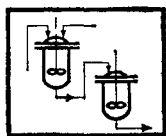


Н.Н. Смирнов

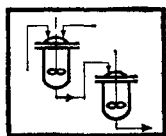


РЕАКТОРЫ В ХИМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ



Москва «Высшая школа» 1980

Н.Н. Смирнов



РЕАКТОРЫ В ХИМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ



Москва «Высшая школа» 1980

ББК 35.11

С50

УДК 660

Одобрено Ученым советом Государственного комитета СССР по профессионально-техническому образованию в качестве учебного пособия для профессионально-технических учебных заведений

Отзывы и замечания просим присылать по адресу: 103051, Москва, К-51, Неглинная ул., 29/14, издательство «Высшая школа».

Смирнов Н. Н.

С50 Реакторы в химической промышленности:
Новая техника.— М.: Высш. школа, 1980.—
72 с., ил.
10 к.

Излагаются теоретические основы химических процессов и рассматриваются конструкции типовых аппаратов. Особое внимание уделено раскрытию химической сущности явления, понятия о физической природе процесса, закономерностей его протекания, принципов устройства и действия химических аппаратов. Приведены сведения об устройствах для теплообмена и перемешивания в химических реакторах, основных конструктивных материалах и антикоррозионных покрытиях химической реакционной аппаратуры. Даны примеры аппаратурного оформления реакторных процессов химической технологии.

Пособие предназначено для подготовки рабочих химической промышленности в системе профессионально-технического образования и может быть использовано при профессиональном обучении рабочих на производстве.

С $\frac{31402-071}{052(01)-80}$ 94—80

2801020000

6П7
ББК 35.11

© Издательство «Высшая школа», 1980

Основное содержание химической технологии составляют многочисленные и разнообразные процессы химического превращения вещества. Они осуществляются в специальных аппаратах, которые носят название химических реакторов или реакторных устройств.

В широком смысле этого слова химическим реактором можно считать любой аппарат (или устройство), в котором осуществляется химическая реакция. Однако не всегда такие аппараты используются для получения непосредственно вещества (химического продукта). Например, газовая горелка, двигатель внутреннего сгорания, аккумулятор необходимы лишь для получения одного из эффектов: теплового, механического, электрического и т. д. Поэтому в дальнейшем мы будем говорить о химических реакторах только как об аппаратах, в которых осуществляется химическая реакция с целью получения определенного вещества в условиях одного технологического процесса.

Таким образом, реактор является главным аппаратом технологической установки и по значению занимает ведущее место в производстве химических продуктов, а учение о химических реакторах составляет часть теоретического фундамента любой отрасли химической технологии.

В десятой пятилетке XXV съездом КПСС намечено «продолжить в широких масштабах техническое перевооружение химической промышленности, внедрение агрегатов большой единичной мощности, непрерывных одностадийных технологических процессов с максимальным использованием энергии химических реакций»¹. Дальнейшее развитие химической, нефтехимической и смежных с ними отраслей промышленности, резкое увеличение масштабов их производств вызвали необходимость создания новых химических реакторов большой единичной мощности, имеющих огромную производительность, оптимальные размеры и высокую надежность работы. Например, производительность единичного агрегата синтеза аммиака составляет 1500 т/сут., серной кислоты — 2000 т/сут., цемента — 3000 т/сут. Полимеризаторы в производстве полиэтилена уже достигают объема 20 м³. На многих производствах химические реакторы представляют собой целые энергохимические комплексы (на-

¹ Материалы XXV съезда КПСС. М., 1976, с. 182.

пример, использование теплового эффекта реакции синтеза аммиака для получения водяного пара с последующей его обработкой в турбине, соединенной с турбокомпрессором для компримирования азотно-водородной смеси). В некоторых случаях реактор является аппаратом, в котором одновременно осуществляется не только собственно химическая реакция, но и разделение (например, ректификация) образующихся продуктов.

Возрастает значение в химической технике оптимальной организации химического процесса, управления работой химического реактора с помощью современных быстродействующих электронно-вычислительных машин. На практике существует большое число химических превращений, которые характеризуются специфичностью, индивидуальностью физических и химических свойств веществ, участвующих в процессе, и большим разнообразием типов и конструкций аппаратов. Несмотря на это, оказалось возможным обобщенное рассмотрение химических реакторов на основе общих принципов. Поэтому при изложении материала достаточно большое внимание уделено вопросам классификации, сравнению и выбору химических реакторов, а также основным факторам, влияющим на скорость химического превращения вещества, и способам ведения химических процессов. Кроме того, более детально раскрываются типовые реакторы, применяющиеся на отдельных химических и нефтехимических производствах.

В итоге более широкое и глубокое изучение химической реакционной техники, обобщение теории и практики химических процессов, выявление физических и химических сходств этих процессов, которые, на первый взгляд, кажутся резко различными, даже обособленными друг от друга, должны способствовать осуществлению поставленной цели обучения, постоянному совершенствованию качества подготовки квалифицированных рабочих с учетом требований современного производства и перспектив его развития.

КЛАССИФИКАЦИЯ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ (РЕАКЦИЙ)

Обычно в химическую реакцию одновременно вступает несколько веществ. При этом происходит изменение не только их физических, но и химических свойств. Все встречающиеся на практике химические реакции мож-

но классифицировать по следующим основным признакам:

- по типу механизма химического превращения;
- по термическим условиям;
- по агрегатному (фазовому) состоянию реагентов;
- по наличию катализатора.

