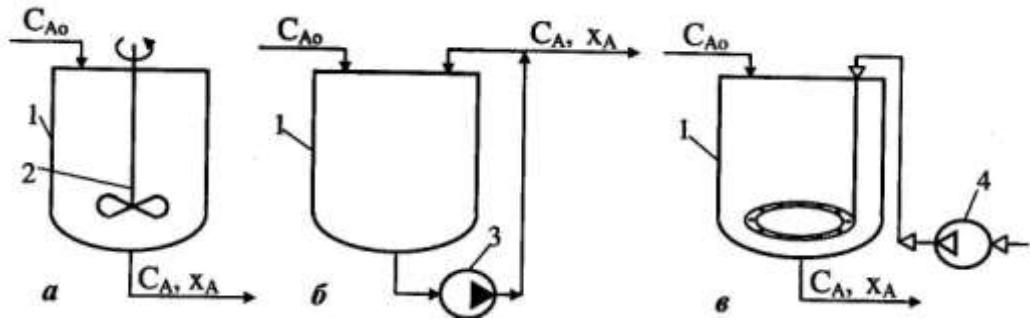


Рис.4.3. Схематичне зображення РІЗ:

- а) – з механічною мішалкою;
- б) – з циркуляційним насосом;
- в) – з пневматичним перемішуванням;

1 – корпус реактора; 2 – мішалка; 3 – циркуляційний насос; 4 – компресор.

Реактори ідеального змішування періодичної дії (РІЗ–П)

У РІЗ–П хіміко-технологічний процес відбувається у замкненій системі: спочатку завантажують вихідні реагенти, а продукти реакції вивантажують лише після закінчення процесу. Під час реакції жодні речовини в реактор не вводяться і не виводяться з нього. РІЗ–П належить до непроточних реакторів.

Залежність зміни концентрації реагенту, швидкості та ступеня перетворення в РІЗ–П у часі має наступний вигляд (рис.4.4).

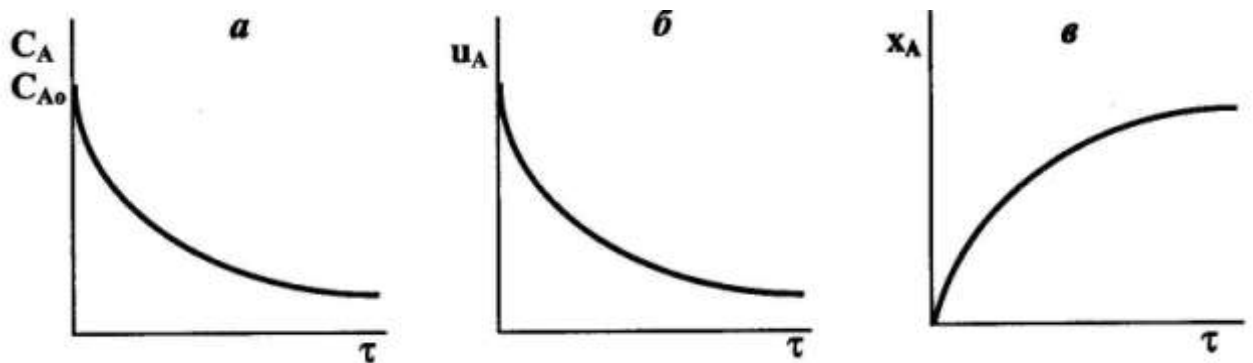


Рис.4.4. Зміна концентрації реагенту (а), швидкості (б) та ступеня перетворення (в) в РІЗ–П у часі

Реактори ідеального змішування безперервної дії (РІЗ–Б)

Реактор типу РІЗ–Б належить до відкритих систем, в яких введення вихідних реагентів і виведення продуктів здійснюється безперервно. Такі реактори належать до проточних апаратів. Завдяки постійному введенню свіжого реагенту та інтенсивному перемішуванню в усьому об'ємі реактора дуже швидко встановлюється однакова концентрація реагентів та продуктів, швидкість реакції та ступінь перетворення (рис.4.5)

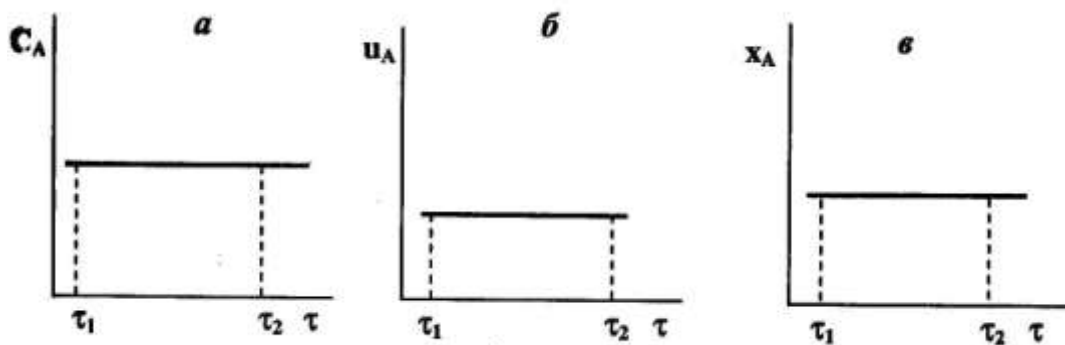


Рис. 4.5. Зміна параметрів процесу в РІЗ–Б в часі: а- концентрації реагенту; б – швидкості реакції; в – ступеня перетворення

У реальних умовах під час запуску, виходу на режим, зупинки ці реактори працюють у нестационарному режимі. Однак зазначені стадії роботи реактора безперервної дії за тривалістю є значно меншими, ніж роботи в усталеному режимі.

Каскад реакторів ідеального змішування безперервної дії (КРІЗ–Б)

Суттєвим недоліком одиничного РІЗ–Б є низький ступінь перетворення. Для його збільшення необхідно забезпечити більшу тривалість перебування реагентів у реакторі, а з цим зв'язана необхідність застосування реакторів великих об'ємів. Тому збільшити цей час можна, використовуючи декілька однакових послідовно з'єднаних між собою РІЗ–Б, які утворюють каскад КРІЗ–Б (рис.4.6).

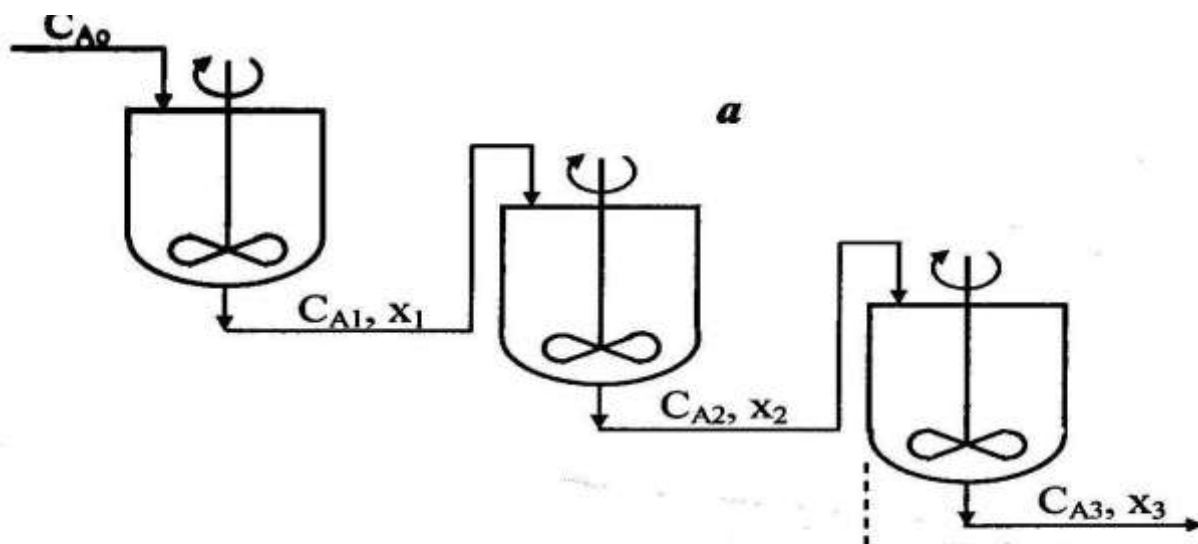


Рис. 4.6. Каскад реакторів ідеального змішування безперервної дії

У кожному наступному реакторі каскаду рушійна сила процесу є меншою, ніж у попередньому, бо концентрація реагенту зменшується, тому приріст ступеня перетворення у кожному наступному реакторі буде відповідно меншим. Але завдяки тому, що реакторів у каскаді є декілька, сумарна рушійна сила процесу є більшою, ніж в одиничному РІЗ–Б такого самого об'єму. Отже, сумарний ступінь перетворення в КРІЗ–Б є вищим.

Порівняльна характеристика проточних реакторів ідеального змішування та ідеального витіснення

Ефективність роботи реакторів різних типів можна порівнювати за різними показниками: ступенем перетворення за однакових реакційних об'ємів; необхідними для досягнення заданого ступеня перетворення реакційними об'ємами; вибірковістю (селективністю) процесу; виходом продукту тощо.

Порівняємо перебіг процесу в апаратах РІЗ–П і РІВ. Час, необхідний для досягнення заданого ступеня перетворення, буде однаковим, а отже, за однакових витрат реагентів об'єми реакторів будуть рівні. Але в РІЗ–П тривалість циклу роботи охоплює ще й допоміжні операції, під час яких

хімічне перетворення не відбувається. Тому інтенсивність роботи РІВ є вищою, ніж РІЗ–П.

Порівняємо роботу РІВ та РІЗ–Б за часом, який необхідний для досягнення однакового ступеня перетворення. У РІВ відбувається поступове планове зменшення концентрації реагенту за довжиною реактора, а у РІЗ–Б – різке стрибкоподібне зменшення концентрації до кінцевого значення за будь-якою просторовою координатою. Наявність градієнта концентрації у РІВ призводить до того, що у такому реакторі швидкість реакції, яка визначається законом діючих мас, завжди буде більшою, ніж у РІЗ–Б, у якому градієнт концентрацій прямує до нуля. Отже, для досягнення заданого ступеня перетворення у РІВ потрібно менше часу, ніж у РІЗ–Б.

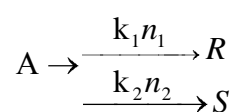
Порівняємо роботу реакторів, які працюють за моделлю ідеального змішування, але характеризуються різним режимом роботи у часі, тобто РІЗ–Б і РІЗ–П.

У РІЗ–П позитивний економічний ефект (прибуток) досягається за меншої продуктивності, ніж у РІЗ–Б. Отже, незважаючи на суттєві недоліки (більша трудомісткість операцій під час експлуатації, не стаціонарність роботи, складність автоматизації, вищі енергетичні витрати тощо) реактор періодичної дії доцільно використовувати у малотоннажних виробництвах або тоді, коли безперервний технологічний процес організувати неможливо.