По типу механизма химического превращения все химические реакции подразделяют на:

простые обратимые (двусторонние) реакции;

простые необратимые (односторонние) реакции;

сложные реакции (параллельные, последовательные и параллельно-последовательные);

автокаталитические, или цепные.

Простые обратимые реакции не осложнены побочными реакциями, их механизм соответствует стехиометрическому уравнению. Во многих случаях продукты химической реакции могут тут же в ходе реакции превращаться в исходные вещества. Процесс обратимого превращения продолжается до тех пор, пока не установится динамическое равновесие и скорость прямой реакции не станет равной скорости обратной реакции. Выход продукта в этих условиях перестает увеличиваться и называется равновесным. Для увеличения равновесного выхода необходимо изменить внешние условия (температуру, давление или концентрацию одного из компонентов).

Для гетерогенных процессов большое значение имеет поверхность соприкосновения взаимодействующих фаз. Ее увеличение в производственных условиях проводится с учетом агрегатного состояния системы. В системах газ — твердое тело и жидкость — твердое тело увеличение площади соприкосновения фаз достигается повышением дисперсности или пористости твердого материала, а также увеличением интенсивности перемешивания.

Известно, что скорость химических реакций увеличивается с повышением температуры. Следовательно, и прямая, и обратная реакции будут протекать при более высокой температуре быстрее. Но скорости обеих реакций изменяются по-разному, и поэтому равенство скоростей наступает при неодинаковых концентрациях.

Если реакция эндотермическая, то равновесный выход продукта при повышении температуры увеличивается; если реакция экзотермическая, то повышение температуры снижает равновесный выход. Так, высокий выход серного ангидрида при окислении двуокиси серы может быть достигнут лишь при 400—500° С. Повышение температуры до 600° С увеличивает скорость реакции, но уменьшает равновесный выход продукта.

Среди обратимых реакций имеются такие, для которых достижение условий равновесия неблагоприятно сказывается на увеличении выхода продукта.

Синтез аммиака — обратимый процесс. Он протекает в сторону образования аммиака с уменьшением объема и выделением тепла. Следовательно, с повышением давления и понижением температуры равновесие смещается в сторону образования аммиака. Кроме того, отвод продуктов реакции из реакционной зоны приводит к увеличению суммарной скорости реакции за счет уменьшения обратной скорости. С этой целью газовая смесь выводится из реакционного аппарата и после выделения продукта реакции вновь рециркулирует.

Таким образом, простые обратимые реакции разделяются на смещенные двусторонние, при которых можно достигнуть высокого выхода целевых продуктов за один проход (окисление SO_2), и несмещенные обратимые с ограниченной глубиной превращения и, следовательно, с применением циклической схемы (синтез аммиака). Равновесие простых необратимых реакций полностью смещено в сторону образования продуктов реакции при любых условиях (например, горение угля, серы, гидрирование непредельных углеводородов).

Ускорить необратимую реакцию можно различными способами: увеличением начальных концентраций реагирующих веществ, повышением температуры реакции.

Большинство химических реакций — сложные, состоящие из нескольких элементарных реакций. Распространенными типами сложных реакций являются одновременно протекающие реакции: параллельные, например хлорирование смеси бензола и толуола; последовательные (консекутивные), например хлорирование или нитрование бензола с получением монохлор- или мононитробензола и последующим хлорированием или нитрованием до высших производных бензола; параллельно-последовательные, для которых характерно наличие общего

реагента, параллельно взаимодействующего как с исходным веществом, так и с промежуточным продуктом. Типичным примером такой реакции может служить широко распространенный способ получения алифатических аминов каталитическим взаимодействием аммиака со спиртами (например, процесс аммонолиза метанола).

Встречаются различные сочетания этих типов. Некоторым из них даны специальные названия: например, цепные или автокаталитические реакции. Автокаталитическими называются химические реакции, в которых катализатором является одно из исходных веществ или один из продуктов реакции. К числу автокаталитических реакций относятся реакции разложения взрывчатых веществ и реакции полимеризации.

По цепному механизму протекает большинство реакций горения, галогенирования, крекинга, полимеризации и т. д. Любой цепной процесс химического превращения вещества состоит из трех последовательных элементарных реакций — зарождения, развития и обрыва цепи.

Зарождение цепи (образование активного центра) — реакция эндотермическая, обеспечивающая появление начальных активных центров (свободных радикалов).

Развитие цепи — реакция взаимодействия свободных радикалов с молекулами, в результате которой образуются продукты реакции.

Обрыв цепи может произойти вследствие взаимодействия свободных радикалов (реакция рекомбинации).

В отличие от простых в сложных реакциях (например, последовательных и параллельно-последовательных) выход промежуточных продуктов в начале реакции увеличивается, затем некоторое время сохраняется практически постоянным и далее начинает падать.

Неорганический синтез входит в группу обратимых процессов, в то время как органический в большинстве случаев представляет собой сложные и необратимые процессы.

По термическим условиям протекания различают:

экзотермические реакции, проходящие с выделением тепла, например окисление двуокиси серы, конверсия окиси углерода. Проведение экзотермических реакций требует соблюдения заданного температурного режима. Различные возмущения (изменение количеств реагирующих веществ, ухудшение теплоотвода и т. д.) мо-

гут изменить технологический режим и в конечном счете ухудшить качество продукта;

эндотермические реакции, происходящие с поглощением тепла, например конверсия метана, крекинг нефтепродуктов;

сменно-циклические процессы, которые чередуются по циклам, например каталитический крекинг, при котором в какое-то время происходит экзотермическая реакция, а в другое — эндотермическая.

В специальных условиях могут протекать одновременно две реакции (совмещенные) с противоположными тепловыми эффектами. Например, экзотермическая реакция окисления может быть одвояна с эндотермической реакцией крекинга.

В классификации реакций *по агрегатному (фазовому) состоянию реагентов* исходят из сочетания в системе трех возможных агрегатных состояний реагентов (газообразное, жидкое и твердое). В зависимости от этого выделяют следующие типы реакций.

1. Гомогенные (однородные) реакции, протекающие в однофазной системе (газовой, жидкой или твердой):

реакции газ — газ ($G - G$) протекают при высокой температуре и при больших скоростях. Гомогенизация газовой смеси в большинстве случаев происходит за счет диффузии (из-за высокой подвижности молекул газа), но иногда для обеспечения перемешивания приходится использовать специальные устройства, например сопло. К этой категории реакций относятся процессы горения горючих газов, термический крекинг газообразных углеводородов и т. д.;

реакции жидкость — жидкость ($L - L$) происходят между хорошо смешивающимися жидкостями, которые путем простого смешения (например, встряхивания) образуют гомогенную систему. К таким реакциям относятся, например, процессы нейтрализации водных растворов растворами кислот или щелочей;

реакции твердое тело — твердое тело ($T - T$) распространены в основном в промышленности строительных материалов и металлургии (например, процесс спекания руд).

2. Гетерогенные (неоднородные) реакции, протекающие на границе раздела двух неоднородных фаз:

реакции газ — твердое тело ($G-T$), например обжиг руд (серного колчедана), в результате которых происходит постепенное уменьшение количества твердой фазы, или синтез аммиака, когда количество твердой фазы (катализатора) в процессе остается постоянным;

реакции между двумя несмешивающимися жидкостями ($L-L$), например нитрование и сульфирование органических продуктов, полимеризация в эмульсиях;

реакции газ — жидкость ($G-L$), например окисление растворов кислородом воздуха;

реакции между жидкой фазой и твердым телом ($L-T$), например полимеризация в суспензиях, реакции ионного обмена.

Кроме однофазных и двухфазных существуют многофазные реакции, представляющие собой комбинации вышеперечисленных.

По наличию катализатора реакции подразделяют на каталитические и некаталитические.

Катализаторы применяются главным образом для ускорения медленно протекающих реакций или реакций, которые в отсутствие катализаторов вообще не осуществляются. Кроме того, они позволяют изменять диапазон рабочих температур и давлений, а также относительный состав продуктов реакции. Значительно реже катализаторы используют для снижения скорости реакции. В ходе химического процесса катализатор может изменяться или оставаться неизменным. Часто весьма эффективны незначительные количества (следы) катализатора. Каталитические гетерогенные реакции являются основой большинства современных химических производств.

Приведенные выше принципы классификации реакций не исключают друг друга, а скорее являются взаимодополняющими. Например, возможен вариант, когда реакция протекает обратимо, с выделением тепла в газовой фазе на твердом катализаторе.

К МАТЕРИАЛЬНЫЙ И ТЕПЛОВОЙ БАЛАНС ПРОЦЕССА ХИМИЧЕСКОГО ПРЕВРАЩЕНИЯ ВЕЩЕСТВА

Основой расчета реакционного объема, необходимого для достижения заданной степени превращения или определения степени превращения в данном аппарате при заданных условиях его работы, служат уравнения материального и теплового баланса процесса химического превращения вещества.

М а т е р и а л ь н ы й б а л а н с процесса химического превращения вещества составляется на основе закона сохранения массы (материи) и имеет форму уравнения. В отличие от материального баланса, основанного на стехиометрических соотношениях реакции, технологический материальный баланс составляют по действительным условиям проведения процесса. При его составлении необходимо учитывать все отклонения от теоретически возможной глубины превращения: состояние обратимости, не позволяющее из-за равновесия проводить превращение вещества до конца; невозможность достижения теоретической степени превращения из-за ограничения скоростей химических реакций внешними факторами; влияние механизма превращения, в частности наличие побочных реакций, уменьшающих выход целевого продукта.

Кроме баланса всего процесса химического превращения составляют балансы отдельных его этапов, единичных аппаратов.

При анализе работы и расчете химической реакционной аппаратуры чаще всего пользуются выражением общего материального баланса, составленного по одному из исходных веществ, участвующих в превращении. В общем случае баланс по исходному веществу можно представить в следующем виде:

$$M_{\text{вх}} - M_{\text{вых}} + M_{\text{х.п}} = M_{\text{накоп}} \quad (1)$$

или

количество вещества, поступающее в реактор	—	количество вещества, выходящее из реактора	+	количество вещества, расходуемое в химической реакции	=
приход			расход		
=					
количество вещества, остающееся в реакторе					
накопление					

Окончательный вид уравнения материального баланса зависит от типа реактора, в котором протекает процесс химического превращения вещества. Например, для реак-