Вибір реактора і селективність

Якщо у реакторі відбувається складний ХТП, то його ефективність тим вища, чим більший вихід цільового продукту, тобто чим більша селективність процесу.

Нехай у реакторі відбуваються паралельні реакції за схемою:



де R, S – цільовий і побічний продукти, відповідно; k_1 , k_2 – константи швидкості основної і побічної реакцій.

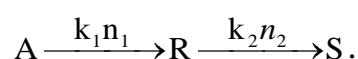
За умови перебігу реакції за сталої температури $k_1/k_2 = \text{const}$, а тому селективність залежить лише від концентрації реагенту А і порядків обох реакцій.

Якщо порядок цільової реакції вищий, ніж побічної ($n_1 > n_2$), то збільшення концентрації вихідної речовини А призведе до збільшення селективності процесу. Для досягнення високих значень селективності необхідно підтримувати високу концентрацію речовини А, щоб забезпечити максимальну рушійну силу процесу. Тому найвигідніше застосовувати РІВ, КРІЗ–Б або РІЗ–П, у яких середня різниця концентрацій є вищою, ніж у РІЗ–Б.

Якщо порядок цільової реакції є меншим, ніж побічної, тобто $(n_1 - n_2) < 0$, то при збільшенні C_A селективність зменшується. Отже, у цьому випадку доцільно використовувати РІЗ–Б.

Якщо порядки обох реакцій є однаковими, то концентрація реагенту на селективність не впливає. Отже, селективність від типу реакції не залежить. Для збільшення селективності у цьому випадку змінюють температуру так, щоб $k_1 \gg k_2$, або підбирають каталізатор селективної дії в обох випадках намагаються збільшити співвідношення k_1/k_2 .

Розглянемо випадок, коли у реакторі відбуваються послідовні процеси



У разі $n_1 = n_2$, підвищення концентрації C_A призведе до зростання селективності. Отже, як вже зазначалося вище, у цьому випадку доцільно застосовувати РІВ, КРІЗ–Б або РІЗ–П. Але, крім концентрації реагенту, на селективність процесу істотно впливатиме співвідношення констант реакції (k_1/k_2).

Якщо $k_2 \gg k_1$, то найдоцільнішим є застосування РІЗ–Б, який є головним елементом циклічної технологічної схеми: після проходження матеріального потоку через реактор продукт відділяється, а непрореагована речовина повертається на повторне перероблення. Можливе використання

технологічної схеми, сформованої за принципом каскаду, в якому після кожного реактора із матеріального потоку відділяється продукт.

Якщо $k_1 > k_2$, то максимальна селективність досягається у разі збільшення ступеня перетворення. У цьому випадку доцільно застосовувати РІВ, РІЗ–П або КРІЗ–Б, у яких забезпечується висока рушійна сила процесу, та використовуються технологічні схеми із рециклом.

4.3. Неізотермічні процеси в хімічних реакторах

Теплові режими хімічних реакторів.

Температура хімічного процесу суттєво впливає на його остаточні результати загалом і, особливо, на хімічну реакцію.

Залежно від температурного режиму розрізняють три основних типи реакторів: адіабатичний, ізотермічний і політермічний (програмно-регульований).

Адіабатичними є реактори ідеального витіснення, що працюють без теплообміну через стінки реактора або теплообмінні елементи, а теплота, яка виділяється (або поглинається) в реакторі, акумулюється реакційною сумішшю. Адіабатичними переважно є РІВ, можуть бути також РІЗ–Б і РІЗ–П, стінки яких ретельно теплоізовані.

Ізотермічними називаються реактори, в яких процес відбувається за сталої температури в об'ємі реактора. Це досягається в РІЗ–Б завдяки підведенню чи відведенню теплоти реакції або внаслідок регулювання температури суміші, що надходить в реактор. Ізотермічним може бути також РІВ за умов перебігу процесів у ньому з малими тепловими ефектами або з низькою концентрацією вихідних речовин та невисокому значенні ступеня перетворення. Ізотермічними є також реактори, в яких екзо- та ендотермічні процеси практично врівноважуються.

Політермічними називаються реактори, в яких відбувається часткове тепловідведення або теплопідведення за допомогою теплообмінних елементів відповідно до заданої програми зміни температури. Це – РІВ,

Теплова усталеність хімічних реакторів

У проектуванні хімічних реакторів одним з головних завдань є визначення теплової усталеності того чи іншого реактора. У випадку перебігу ендотермічних реакцій необхідність визначення теплової усталеності не виникає. Це питання завжди потребує вирішення за умови перебігу в реакторі екзотермічних реакцій.

Поняття усталеності системи формується наступним чином: «Система вважається усталеною, коли після дії на неї будь-якого збурення вона повертається до попереднього стану після зняття цього збурення». Під збуреннями в системі мають на увазі зміну витрати початкових реагентів, погіршення тепловідведення, зміна чи нестабільність складу початкової реакційної суміші тощо.

Схеми створення оптимального теплового режиму в реакторах для здійснення екзо- та ендотермічних оборотних реакцій

Важливим виробничим завданням є підтримання оптимального температурного режиму кожного хімічного процесу. При цьому враховують умови рівноваги і кінетики перебігу хімічних реакцій, селективність за цільовим продуктом, термічну стійкість конструкційних матеріалів апаратів та каталізаторів тощо. Робота реактора в ізотермічних і політермічних режимах супроводжується теплообміном з теплообмінними елементами і довкіллям, тому, регулюючи цей теплообмін, температурний режим роботи реактора можна наблизити до оптимального.

В адіабатичному режимі роботи реактора теплообмін з довкіллям відсутній, тому для створення оптимального температурного режиму послідовно з'єднують декілька реакторів (або реакційних зон, як, наприклад, у багатополічкових контактних апаратах) і після кожного з них передбачають нагрівання (для ендотермічних реакцій) або охолодження (для екзотермічних реакцій) реакційної суміші.

Створити певний температурний режим для здійснення оборотних ендотермічних реакцій значно важче. У цьому випадку оптимальною є не якась одна температура, а температурна послідовність: процес варто починати за високої температури, а потім зі збільшенням ступеня перетворення температуру потрібно знижувати.

Існує декілька способів, які практично застосовують для досягнення оптимального температурного режиму. В одних випадках процес здійснюють у декілька стадій, підтримуючи на кожній стадії або адіабатичний або ізотермічний режими і охолоджуючи суміш після кожної стадії. А в інших випадках теплота від реакційної суміші відводиться безперервно у міру виділення її у процесі.

У будь-якому разі підтримувати оптимальний температурний режим тим легше, чим більше число реакторів у каскаді. Крім того, кількість теплоти, яка виділяється внаслідок перебігу реакції, є достатньою для того, щоб підігріти початкові реагенти до температури початку процесу, тобто забезпечити його **автотермічність**.

Розділ 5. Промислові хімічні реактори

Реактори для здійснення гомогенних процесів

Реактори для гомогенних процесів переважно належать до типової хімічної апаратури, що серійно випускається на машинобудівних підприємствах. Легкість перемішування компонентів гомогенних систем спрощує конструкцію реакторів для здійснення цих процесів.

Конструкції реакторів залежать від характеру середовища (газ, рідина), параметрів здійснення процесу і властивостей сполук, що беруть участь у реакціях.

Для **газофазових гомогенних** процесів переважно використовують камерні і трубчасті реактори. Змішування газів здійснюють у порівняно простих пристроях: соплах, ежекторах, відцентрових лабіринтних і каскадних змішувачах, змішувачах з відбійними перегородками тощо.

Камерні реактори – це циліндричні порожнисті апарати, всередині футеровані термо- або кислотостійкою керамікою (рис. 5.1) Змішувальні пристрої та пальники у цих реакторах виготовляються із легованих сталей або спеціальних металів (наприклад, для змішування водню та хлору в синтезі HCl ежектор виготовляється з танталу).

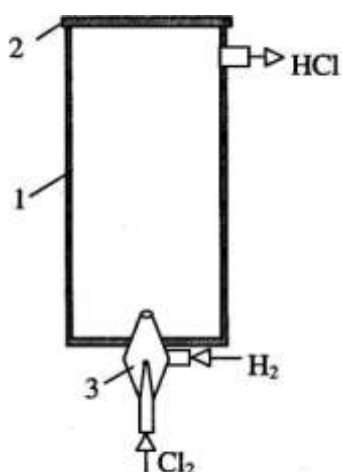


Рис. 5.1. Схема камерного реактора з ежекторним змішуванням реагентів:

1 – футерований корпус; 2 – кришка реактора; 3 – ежектор

Для інтенсифікації процесів і вирівнювання температурного поля в реакторі часто використовують перегородки, кільцеву насадку, тангенційне подавання газової суміші тощо. Так, для ефективного спалювання сірки її спочатку випаровують, пари сірки змішують з повітрям, а реакцію здійснюють в об'ємі з перегородками (рис. 5.2), які необхідні для продовження шляху реагентів, тобто для збільшення часу перебування в апараті.

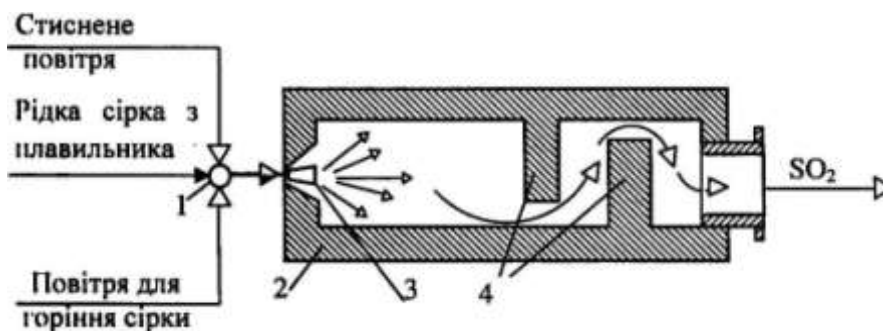


Рис. 5.2. Схема камерної печі з перегородками: 1- змішувач; 2 – корпус; 3 – форсунка; 4 – перегородки

Для хлорування метану використовують реактор, верхня частина якого заповнена насадкою з фарфорових кілець, що забезпечує рівномірний перебіг реакцій (рис. 5.3).

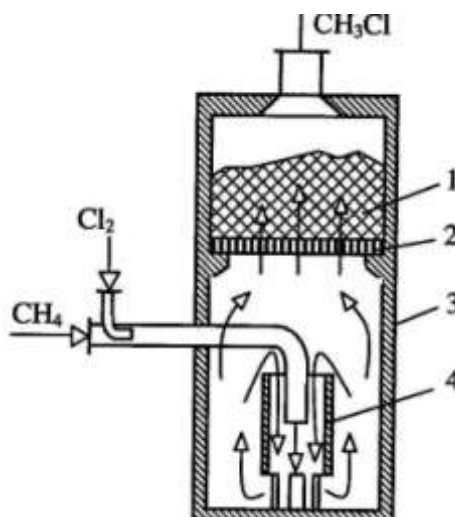


Рис. 5.3. Схема реактора для хлорування метану: 1 – насадка; 2 – колосникові ґрати; 3 – корпус; 4 – пристрій для циркуляції газу

Усе ширше використовується тангенційне подавання суміші газів у порожнисті колонні апарати. Наприклад, у виробництві сульфатної кислоти для спалювання рідкої сірки використовують більш інтенсивні циклонні печі (рис. 5.4).