тора периодического действия уравнение материального баланса можно упростить:

$$M_{\text{вх}} = M_{\text{након}}, \quad (2)$$

или

$$\underbrace{\text{количество вещества, поступающее в реактор}}_{\text{приход}} = \underbrace{\text{количество вещества, остающееся в реакторе}}_{\text{накопление}}$$

Для реактора непрерывного действия при установившемся потоке вещества получим следующую форму записи материального баланса процесса:

$$M_{\text{вх}} = M_{\text{вых}} + M_{\text{х.п.}}, \quad (3)$$

или

$$\underbrace{\text{количество вещества, поступающее в реактор}}_{\text{приход}} = \underbrace{\text{количество вещества, выходящее из реактора}}_{\text{расход}} + \underbrace{\text{количество вещества, расходуемое в химической реакции}}_{\text{расход}}$$

Для реактора полупериодического действия уравнение материального баланса процесса сохраняет общий вид.

Кроме того, вид уравнения может изменяться в зависимости от способа подвода или отвода реагентов и продуктов, а также от гидродинамического режима в аппарате.

За основу расчета материального баланса обычно принимают единицу массы продукта (тонны) или его количество, получаемое в единицу времени (час, сутки, год).

Тепловой баланс процесса химического превращения составляют на основе закона сохранения энергии и так же, как материальный баланс, записывают в виде уравнения. Уравнение теплового баланса в общем виде (при постоянном давлении в реакторе) имеет следующий вид:

$$Q_{\text{вх}} + Q_p - Q_{\text{вых}} + Q_{\text{теплотер}} = Q_{\text{накоп}} \quad (4)$$

или

$$\begin{array}{rcl} \text{теплота входящего потока} & + & \text{теплота, выделяемая при химической реакции} \\ \hline & \text{приход} & \\ - & \text{теплота выходящего потока} & + \text{теплота, передаваемая через стенку аппарата} \\ \hline & \text{расход} & \\ = & \text{теплота, остающаяся в реакторе} & \\ & \text{накопление} & \end{array}$$

Для каждого типа химического реактора уравнение теплового баланса, так же как и материального баланса, имеет конкретный вид. Например, тепловой баланс реактора смешения непрерывного действия при адиабатическом режиме работы имеет вид

$$Q_p = Q_{\text{вых}} - Q_{\text{вх}}, \quad (5)$$

или

$$\begin{array}{rcl} \text{теплота, выделяющаяся при химической реакции} & = & \text{теплота выходящего потока} \\ & - & \text{теплота входящего потока.} \end{array}$$

В случае политропического теплового режима уравнение теплового баланса может быть выражено в виде

$$Q_{\text{вых}} - Q_{\text{вх}} = Q_p - Q_{\text{теплотер}}, \quad (6)$$

или

$$\begin{array}{rcl} \text{теплота выходящего потока} & - & \text{теплота входящего потока} \\ = & \text{теплота, выделяющаяся при химической реакции} & - \text{теплота, передаваемая через стенку аппарата} \end{array}$$

Если химическое превращение вещества протекает в неизотермических условиях, тепловой баланс процесса следует рассматривать совместно с его материальным балансом.

Очень удобной формой выражения материального и теплового балансов, облегчающей их составление и анализ, является графическое их изображение в виде диаграммы, на которой число полос и их ширина пропорциональны количеству веществ, участвующих в процессе, их массе и теплотам (рис. 1).

Материальный баланс является основой для вывода характеристического уравнения химического реактора, которое связывает между собой степень превращения x , скорость r и время процесса τ .

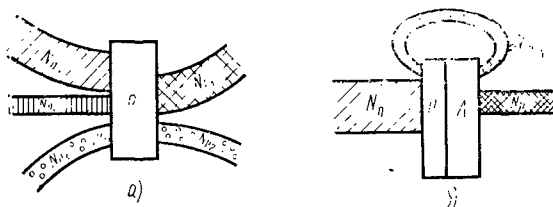


Рис. 1. Диаграммы материального (теплового) баланса реактора:

a — реактор без рециркуляции; $б$ — реактор с рециркуляцией;
 P — реактор; A — разделительный аппарат; N_n — поток, входящий в реактор; N_p — поток, выходящий из реактора; $N_{лн}$ — рециркулирующий поток

Ниже в качестве примера приведены характеристические уравнения для непрерывно действующих реакторов смешения (7) и вытеснения (8):

$$\tau = \frac{C_0(x_k - x_0)}{-r_k} \quad (7)$$

и

$$\tau = C_0 \int_{x_0}^{x_k} \frac{dx}{-r}, \quad (8)$$

где C_0 — начальная концентрация вещества; x_0 , x_k — степени превращения вещества на входе и выходе из реактора соответственно; r_k — скорость химического превращения на выходе из реактора.

Как видно, каждому типу химического реактора соответствует свое уравнение, являющееся необходимым элементом для его расчета.

СТЕПЕНЬ ПРЕВРАЩЕНИЯ, ВЫХОД И ИЗБИРАТЕЛЬНОСТЬ ХИМИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА

Степень превращения исходных веществ в продукты реакции — это относительная доля исходных веществ, прореагировавших в данной реакции (доля превращения исходных веществ):

$$\text{степень превращения} = \frac{\text{количество химически превращенных исходных веществ}}{\text{общее количество исходных веществ, находящихся в реакционной смеси}}.$$

Она характеризует глубину процесса химического превращения и измеряется в долях единицы или в процентах. Например, если обозначить степень превращения исходных веществ в продукты реакции через x , то количество (доля) веществ, не прореагировавших в данной химической реакции, будет равно $1-x$.

В процессах, протекающих без изменения реакционного объема, степень превращения равна

$$x = \frac{C_0 - C_k}{C_0}, \quad (9)$$

где C_0 и C_k — начальная и конечная концентрации реагирующих веществ соответственно.

На практике степень превращения в химическом процессе зависит от следующих основных условий:

температуры и давления, которые влияют на смещение химического равновесия в процессе;

продолжительности (времени) химической реакции;

изменения концентрации отдельных исходных веществ в реакционной смеси, что приводит к подавлению побочных реакций в химическом процессе и позволяет практически полностью осуществить основную реакцию получения целевого продукта;

подбора катализатора, что также приводит к снижению роли побочных реакций в процессе и делает скоростные (кинетические) условия его проведения более благоприятными (тепловые условия при этом не изменяются);

рециркуляции, когда при ведении процесса продукты реакции непрерывно выводятся из реакционного объема, а непрореагировавшие исходные вещества вместе со свежей их порцией вновь возвращаются в реактор (при этом за один пропуск исходных веществ через реакционный объем в последнем достигается незначительная степень превращения).

В ы х о д — отношение количества исходного вещества, превращенного в целевой продукт, к общему количеству исходных веществ, прореагировавших в данной реакции:

$$\text{выход} = \frac{\text{количество вещества, химически превращенного в целевой продукт}}{\text{общее количество химически превращенного вещества в реакционной смеси}}$$

Если обозначить выход продукта в химическом процессе через η , то он определяется как соотношение между концентрациями продукта C_{Π} и реагирующих веществ C :

$$\eta = \frac{C_{\Pi}}{C}. \quad (10)$$

Предельно возможное количество продукта, образующегося из исходных веществ, определяется законом сохранения массы веществ при химической реакции и вычисляется на основе ее стехиометрического уравнения. Это так называемый стехиометрический выход. Однако практический выход продукта в химическом реакторе всегда меньше его стехиометрического.

Основные причины, препятствующие достижению в химическом реакторе стехиометрического выхода продукта, следующие: недостаточное время реакции для завершения всего процесса, достижение химического равновесия в условиях неполного превращения исходных веществ, возможность протекания реакции не в одном, а в двух или более направлениях с образованием продуктов разного состава, уменьшение скорости образования продукта к концу протекания процесса из-за зависимости скорости химической реакции от концентраций реагирующих веществ.

Например, выход целевого продукта в химическом процессе равен 75%. Это значит, что на каждые 100 единиц исходного вещества в результате реакции получается только 75 единиц целевого продукта, а остальные 25% составляют побочные (нежелательные) продукты реакции. Это возможно при условии, когда время реакции недостаточно для завершения всего процесса или если химическое равновесие достигается в условиях неполного превращения исходных веществ.

На практике увеличение выхода целевого продукта может быть достигнуто оптимизацией одного из технологических условий ведения процесса — температуры, давления или состава реакционной смеси. Например, для повышения выхода в процессе синтеза аммиака исполь-

зуют высокое давление, а в процессе каталитического окисления SO_2 в SO_3 — избыток воздуха.

Выход целевого продукта оказывает большое влияние на весь экономический баланс химического производства, на рентабельность химической установки в целом и химического реактора в отдельности.

Под избирательностью (селективностью) химического процесса понимают отношение количества исходного вещества, химически превращенного в целевой продукт, к общему количеству исходных веществ, находящихся в реакционной смеси:

$$\text{избирательность} = \frac{\text{количество исходного вещества, химически превращенного в целевой продукт}}{\text{общее количество исходных веществ, находящихся в реакционной смеси}}.$$

При рассмотрении сложных химических реакций обычно говорят о дифференциальной избирательности (селективности), имея в виду бесконечно малое изменение количества реагента, израсходованного на образование целевого продукта. Например, для двух параллельно протекающих реакций она выражается следующим образом:

$$\varphi = \frac{1}{1 + \frac{k_2}{k_1} C^{n_2 - n_1}}, \quad (11)$$

где C — концентрация реагирующего вещества; k_1, k_2 — константы скоростей реакций; n_1, n_2 — порядок реакций.

Работу реактора характеризуют общей (интегральной) избирательностью, которая может изменяться от 0 до 1 (или в процентах) и относится к конечным условиям изменения состояния реагирующих веществ в реакционном объеме.

Общая (интегральная) избирательность химического процесса равна

$$\Phi = \frac{C_{1,k}}{C_{1,0} - C_{1,k}} = \left(\frac{C_1}{\sum C_j} \right)_k, \quad (12)$$

где $C_{1,k}, \dots, C_{1,i}$ — конечные концентрации реагирующих веществ; C_1, C_i, \dots, C_j — текущие концентрации реагирующих веществ.

Избирательность химического процесса один из показателей, определяющих экономику процесса в целом,

он может приобретать решающее значение при технико-экономической оценке технологических производств, в основе которых лежат сложные химические реакции. Например, гетерогенные каталитические процессы очень часто представляют собой сочетание одновременно протекающих параллельных и последовательных простых реакций. В этих условиях особенно важно правильно решить вопрос о распределении продуктов реакции, организовать ведение процесса таким образом, чтобы в нем происходило образование не множества различных продуктов, а по возможности одного и с максимальным выходом.