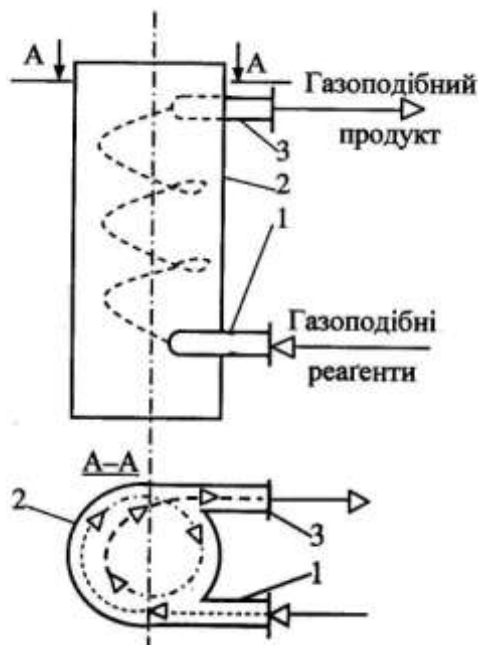


Рис. 5.4. Колонний порожнистий реактор з тангенційним введенням реагентів: 1 – штуцер для подавання реагентів; 2 – корпус; 3 – штуцер для виведення продуктів

За гідродинамічним режимом камерні порожнисті реактори, реактори з перегородками та з насадкою наближаються до реакторів ідеального витіснення (РІВ), за тепловим режимом – це політермічні реактори, за рухом потоків – прямотечійні.

Циклонні камерні реактори за гідродинамічним режимом наближаються до РІВ, за тепловим режимом – ізотермічні, за рухом потоків – прямотечійні.

Трубчасті реактори за конструкційними особливостями поділяються на два типи: «кожухотрубний теплообмінник» і теплообмінник «труба в трубі».

У трубчастому реакторі типу «кожухотрубний теплообмінник» (рис. 5.5) газофазові реагенти подаються трубним, а теплоносій – між трубним простором.

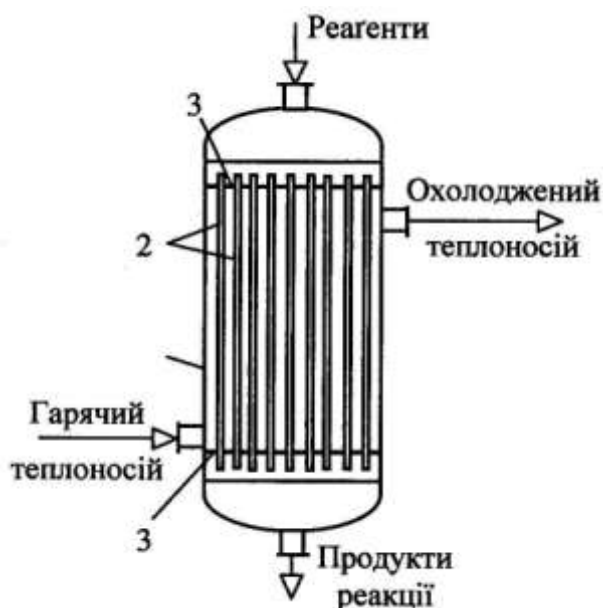


Рис. 5.5. Трубчастий реактор типу «кожухотрубний теплообмінник»:

1 – корпус; 2 – труби; 3 – трубні ґрати

Реактори типу «труба в трубі» (рис. 5.6) зазвичай використовують для реакцій, що відбуваються з великим тепловим ефектом. Кількість труб, розміщених послідовно і з'єднаних колінами може сягати 15 і більше – разом вони утворюють секцію. У реакторі великої потужності встановлюють десятки секцій, які об'єднують колекторами.

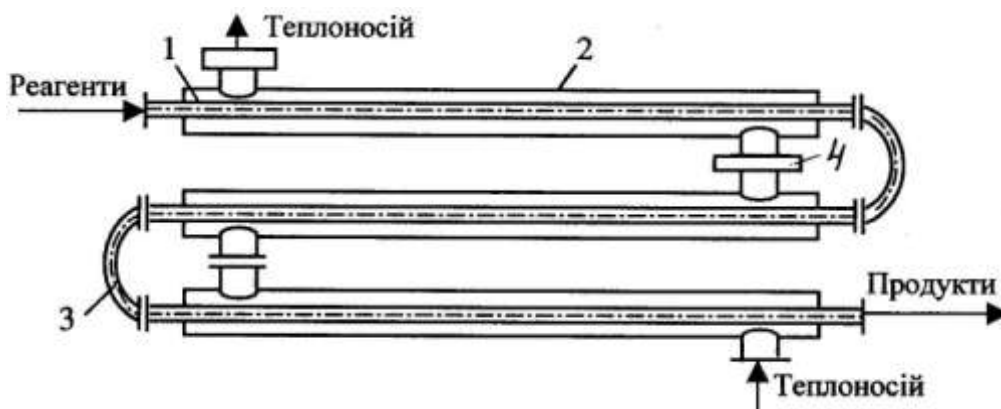


Рис. 5.6. Схема реактора типу: «труба в трубі»: 1- внутрішня реакційна труба; 2 – зовнішня труба (оболонка); 3 – калач; 4 – патрубок

Трубчасті реактори за гідродинамічним режимом наближаються до РІВ, за тепловим режимом – переважно політермічні, за рухом потоків – зазвичай протитечійні.

Для **рідкофазних гомогенних процесів** використовують реактори з перемішувальними пристроями, камерні, трубчасті, багатосекційні реактори, автоплави (апарати, що працюють під тиском).

Більшість **реакторів з перемішувальними пристроями** – це циліндричні порожнисті апарати, перемішування в яких здійснюється механічними мішалками (рис. 5.7) чи пневматично або за допомогою струменево-ежекторного пристрою.

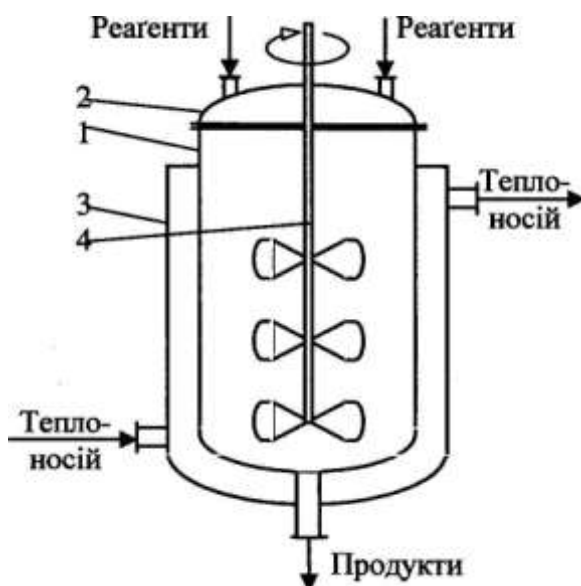


Рис. 5.7. Схема реактора з механічним перемішуванням: 1 – корпус, 2 – кришка; 3 – теплообмінна оболонка; 4 – мішалка

Вид мішалки, яку застосовують для перемішування певного реакційного середовища, залежить від густини і в'язкості, а також розмірів апарата. До найпоширеніших видів механічних мішалок належать пропелерні, лопатеві, рамні, якірні, турбінні тощо. Значно рідше застосовують мішалки шнекового типу.

У **реакторах з пневматичним перемішуванням** рівномірний розподіл реагентів здійснюється внаслідок барботування через шар рідини повітря або іншого газу (рис. 5.8), що подається через перфорований барботер.

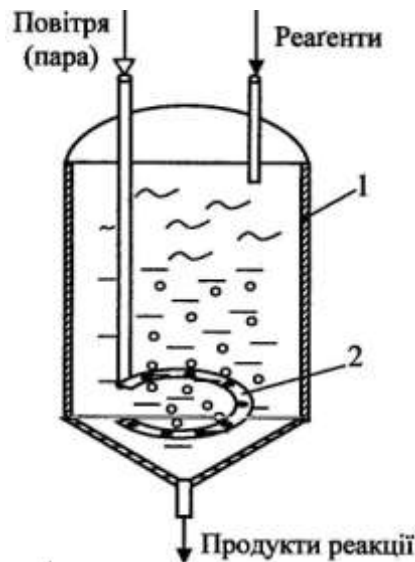


Рис. 5.8. Схема реактора з пневматичним перемішуванням:

1 – корпус; 2 – перфорований барботер

Струменево-ежекторне перемішування здійснюється шляхом подачі у внутрішню трубку ежектора меншого діаметра (дифузор) суміші реагентів, яка виходячи з нього, створює потужний циркуляційний струмінь (рис. 5.9). Інтенсифікація процесу в цьому випадку досягається як внаслідок інтенсивного перемішування реагентів, так і їх циркуляції в реакційному об'ємі.

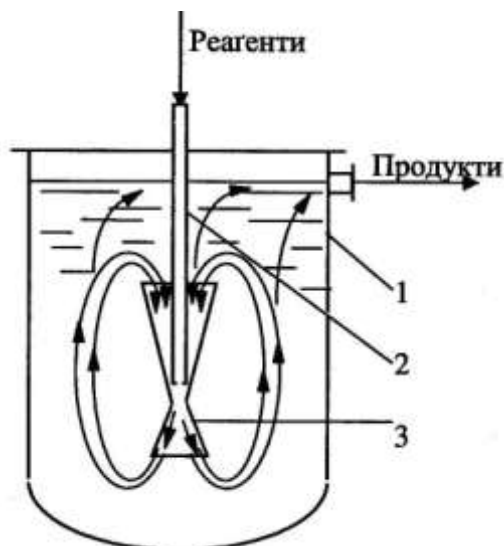


Рис. 5.9. Схема реактора із струменево-ежекторним перемішуванням:

1 – корпус; 2 – центральна труба для введення реагентів; 3 – ежектор

Більшість апаратів із перемішувальними пристроями мають теплообмінні оболонки. За гідродинамічним режимом усі ці апарати наближаються до РІЗ (безперервної або періодичної дії), за тепловим режимом – ізотермічні (рідше адіабатичні), за рухом потоків – прямотечійні.