В общем случае соотношение между степенью превращения, выходом и избирательностью химического процесса имеет вид

$$\eta = x\Phi. \quad (13)$$

В заключение следует отметить, что конкретный вид выражения (расчетной формулы) для нахождения x , η , Φ в отдельности и связи между ними определяется прежде всего типом реакции и реактора, а также кинетическими закономерностями химического превращения.

ПОНЯТИЕ О СКОРОСТИ ХИМИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА (ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ И КАТАЛИЗА)

Учение о скорости химической реакции называется химической кинетикой. Вещества, вступающие между собой во взаимодействие в процессе химического превращения, носят название исходных, а вещества, которые получаются в результате химического превращения исходных веществ и сохраняют свои физические и химические свойства в ходе всего процесса, называются продуктами реакции.

Если вещество, образующееся в одной стадии процесса химического превращения, расходуется в другой его стадии, то оно называется промежуточным веществом (или промежуточным продуктом).

Основным понятием химической кинетики является скорость химической реакции (химического превращения). За скорость химического превращения принимают величину, характеризующую изменение количества вещества в единицу времени. Если реакционный объем в процессе химического превращения веществ

ва не изменяется, скорость химической реакции численно равна изменению концентрации реагирующего вещества в единицу времени. Способ выражения скорости химического превращения вещества зависит от типа химической реакции, а также от того, в каких системах протекает химический процесс (гомогенных или гетерогенных).

Кроме того, следует учитывать знак скорости: «минус» — для расходуемых веществ, «плюс» — для образующихся.

Для гомогенных реакций при постоянном объеме скорость химического превращения вещества численно равна количеству образовавшегося или прореагировавшего вещества в единице реакционного объема за единицу времени:

$$r = \frac{M}{V\tau} = \frac{\text{количество образовавшегося или прореагировавшего вещества}}{\text{реакционный объем} \times \text{время}}. \quad (14)$$

Если гомогенная химическая реакция протекает с изменением объема реагирующих веществ и последний не совпадает с геометрическим объемом реактора, то скорость химического превращения имеет следующее выражение:

$$r = \frac{M}{V_p\tau} = \frac{\text{количество образовавшегося или прореагировавшего вещества}}{\text{объем реактора} \times \text{время}}. \quad (15)$$

Для гетерогенных реакций скорость химического превращения вещества численно равна количеству образовавшегося или прореагировавшего вещества, отнесенного к единице площади поверхности контакта взаимодействующих фаз, за единицу времени:

$$r = \frac{M}{S\tau} = \frac{\text{количество образовавшегося или прореагировавшего вещества}}{\text{площадь поверхности контакта взаимодействующих фаз} \times \text{время}}. \quad (16)$$

Если гетерогенная реакция протекает в системе твердое тело — жидкость, то в этом случае скорость химического превращения равна

$$r = \frac{M}{M_{\text{тв}}\tau} = \frac{\text{количество образовавшегося или прореагировавшего вещества}}{\text{масса твердого вещества} \times \text{время}}. \quad (17)$$

В сложных процессах химического превращения веществ, протекающих через ряд последовательных стадий (реакций), одна из них может идти значительно медленнее других и ограничивать общую скорость процесса. В этих условиях скорость процесса в целом определяется скоростью медленной, так называемой лимитирующей или определяющей стадии. В зависимости от ее характера различают моно- и бимолекулярные реакции, кинетическую, диффузионную и диффузионно-кинетическую (смешанную) области их протекания. Если определяющей стадией всего процесса является собственно акт химического взаимодействия веществ, а скорость подвода или отвода исходных веществ и продуктов реакции не влияет на ее скорость, то такой процесс химического превращения вещества протекает в кинетической области. В этом случае величина скорости процесса определяется законами собственно химической кинетики.

Однако могут встречаться процессы химического превращения вещества, в которых определяющей стадией является не сам акт химического взаимодействия веществ, а скорость подвода реагирующего вещества в зону реакции. В этом случае процесс протекает в диффузионной области и скорость его определяется физическими законами диффузии.

Различают перенос вещества в неподвижной среде (молекулярная диффузия) и в движущемся потоке (конвективная диффузия).

Если процесс диффузии определяется скоростью переноса вещества из потока к поверхности раздела взаимодействующих фаз (или от нее), то это внешедиффузионная область. В отличие от нее во внутريدиффузионной области процесс лимитируется закономерностями массопереноса внутри неподвижного тела (зерна, капли, пузыря).

Часто в процессах химического превращения вещества скорости химической реакции и диффузии соизмеримы. Тогда скорость всего процесса является сложной функцией химических и диффузионных явлений и процесс протекает в переходной (смешанной), или диффузионно-кинетической, области.

При промышленной реализации сложных гетерофазных и гетерогенно-каталитических реакций знание

лимитирующей стадии процесса и определяющих ее условий создает широкие возможности для их регулирования путем перевода в наиболее выгодную область протекания.

Для этого необходимо знать наиболее характерные, отличительные черты и условия такого перехода. Так, переход процесса из кинетической области его протекания в диффузионную можно определить по следующим основным признакам: переходу наблюдаемого порядка реакций в первый, резкому падению ее энергии активации, зависимости скорости процесса от объемной скорости потока, размера зерна и пористости катализатора.