З метою збільшення струменя перетворення і відповідно виходу продукту, використовують багато струменеві каскади реакторів з перемішувальними пристроями, кожний з яких працює РІЗ-Б; вони зазвичай є ізотермічними або політермічними, а рух фаз у них – прямотечійний (рис. 4.6).

Камерні реактори для рідкофазових процесів – це переважно колонні апарати із вмонтованими теплообмінниками, робота яких за гідродинамічним режимом наближається до РІВ, тепловий режим – адіабатичний, а рух потоків – прямотечійний. Для перемішування реакційної суміші і вирівнювання температури реакційний простір у таких апаратах деколи розділяють на секції ґратами або перфорованими перегородками (рис. 5.10).

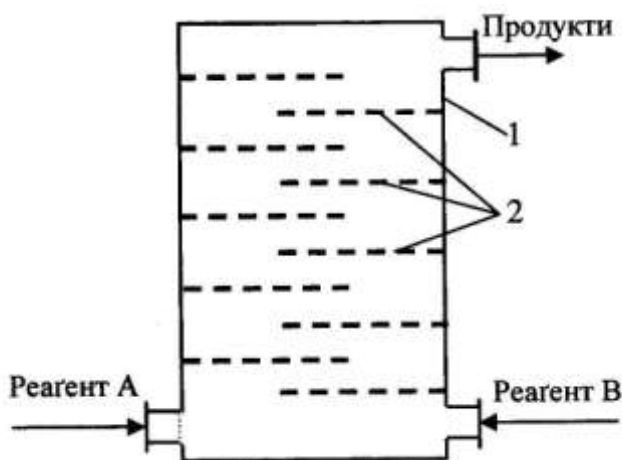


Рис. 5.10. Схема реактора з перфорованими перегородками:

1 – корпус; 2 – перфоровані перегородки

Трубчасті реактори для рідкофазних процесів за конструкцією, тепловим режимом та рухом реакційних мас аналогічні реакторам для газофазових процесів.

Реактори для здійснення гетерогенних процесів у системі газ-рідина

Для здійснення гетерогенних процесів у системі газ-рідина використовують типові обладнання, в якому відбуваються не тільки хімічні, але й фізичні масообмінні та теплообмінні процеси.

Залежно від конструкції, режиму руху та методів контакту газової та рідкої фаз, тобто способів збільшення площі поверхні рідкої фази, розрізняють **колонні, пінні та трубчасті** реактори.

Колонні реактори поділяють на: *плівкові* (насадкові, трубчасті та пластинчасті); *барботажні* (з ситоподібними та ковпачковими тарілками); з розпилюванням рідини (порожниста колона, циклонний скруббер, реактор з розпиленням рідини типу «труба Вентурі» тощо). За режимом руху ці реактори можуть бути прототечійні, протитечійні та із перехресним рухом фаз.

У *колонних плівкових реакторах* контакт фаз відбувається на поверхні насадки, якою рідина стікає тонкою плівкою (рис. 5.11).

Плівковий реактор – це циліндрична колона, в нижній частині якої розміщена опорна тарілка (колосник). На ній насипом або впорядкованими рядами вкладають насадку, що зрошується рідиною, яка подається зверху через спеціальні зрошувальні пристрої. За гідродинамічним режимом ці реактори наближаються до РІВ; працюють переважно у протитечійному режимі; за тепловим режимом роботи – адіабатичні.

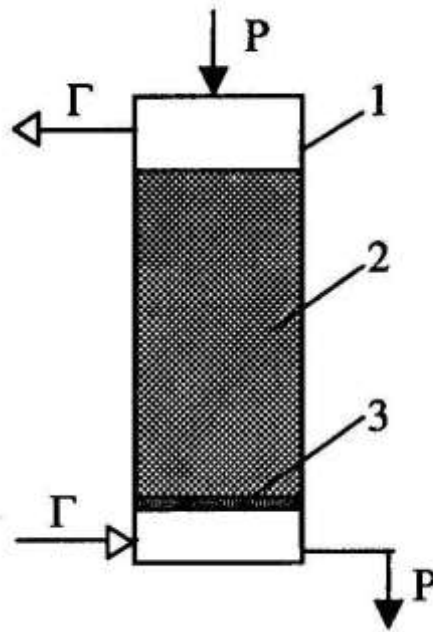


Рис. 5.11. Плівковий колонний реактор з насадкою:

1 – корпус; 2 – насадка; 3 – ґрати

Насадки повинні відповідати таким вимогам:

- мала насипна маса;
- велика питома площа поверхні;
- великий вільний об'єм;
- низький гідравлічний опір;
- добре змочування та рівномірність розподілу рідини;
- висока механічна міцність і корозійна стійкість у різних хімічних середовищах.

Універсальних насадок, які відповідали б усім зазначеним вимогам не існує, тому при їх виборі керуються конкретними умовами роботи реактора. У промисловості переважають кільцеві (кільця Рашига), сідлові і хордові форми.

До плівкових колонних реакторів належать також **реактори з листовою насадкою і трубками** (рис. 5.12).

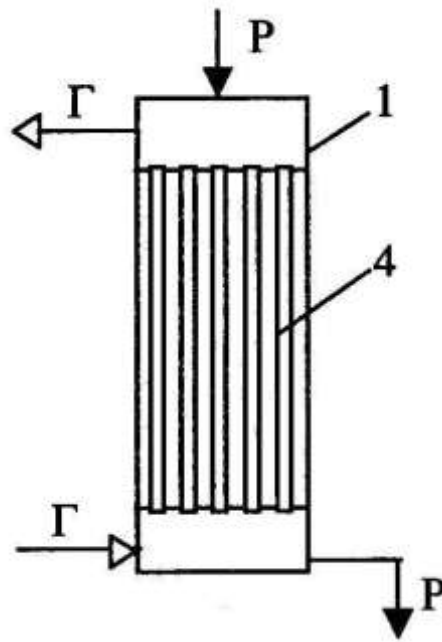


Рис 5.12. Плівкові колонні реактори з трубками: 1 – корпус; 2 – трубки

У цих реакторах розвиток поверхні контакту газової та рідкої фаз здійснюється розподілом рідини поверхнею пластин або труб (внутрішньою), яка тонкою плівкою стікає донизу протитечійно (рідше – прямотечійно) до руху газу. За гідродинамічним режимом ці апарати наближаються до РІВ, за температурним режимом – адіабатичні, рідше – ізотермічні.

Принцип роботи **барботажних** реакторів полягає в барботажі газу через шар рідини та диспергуванні бульбашок у цьому шарі. Залежно від способу створення міжфазної поверхні барботажні реактори поділяються на **апарати із суцільним барботажним шаром, тарілчастого типу, з плаваючою рухомою насадкою та з механічним перемішуванням рідини.**

Реактори із суцільним барботажним шаром (рис. 5.13) – це порожнисті циліндричні апарати, у нижній частині яких знаходиться перфорована тарілка (грати), що служить для розподілу потоку газу на окремі струмені чи бульбашки. На тарілці знаходиться шар рідини, через який барботує газ – при цьому утворюється суцільний барботажний шар.

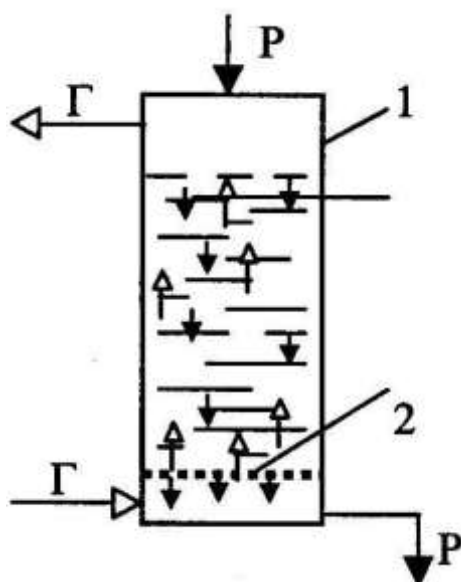


Рис. 5.13. Барботажний реактор із суцільним барботажним шаром:
1 – корпус; 2 – ґрати

Значно вищі інтенсивність роботи та селективність роботи процесу мають **тарілчасті апарати**. За допомогою тарілок досягається збільшення площі контакту газової та рідкої фаз. Залежно від конструкції тарілок і швидкості проходження газу через шар рідини розрізняють три гідродинамічні режими роботи барботажних апаратів: **бульбашковий, пінний і струменевий (цівковий)**. Кожен із цих режимів відрізняється структурою барботажного шару. За способом організації відносного руху газу і рідини розрізняють тарілкові реактори із ситоподібними (рис. 5.14, а) та ковпачковими (рис. 5.14, б) тарілками.

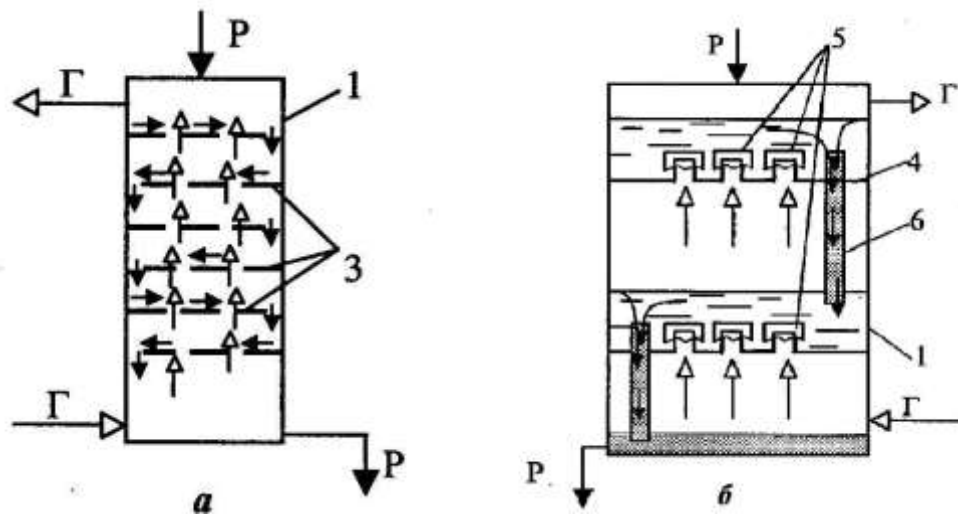


Рис. 5.14. Барботажні тарілчасті апарати:

а – із ситоподібними тарілками; *б* – із ковпачковими тарілками: 1 – корпус; 2 – ситоподібні тарілки; 3 – тарілки; 4 – ковпачки; 5 – переливний пристрій

У нижній частині реактора з плаваючою (рухомою) насадкою (рис. 5.15) встановлено перфоровану тарілку з розміщеною на ній насадкою, яка внаслідок висхідного руху потоку розчину набуває плавучості. Як насадку використовують порожнисті або суцільні кульки, кільця Рашига, напівкільця, кубики, піраміди, диски, волани, напівсфери тощо.

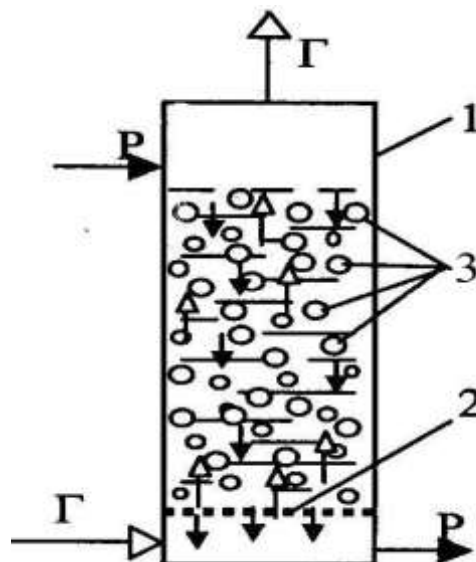


Рис. 5.15. Барботажний реактор з плаваючою насадкою: 1 – корпус;

2 – ґрати; 3 – плаваюча насадка

Принцип роботи *реакторів з розпилюванням рідкої фази* полягає в диспергуванні рідини в потоці газу. Поверхня масообміну дорівнює сумарній поверхні крапель, що утворюються внаслідок розбризкування рідини.

За способом створення міжфазної поверхні реактори з розпиленням поділяють на *форсункові, швидкісні проточейні* та *механічні*.

У **реакторах з форсунковими розпилювачами** міжфазна поверхня формується внаслідок розпилення рідини в реакційному об'ємі форсунками (рис. 5.16).

Установлення форсунок у реакторі і напрям факелу розпилювання може бути найрізноманітнішим: перехресним, прямо- або протитечійним з радіальним, тангенціальним або осьовим введенням газу в апарат.

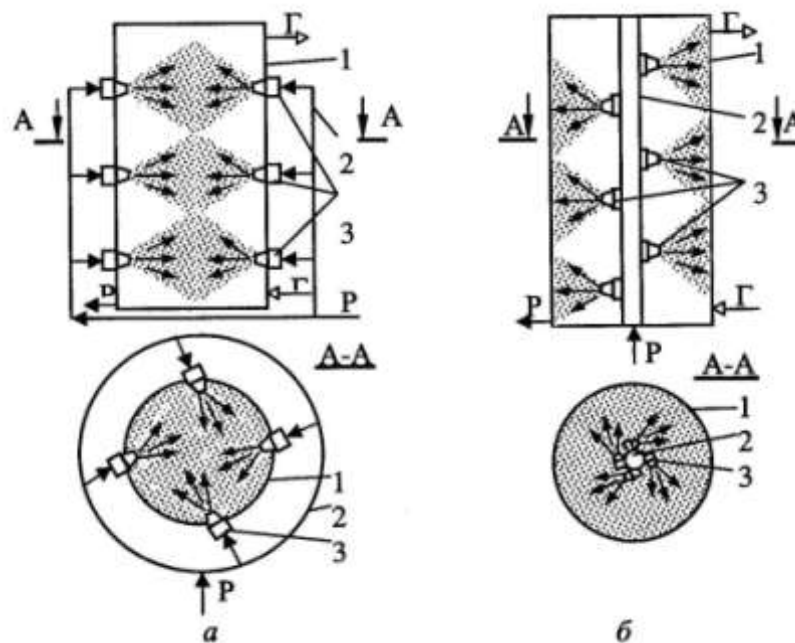


Рис. 5.16. Реактори з розпиленням рідини з різним розташуванням форсунок:
a – на внутрішній поверхні корпусу;

б – на центральному колекторі: 1 – корпус; 2 – колектор; 3 – форсунки

У проточейних розпилювальних реакторах диспергування рідини здійснюють за допомогою газового потоку.

Велика швидкість газу на виході із дифузора **реактора типу «труба Вентурі»** спричиняє тонке диспергування рідини з утворенням розвиненої

поверхні масообміну в конфузорі (рис. 5.17). Інтенсивний масообмін забезпечується як розвинутою поверхнею контакту фаз, так і зростанням швидкості конвективності (турбулентності) дифузії. Захоплені газовою фазою краплі рідини відділяються в сепараторі внаслідок зміни напрямку руху газу.

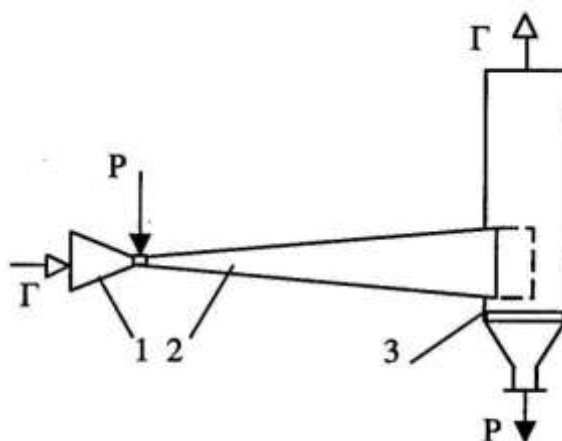


Рис. 5.17. «Труба Вентурі»: 1 – конфузор; 2 – дифузор; 3 – сепаратор

Скрубер Дойля (рис. 5.18) – це ємність з перегородками, в яку введені труби з конічними соплами. Рідина при цьому диспергується до крапель, цівок, плівок, утворюючи суцільний шар піни.

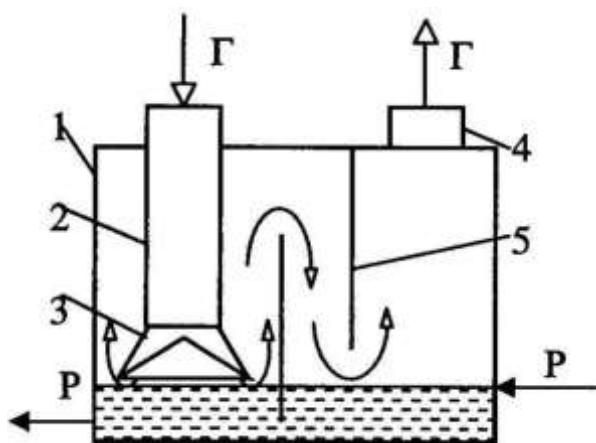


Рис. 5. 18. Скрубер Дойля: 1 – корпус; 2 – штуцер для введення газу; 3 – конічне сопло; 4 – штуцер для виведення газу; 5 – перегородка

Високоєфективними є апарати з диспергуванням рідини за допомогою ковшоподібних розбризувальних пристроїв. Абсорбери з такими

розбризувачами використовуються у низці промислових процесів, зокрема, для очищення газів від сірководню, сульфур (IV) оксиду тощо (рис. 5. 19).

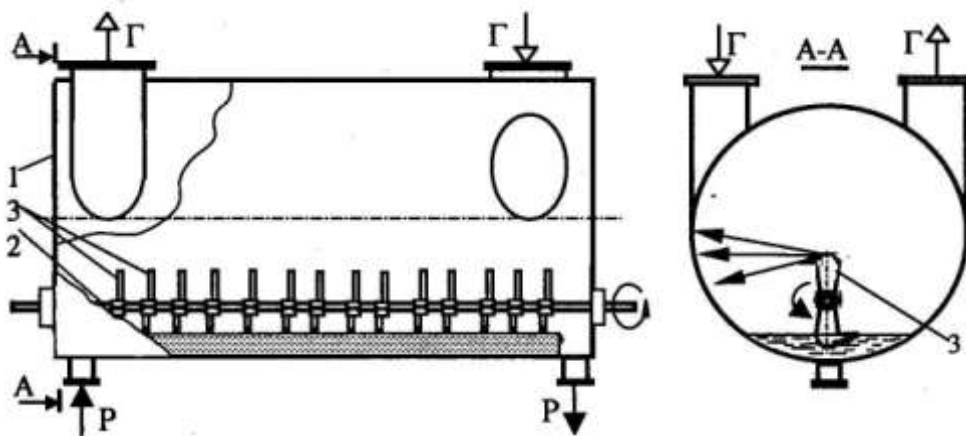


Рис. 5.19. Скруберна камера з механічними ковшоподібними розбризувачами: 1 – корпус; 2 – вал; 3 – ковшоподібні розбризувачі

У **пінних реакторах** (рис. 5.20.) швидкість газу повинна бути такою, щоб сили тертя газу зрівноважували силу ваги рідини на тарілці. При цьому на тарілці відбувається інтенсивне подрібнення потоку газу на дрібні бульбашки і струминки з утворенням на тарілці шару піни. За конструкцією пінні апарати поділяються на одно- і багатополічкові. Пінні реактори працюють як адіабатичні РІЗ-Б, в яких реалізується перехресний рух фаз.

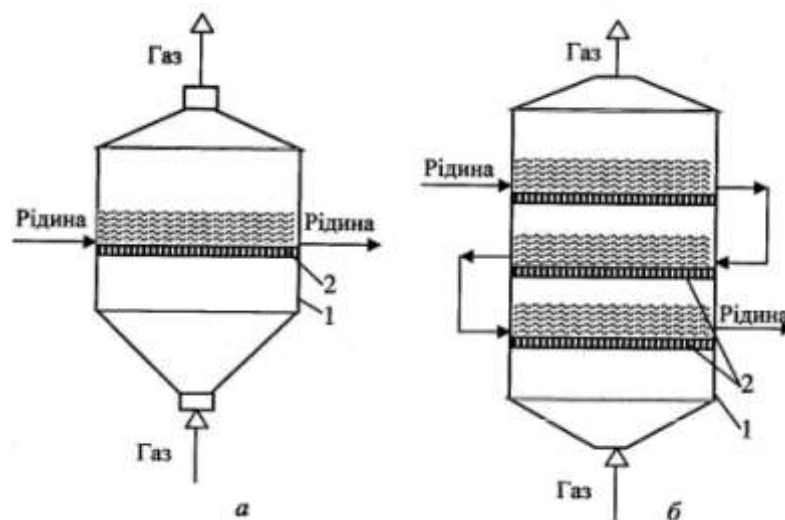


Рис. 5.20. Пінні реактори: а – однополічковий; б – багатополічковий:
1 – корпус; 2 – полиця

Промислові реактори для системи газ-тверда речовина

Типовими технологічними процесами за участю газоподібних і твердих реагентів (система Г-Т) є адсорбція газів твердими сорбентами і десорбція, сублимація і конденсація парів твердих речовин, піроліз твердого палива, різні види випалювання твердих матеріалів тощо.

Печі, призначені для здійснення хіміко-технологічних процесів, класифікують за конструктивними особливостями і перемішуванням реагентів на: **шахтні, поличкові, з розпиленням твердого матеріалу, печі киплячого шару.**

Шахтні печі – це паливні печі прямого нагрівання. Виділення теплоти відбувається в самому матеріалі, що нагрівається, внаслідок окиснення твердого палива (коксу), яке входить до складу шихти – суміші твердої сировини та палива. Шахта – це два конуси розміщені вздовж вертикальної осі, що з'єднані своїми основами у нижній третині печі. Лінія з'єднання основ двох конусів є найширшою частиною печі (рис. 5.21).