Для практического осуществления гетерогенных реакций наименьшее значение имеет условие, когда концентрации реагирующих веществ на поверхности твердого тела, а тем более в его порах значительно меньше, чем в реакционном объеме.

При таком распределении концентраций лимитирующей стадией процесса является внешнедиффузионный перенос вещества. В процессе участвует только внешняя поверхность катализатора, поэтому катализаторы могут быть непористыми, но обязательно с достаточно большой удельной поверхностью. Для этого механизма характерна большая разность температур (до 100°C) между поверхностью катализатора и потоком реагентов в случае экзотермических реакций.

Внешний перенос массы зависит прежде всего от гидродинамического состояния системы, от скорости потока. Вследствие этого внешнедиффузионная область процесса наиболее вероятна при малой объемной скорости потока и высокой температуре, когда увеличивается различие между константами скоростей химического и физического процессов. Обратное изменение этих факторов ведет к переводу процесса во внутريدиффузионную область — практически важному случаю протекания процесса химического превращения вещества.

Для увеличения скорости химических процессов широко используют к а т а л и з — изменение скорости химической реакции под воздействием некоторых специальных веществ, называемых катализаторами.

Кроме того, катализаторы применяются для ускорения медленно протекающих реакций или реакций, которые в отсутствие катализаторов вообще невозможны. Они позволяют изменять диапазон рабочих температур и

давлений, а также относительный состав продуктов реакции. Значительно реже катализаторы используются для снижения скорости реакции. В ходе химического процесса катализатор может изменяться (образовывать с реагентами промежуточные соединения) или оставаться неизменным. Часто весьма эффективными оказываются незначительные количества (следы) катализатора.

Катализатор не входит в стехиометрическое уравнение реакции и не изменяет равновесного состояния процесса, но ускоряет его приближение к этому состоянию. Причем вблизи состояния равновесия катализатор способен в равной степени ускорять как прямую, так и обратную реакции. Введение катализатора в реакционную систему способствует понижению энергии ее активации. Так, в гомогенных реакциях образуются промежуточные соединения с малой энергией активации, а в гетерогенных происходит поляризация реагирующих веществ, связанная также с понижением уровня энергии активации.

Различают следующие основные виды катализа.

Химическое явление, при котором катализатор ускоряет реакцию, носит название *положительного катализа* (или просто катализа). *Отрицательным катализом* называют химические процессы, скорость протекания которых замедляется (тормозится) под действием специальных веществ — ингибиторов. В химической технологии основное значение имеет положительный катализ.

При *гомогенном катализе* катализатор и реагирующие вещества находятся в одном физическом состоянии и образуют однофазную (однородную) систему. *Гетерогенный (или контактный) катализ* протекает в неоднородной (многофазной) системе, в которой катализатор (контакт) и реагирующие вещества находятся в разных фазах и отделены друг от друга границей раздела фаз (межфазной поверхностью). Большинство промышленных каталитических процессов относится к гетерогенному катализу.

Кроме того, существует *микрөгетерогенный катализ*, когда катализатор находится в коллоидном состоянии, что характерно, например, для биокаталитических, ферментативных процессов.

При *избирательном катализе* катализатор в химическом процессе ускоряет только одну из возможных химических реакций, замедляя (подавляя) все остальные. Применение избирательного катализа на производстве

дает возможность из одного и того же исходного вещества получать различные готовые продукты. Например, из этилового спирта путем избирательного действия катализатора в процессе химического превращения может быть получен один из следующих продуктов: ацетальдегид, этилен, дивинил.

Особую роль избирательный катализ играет в технологии органических веществ.

В некоторых реакциях каталитическое действие может оказывать один из продуктов, образующийся в процессе химического превращения вещества. Такие химические процессы называют *автокаталитическими* (*автокатализ*). К числу автокаталитических реакций относятся реакции разложения взрывчатых веществ и некоторые реакции полимеризации.

Для правильного выбора катализатора и проведения каталитического процесса необходимо знать основные характеристики катализатора и влияние на них различных факторов. К основным характеристикам катализатора относятся следующие:

химическое или физическое сродство к реагентам; например, катализаторы гидратирующего и дегидратирующего типа способны образовывать соединения гидратного типа, а гидрирующие или дегидрирующие — промежуточные соединения сорбционного типа;

специфичность, выражающаяся в том, что для каждой группы химических превращений существует определенный (специфический) тип катализатора (например, катализаторы изомеризации, поликонденсации, полимеризации и т. п.);

избирательность, или селективность, т. е. способность ускорять одну, определенную реакцию (или несколько) из всех возможных химических превращений в данной системе;

активность, которая оценивается по количеству продукта, получаемого с единицы массы (или объема) катализатора за единицу времени.

Активность работы данного катализатора зависит от следующих факторов:

1) температуры (или интервала температур). Для каждого катализатора существует оптимальный температурный режим, которому соответствует максимальная его каталитическая активность. С повышением температурного предела происходит падение активности (де-

зактивации). Чем активнее катализатор, тем ниже температурный режим его работы;

2) давления, влияние которого связано с изменением концентрации реагирующих веществ в реакционном объеме или на поверхности катализатора;

3) размера частицы (зерна), что связано с явлениями переноса тепла и массы в твердом теле. Уменьшение размера зерна катализатора снижает его диффузионное и тепловое сопротивление и, следовательно, увеличивает активность. В связи с этим для интенсификации некоторых гетерогенно-каталитических процессов (например, дегидрирования углеводородов) применяют пылевидные катализаторы;

4) исходного сырья (реагентов), его состава, в частности от наличия примесей, которые могут вызывать частичную или полную дезактивацию (отравление) катализатора;

5) способа приготовления катализатора — его активации, использования носителей и др.