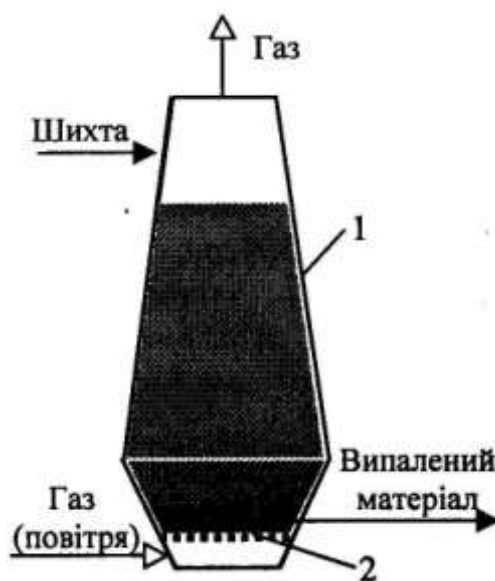


Рис. 5.21. Шахтна піч: 1 – корпус; 2 – колосник

Шахта заповнена шихтою, яка утворює високий фільтруючий шар. Твердий матеріал повільно рухається вниз протитечією до газів, що реагують з твердим матеріалом на поверхні і в його порах. Обидві фази рухаються в режимі, близькому до ідеального витіснення. Шахтні печі дуже

розповсюджені в промисловості і використовуються для виплавлення чавуну, випалювання вапняку і сульфідних руд, газифікації твердого палива тощо. Працюють печі в політермічному режимі. Вони мають великі розміри і велику продуктивність, порівняно прості і легкі в обслуговуванні. Працюють безперервно, повністю механізовані і значною мірою автоматизовані і комп'ютеризовані.

Механічні поличкові печі належать до печей прямого нагрівання, теплота виділяється внаслідок екзотермічних реакцій або підводиться топковими газами. У цих печах перемішування реагентів, розвиток і оновлення реакційної поверхні подрібненого твердого матеріалу здійснюється механічними мішалками, які переміщують твердий матеріал з верхніх полиць на нижні.

Механічні поличкові печі працюють за принципом протитечії, за тепловим режимом – політермічні, належать до апаратів РІВ (рис. 5.22).

Механічні поличкові печі використовують для випалювання колчедану та інших сульфідних руд у кольоровій металургії. Ці печі є складними за конструкцією, мають низьку інтенсивність, хоча вони характеризуються усталеністю технологічного режиму і надійністю в роботі.

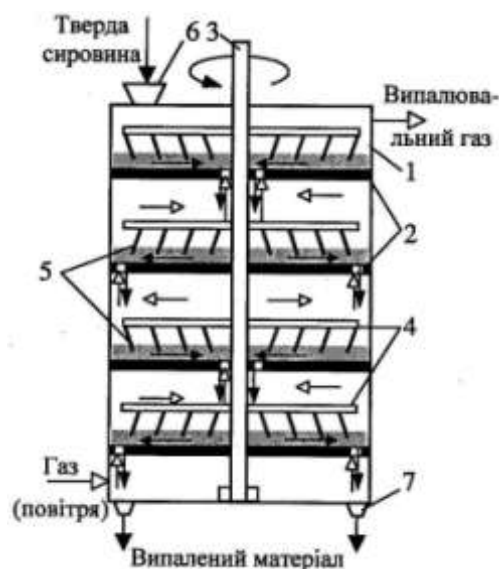


Рис. 5.22. Механічна поличкова піч: 1 – корпус; 2 – полиця; 3 – вал; 4 – скребки; 5 – зубці; 6 – пристрій для завантаження сировини; 7 – пристрій для вивантаження прожареного матеріалу

Печі пилеподібного випалювання (ППВ) належать до печей прямого нагрівання, в яких використовується теплота екзотермічних реакцій. У цих печах тонкоподрібнений матеріал, що випалюється, розпилюється форсунками в реакційному об'ємі. ППВ – це сталевий циліндричний апарат, футерований шамотною (вогнетривкою) цеглою з форсунками для розпилення матеріалу, штуцерами для введення і виведення газу і твердого залишку (рис. 5.23). Внаслідок значної екзотермічності процесів, що відбуваються у зоні випалювання, частинки твердого матеріалу сплавляються. Тому для відведення тепла на кришці печі розташовано екранні охолоджувальні труби. За характером перемішування ППВ наближаються до РІЗ, переміщення реагентів проточне, температурний режим – ізотермічний.

ППВ – прості за конструкцією, високоефективні, але характеризуються високим пилевинесенням і нестійким режимом роботи.

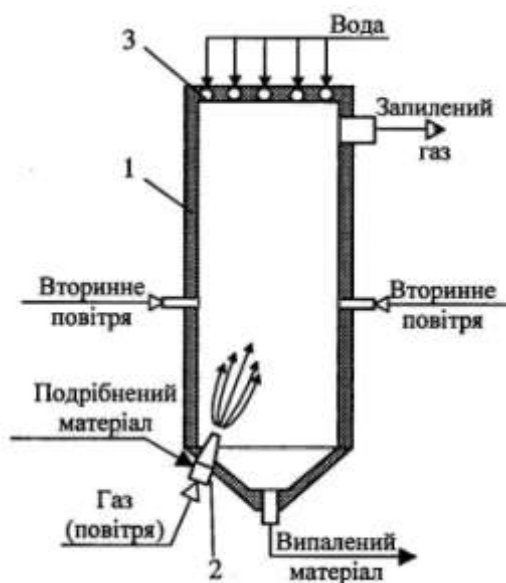


Рис. 5.23. Піч пилеподібного випалювання: 1 – корпус; 2 – форсунки; 3 – екрануючі охолоджувальні труби

У печах «киплячого» шару (КШ) частинки подрібненого матеріалу безперервно подаються на колосник, під який вдувається повітря або топкові гази зі швидкістю, яка дає змогу утворити псевдозріджений шар (рис. 5.24).

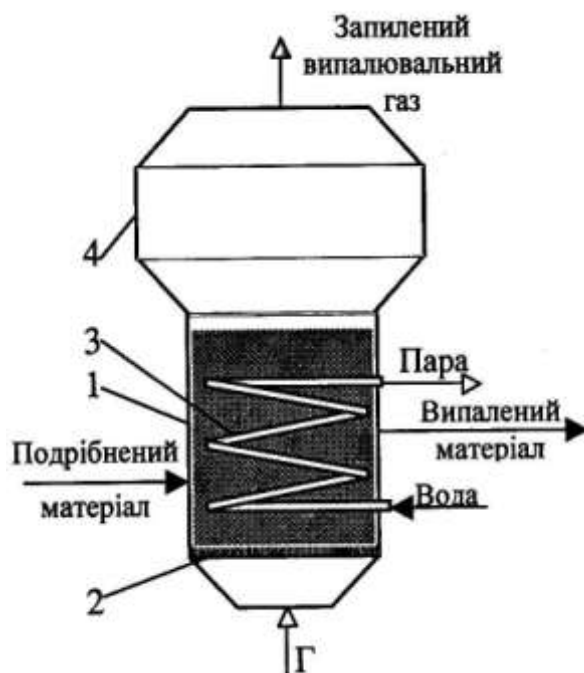


Рис. 5.24. Піч «киплячого» шару (КШ): 1 – корпус; 2 – колосник; 3 – теплообмінник; 4 – сепараційний простір

У печах КШ поверхня твердих частинок повністю омивається газом, тобто максимально бере участь у процесі. Завдяки перехресному рухові реагентів у таких печах забезпечується висока рушійна сила процесу, внаслідок чого швидкість перебігу процесу є максимальною. Печі КШ інтенсивніші від механічних поличкових у 10 разів і 1,5 – 2 рази від ППВ.

Піч КШ працює у режимі РІЗ як ізотермічний реактор – для цього в зоні «киплячого» шару розміщують змійовики з охолоджувальною водою або парові труби котла – утилізатори.

Недоліком печей КШ є висока запиленість пічного газу (до 200 г/м^3). Печі КШ широко використовують у промисловості, зокрема, для випалювання колчедану, сульфідних руд кольорових металів, вапняку тощо.

Барабанні обертові печі – це сталевий, футерований вогнетривкою цеглою барабан, який встановлений на опорних рамках під невеликим нахилом щодо горизонту ($3-5^\circ$) в бік вивантаження випаленого твердого матеріалу (рис. 5.25)

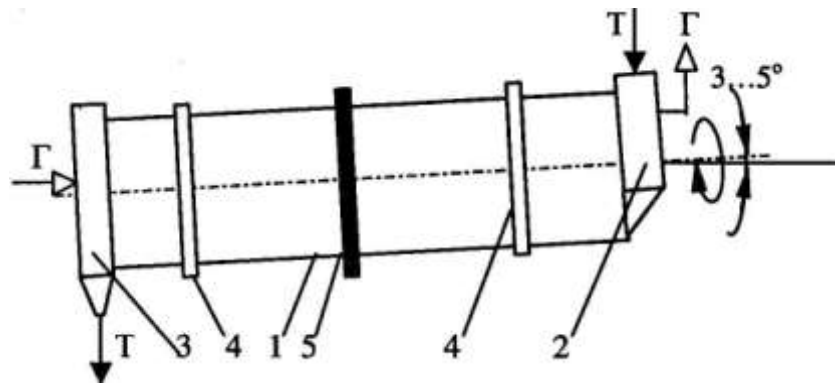


Рис. 5.25 Барабанна обертова піч: 1 – циліндричний корпус; 2 – завантажувальний пристрій; 3 – розвантажувальний пристрій; 4 – бандажі; 5 – вінцева (привідна) шестерня

Барабан обертається навколо своєї осі з частотою 0,5-2 оберти/хв. Використовують барабанні печі з протитечійним, паралельним і комбінованим рухом початкового матеріалу і топкових газів. Розвиток реакційної поверхні і перемішування твердих та газоподібних реагентів здійснюється внаслідок обертання печі.

Завдяки високій різниці температур газової фази і матеріалу, що обробляють, а також протитечійному руху фаз, у цих печах забезпечується велика рушійна сила теплопередачі. Гідродинамічний режим наближений до РІВ, температурний режим роботи – політермічний.

Барабанні обертові печі мають великі розміри (довжина до 70 м, діаметр до 3,5 м), високу продуктивність, прості за конструкцією і в обслуговуванні, стійкі в роботі, універсальні за дією.

Широко використовуються для виробництва цементу, силікатних матеріалів, глинозему, кальцинованої соди, солей тощо.

Тунельні (канальні) печі – це апарати завдовжки до 200 м, викладені або футеровані вогнетривкою цеглою (рис. 5.26)

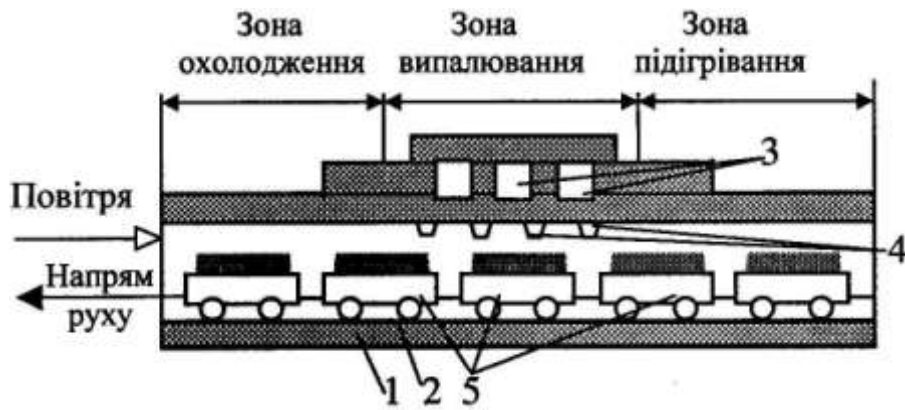


Рис. 5.26 Тунельна піч: 1 – корпус печі; 2 – рейки; 3 – канали для подачі повітря; 4 – пальники; 5 – вагонетки

Усередині каналу рейками рухаються вагонетки з матеріалом або виробами, що випалюються, назустріч потоку гарячого газу. Тунельні печі – це паливні апарати прямого нагрівання, причому теплота передається гарячими газами, що рухаються протитечійно. За гідродинамічним режимом такі печі наближаються РІВ, за температурним режимом – політермічні.

Тунельні печі працюють у безперервному режимі, мають високу продуктивність, прості в обслуговуванні, надійні в експлуатації. Їх використовують для випалювання вогнетривів та інших керамічних виробів, сухої перегонки дерева, нітрування кальцій карбїду тощо.

Камерні печі – це закриті камери різної форми (рис. 5.27). Залежно від галузі хімічної промисловості, де вони використовуються, печі розрізняються за умовами роботи, конструкцією і способами нагрівання. Піч в цілому працює у безперервному режимі, у той же час кожна окремо взята секція – у перервному. Печі прості за конструкцією, за гідродинамічним режимом наближаються до РІВ, за температурним режимом – адіабатичні. Печі використовуються для коксування кам'яного вугїлля, випалювання силікатних виробів, у виробництва солей тощо.

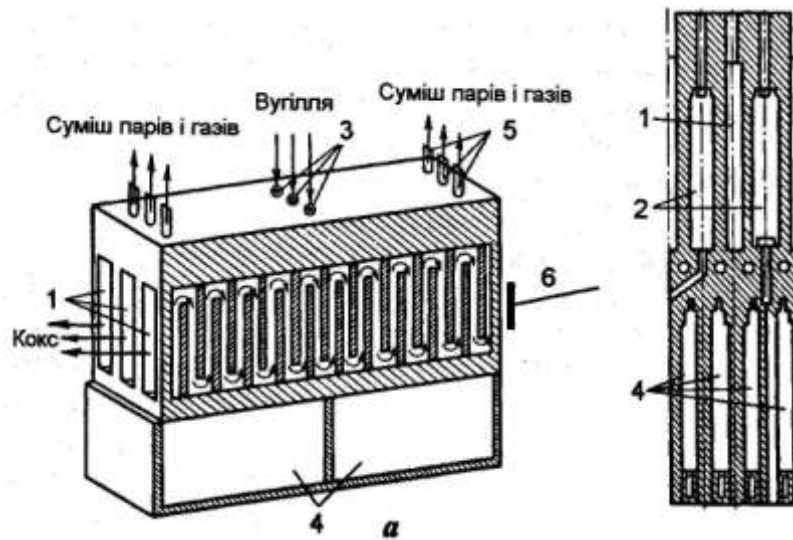


Рис. 5.27 Камерна піч: 1 – коксова камера; 2 – нагрівальний простінок;
3 – завантажувальний люк; 4 – регенератор; 5 – стояк;
6 – коксовиштовхувач

Ванні печі – це апарати, у яких твердий матеріал топиться і вже у рідкому стані вступає у хімічні реакції. Це печі прямого нагріву: теплота передається матеріалу конвективно або випромінюванням від факела горіння палива в робочому просторі печі, а також від розжарених стін і стелі. За гідродинамічним режимом вони наближені до РІВ, за температурним режимом – адіабатичні.

Найдосконалішим типом ванної печі є регенеративні печі відбиття, до яких належать мартенівські печі, конвертори чорної і кольорової металургії, печі для варіння скла (рис. 5.28)

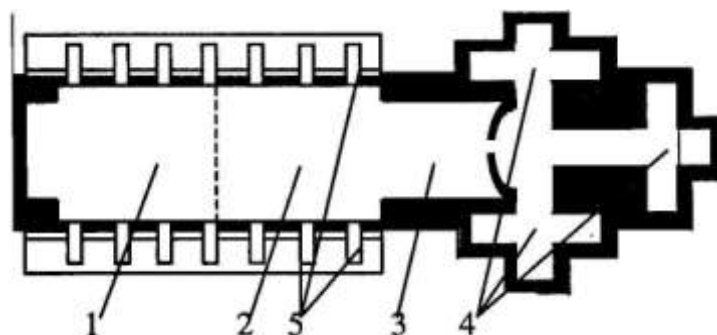


Рис. 5.28 Схема скловарної печі: 1 – зона варіння; 2 – зона освітлення;
3 – зона охолодження; 4 – зони вироблення скла; 5 – димові канали

Електричні печі використовують в електротермічних процесах, де високі температури (до 3500°C) створюються внаслідок перетворення електричної енергії в теплову.

Нагрівання електричним струмом має такі переваги:

- можливість досягнення високих температур;
- велика швидкість нагрівання;
- високий ККД установок;
- виділення теплоти безпосередньо в самому матеріалі, що нагрівається;
- відсутність забруднення реагентів продуктами горіння палива;
- легка автоматизація і комп'ютеризація виробничого процесу.

Проте, це дорогий спосіб нагріву.

Реактори для реалізації процесів у системі рідина-тверда речовина

Багато хіміко-технологічних процесів відбуваються за участю твердих і рідких реагентів. Більшість процесів у системі Р–Т відбувається у дифузійній області, тому в реакторах використовують різні способи їх інтенсифікації, зокрема перемішування, подрібнення твердої сировини та застосування пористого твердого матеріалу.

Реактори для здійснення процесів у системі Р–Т поділяються на два типи:

- 1) апарати, що забезпечують високу лінійну швидкість рідини відносно твердої фази;**
- 2) апарати з інтенсивним перемішуванням реагентів.**

До реакторів першого типу належать – апарати з фільтрувальним шаром і з псевдозрідженим («киплячим» шаром) твердого матеріалу.

Реактори з фільтрувальним шаром (рис. 5.29) – це циліндричні апарати, у нижній частині яких горизонтально або похило вставлена ситоподібна чи колпачкова тарілка. На тарілці розміщений шар пористого твердого матеріалу, через який пропускають рідину. За гідродинамічним режимом ці апарати наближаються до РІВ, за тепловим режимом – адіабатичні.

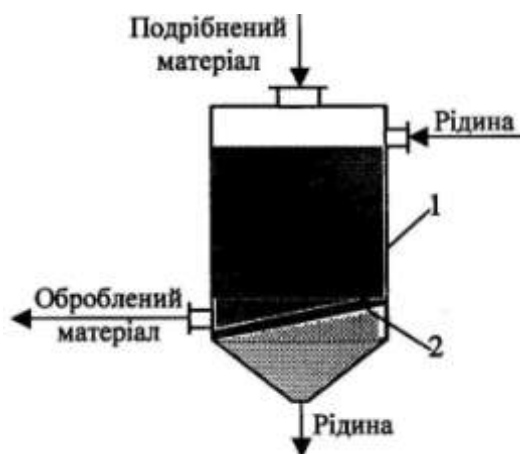


Рис. 5.29 Реактор із фільтрувальним шаром твердого матеріалу: 1 – корпус; 2 – ситоподібна тарілка

Для підвищенні ефективності процесу використовують батареї (каскади) реакторів з фільтрувальним шаром, які називають **дифузорами**.

Реактори з фільтрувальним шаром мають такі переваги: простота конструкції, стабільність технологічного режиму, низькі енерговитрати. Головний недолік – низька інтенсивність роботи.

Реактори з псевдозрідженим шаром застосовують тоді, коли рідкий і твердий реагенти істотно відрізняються за густиною, а зерна мають великі розміри. Конструкція такого апарата є аналогічною до апарата для реалізації процесів у системі Г–Т (рис. 5.24).

За гідродинамічним режимом реактор наближається до РІЗ, за тепловим є ізотермічним або адіабатичним. Рух фаз – перехресний. Реактори характеризуються високою інтенсивністю, порівняно невисоким

енерговитратами, простою конструкцією, безперервністю роботи та легкістю керування.

Одним з найефективніших шляхів інтенсифікації процесів у системі Р–Т є використання перемішувальних пристроїв різних типів.

Реактори з **механічним і пневматичним перемішуванням** в системі Р–Т за конструкцією є такими самими, як і для здійснення гомогенних процесів (рис. 5.7 та рис. 5.8). Для збільшення ступеня перетворення твердої речовини застосовують каскади реакторів з мішалками.

Реактори із **шнековим перемішуванням** мають коритоподібний корпус, у якого горизонтально розміщений шнек, що переміщує твердий реагент з рідкою фазою і транспортує реакційну масу вздовж осі апарата (рис. 5.30). Ці реактори наближаються до РІВ, за характером руху фаз – проти- або прототечійні, за тепловим режимом – ізотермічні або політермічні. Недоліки: низька інтенсивність, значні енерговитрати, складність конструкції.

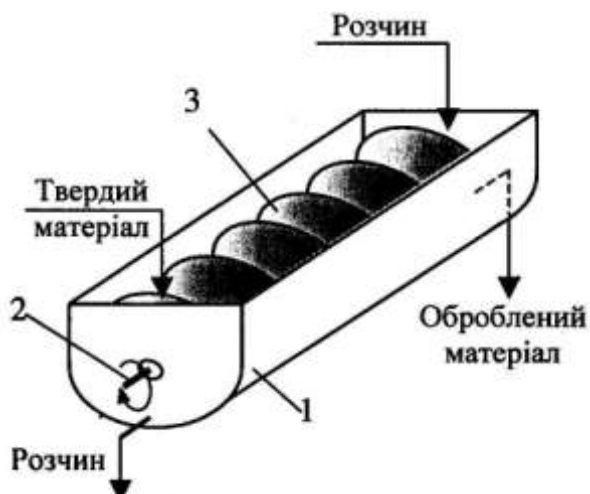


Рис. 5.30 Реактор із шнековим перемішуванням: 1 – коритоподібний корпус; 2 – вал; 3 – шнек

Реактори для каталітичних процесів

Реактори для гомогенного каталізу

Гомогенний каталіз здійснюють у таких самих за конструкцією реакторах, як і для реалізації гомогенних некаталітичних процесів. Реактори для рідкофазових процесів з каталізатором, розчиненим у рідині є апаратами з механічним (рис. 5.7), струминним (рис. 5.8) або пневматичним перемішуванням (рис. 5.9).

Для здійснення газофазових каталітичних процесів використовують камерні (рис. 5.1 та рис. 5.2) та колонні апарати (рис. 5.3 та рис. 5.4), реактори типу «кожухотрубний теплообмінник» (рис. 5.5) та типу «труба в трубі» (рис. 5.6).

Реактори для здійснення гетерогенного каталізу

Гетерогенні каталітичні процеси здійснюють з використанням твердих каталізаторів у реакторах, які називають контактними апаратами (КА).

У КА **поверхневого контакту** (рис. 5.31) застосовують каталізатор у вигляді сіток або труб, через які проходить газ.

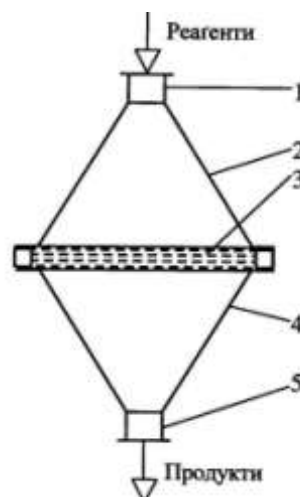


Рис. 5.31 Контактний апарат поверхневого контакту: 1 – вхідний штуцер; 2 – верхня конусна частина корпусу; 3 – пакет каталізаторних сіток; 4 – нижня конусна частина корпусу; 5 – вихідний штуцер

Контактні апарати з фільтрувальним шаром каталізатора без теплообмінних пристроїв (рис. 5.32) є найпростішим за конструкцією. Вони працюють у адіабатичному режимі. Ці апарати застосовують у тому разі, коли реакція належить до практично необоротних екзотермічних, за низьких початкових концентрацій реагентів, а також у разі коли екзотермічні процеси мають незначний тепловий ефект.

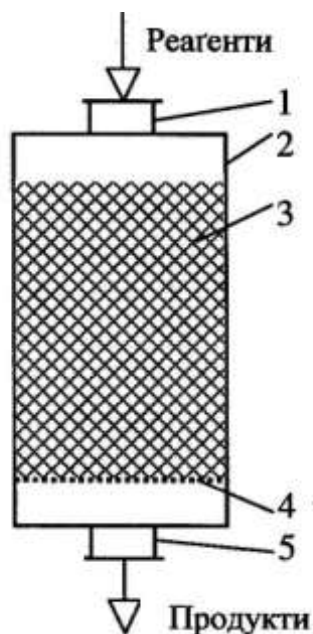


Рис. 5.32 Схема контактної апарату з фільтрувальним шаром каталізатора без теплообмінних пристроїв: 1 – вхідний штуцер; 2 – корпус; 3 – шар каталізатора; 4 – колошникові ґрати; 5 – вихідний штуцер

Принципову схему **поличкового контактної апарату з проміжними теплообмінниками** наведено на рис. 5.33. Теплообмінники у таких апаратах розташовані між перфорованими полицями з контактною масою. Подавання газу зверху донизу здійснюється для меншого стирання частинок каталізатора. Висота шару каталізатора в таких апаратах зростає за рухом газу. Висота теплообмінників, навпаки, зменшується за ходом газу, бо із збільшенням загального ступеня перетворення зменшується кількість теплоти, що виділяється.

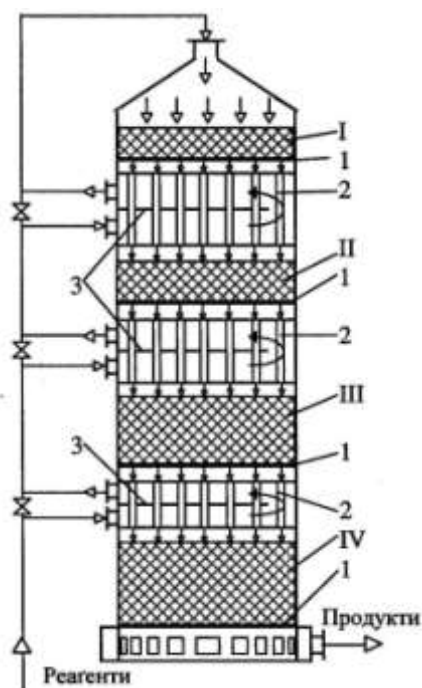


Рис. 5.33 Полчковий контактний апарат з проміжними теплообмінниками: 1 – перфорована полицка; 2 – теплообмінники; 3 – перегородка; I, II, III, IV – шари каталізатора

Вдалою є конструкція **контактних апаратів з подвійними теплообмінними трубками** і розміщенням каталізатора в міжтрубному просторі. Подвійні теплообмінні трубки (рис. 5.34) знаходяться в шарі каталізатора, який розташований на перфорованій тарілці.

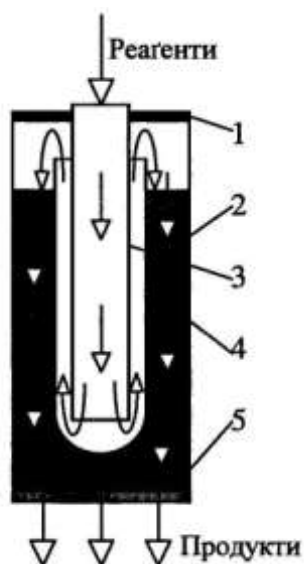


Рис. 5.34 Подвійна теплообмінна трубка: 1 – трубні ґрати; 2 – каталізатор; 3 – внутрішня теплообмінна трубка; 4 – зовнішня теплообмінна трубка; 5 – перфорована тарілка

В апаратах з подвійними теплообмінними трубками розподіл інтенсивності відведення теплоти за висотою шару каталізатора є близьким до оптимального. До недоліків конструкції варто віднести громіздкість теплообмінних елементів і зменшення корисного об'єму каталізатора.

Принципову схему **контактного апарата з псевдозрідженим шаром каталізатора** для екзотермічних реакцій наведено на рис. 5.35. У такому контактному апараті є декілька газорозподільних ґрат. Реакційна газова суміш проходить знизу вгору, створюючи над кожною полицею псевдозріджений шар каталізатора. Продукти реакції виводяться із верхньої розширеної частини апарата (сепаратора), яка призначена для видалення з газу основної маси захоплених потоком частинок каталізатора. Відведення теплоти екзотермічних реакцій здійснюється за допомогою водяних холодильників, що розташовані безпосередньо в шарі каталізатора.

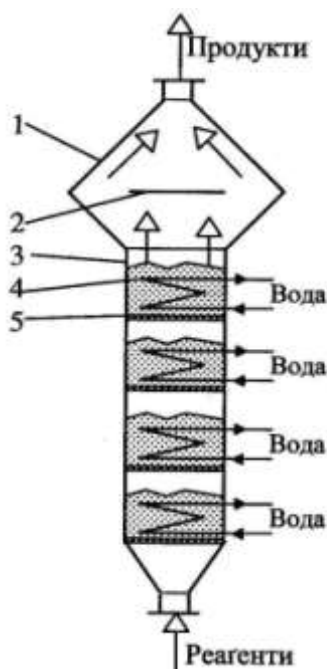


Рис. 5.35 Контактний апарат з «киплячим» шаром: 1 – сепаратор; 2 – відбійна пластини; 3 – корпус; 4 – теплообмінник; 5 – перфоровані ґрати

Схему **контактного апарата з рухомих каталізатором** для парофазового крекінгу нафтопродуктів наведено на рис. 5.36. Подрібнений або пилоподібний каталізатор рухається разом із газовим потоком і

виноситься ним із верхньої частини контактного апарату. Основна маса каталізатора сепарується від продуктів реакції в циклонних сепараторах, підігрівається парою, а надалі ежектором передається в регенератор, де в псевдозрідженому шарі відбувається випалювання вуглецевих речовин із поверхні каталізатора в потоці повітря. Регенований розжарений каталізатор відводиться на змішування з парами сировини і за допомогою ежектора повертається в реактор.

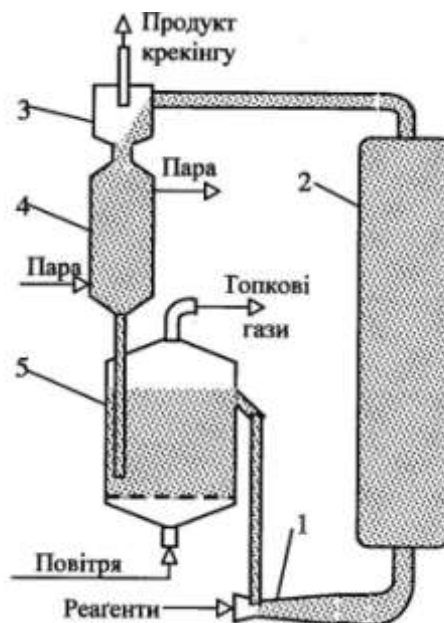


Рис. 5.36 Контактний апарат з рухомим шаром каталізатора: 1 – ежектор; 2 – каталітичний реактор; 3 – сепаратор; 4 – відпарювальна ємність; 5 – регенератор

Список використаної літератури

1. Соколов. Р.С. Химическая технология [текст]: учебное пособие у 2 т: [для студ. высш. учеб. заведений] Р.С. Соколов. – М.: Гуманит. изд. центр ВЛАДОС, 2000. – 368 с.
2. Дубровська. Г.М. Системи сучасних технологій [текст]: Навчальний посібник / Г.М. Дубровська, А.П. Ткаченко. – К.: Центр навчальної літератури, 2004. – 352 с.
3. Бенедек. П. Научные основы химической технологии [текст] / П. Бенедек, А. Ласло: перев. с англ. П. Романковича. – Л.: Из-во «Химия», 1970. – 376 с.
4. Загальна хімічна технологія [текст] / В. Яворський, Т. Перекупко, З. Знак, Л. Савчук; за ред. В. Яворського. – Львів: Видавництво Національного університету «Львівська політехніка», 2005. – 552 с.
5. Основы химической технологии [текст] / И. Мухленов, А. Горштейн, Е. Тумаркина, В. Тамбовцева; под редакц. И. Мухленова. – М.: Высш. школа, 1983. – 335 с.
6. Касаткин. А.Г. Основные процессы и аппараты химической технологии [текст]: Учебник [для студ. высш. учебн. завд.]/ А.Г. Касаткин. – М.: Химия, 1971. – 574 с.