Из рассмотренных выше характерных свойств катализатора важнейшее — активность катализатора, которая служит мерой его ускоряющего действия на данную химическую реакцию. Чем активнее катализатор (больше его активность), тем при более низкой температуре, с большим выходом и избирательностью может быть осуществлен химический процесс. Катализаторы целесообразно применять только для химических процессов, протекающих в кинетической области.

ОСНОВНЫЕ ФАКТОРЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА СКОРОСТЬ ХИМИЧЕСКОГО ПРЕВРАЩЕНИЯ ВЕЩЕСТВА

В процессах химического превращения вещества, протекающих в реакторах, скорость собственно химической реакции не всегда определяет скорость превращения. Часто химической реакции сопутствуют различные физические процессы: теплообмен, перенос массы (диффузия), гидродинамика (режим движения потоков, их взаимное перемешивание). Эти физические явления, как было уже сказано, в определенных условиях могут оказывать даже решающее влияние, и, следовательно, для правильного выбора технологических условий ведения процесса и его аппаратного оформления необходимо знание основных факторов, влияющих на скорость

химического превращения вещества. К таким факторам относятся прежде всего температура, давление и концентрация исходных продуктов.

Химические процессы всегда сопровождаются выделением или поглощением тепла. Тепловой эффект процесса химического превращения вещества в некоторых случаях может вызвать заметное изменение температуры реакционного объема аппарата. Это изменение влияет на условия равновесия химического процесса (равновесный выход), скорость процесса, степень превращения вещества и состав продуктов реакции.

Скорость химических процессов в большой степени зависит от изменения температуры, так как последняя сильно влияет на константу скорости реакции k , входящую в кинетическое уравнение процесса. Это влияние выражается уравнением Аррениуса

$$k = Ae^{\frac{-E}{RT}}, \quad (18)$$

где A — предэкспоненциальный множитель, постоянный для данного типа реакции и данных условий; E — энергия активации реакции.

Из уравнения видно, что реакции с большими энергиями активации значительно более чувствительны к изменениям температуры, чем реакции с малыми энергиями активации, и более чувствительны к изменению температуры в области низких температур, чем высоких.

При проведении сложных реакций, как правило, большинство побочных реакций протекает с энергиями активации, большими, чем для основных реакций. Поэтому изменение температуры может сильно увеличивать скорость побочных реакций.

Для процессов химического превращения вещества, протекающих в кинетической области, значение константы скорости реакции с повышением температуры обычно резко возрастает, следовательно, скорость процесса значительно увеличивается. Для процессов, протекающих в диффузионной области, оно происходит медленнее, так как в данном случае зависит от коэффициента диффузии, изменяющегося с изменением температуры (рис. 2).

Таким образом, для гетерогенных химических процессов, общая скорость которых определяется как скоростью собственно химической реакции, так и скоростью

массопереноса, зависимость от температуры оказывается достаточно сложной (рис. 3).

Характерные типы зависимостей скорости химической реакции от температуры, встречающиеся в процессах химической технологии, приведены на рис. 4. Наиболее простой характер этой зависимости у необратимых реакций, когда с увеличением температуры происходит быстрое возрастание скорости (рис. 4, а).

Для обратимых реакций характерно смещение равновесия с изменением температуры. Так, если реакция эндотермическая, то с увеличением температуры скорость образования продуктов реакции увеличивается (при экзотермической — уменьшается).

Для обратимых реакций максимальная скорость достигается при строго определенных температурах, которые часто являются оптимальными. В этих условиях с дальнейшим увеличением температуры общая скорость химического процесса уменьшается, так как скорость обратной реакции возрастает быстрее, чем скорость прямой реакции.

Такая зависимость скорости реакции от температуры характерна также для каталитических реакций, скорость которых определяется скоростью адсорбции реагентов на поверхности катализатора, и для реакций ферментации (рис. 4, б).

Многие гомогенные реакции в газовой фазе могут протекать в пламени (например, синтез соляной кислоты, парциальное окисление метана в ацетилен и т. д.). Эти реакции, имеющие цепной характер, возможны

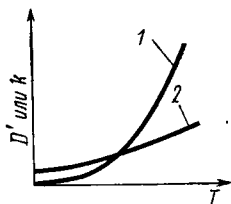


Рис. 2. Зависимость константы скорости реакции k (1) и коэффициента диффузии D' (2) от температуры T

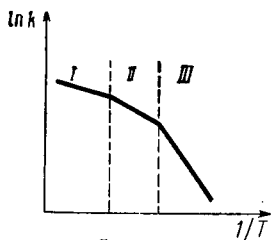


Рис. 3. Зависимость логарифма константы скорости химического превращения вещества от величины, обратной температуре:

I — диффузионная область;
II — промежуточная область;
III — кинетическая область

только при достижении температуры воспламенения (горения), когда наблюдается внезапное резкое увеличение (скачок) скорости химического превращения. Такая зависимость скорости реакции от температуры типична и для взрывных процессов (рис. 4, в).

Некоторые химические процессы (например, окисление углеводородов) сильно осложнены побочными реак-

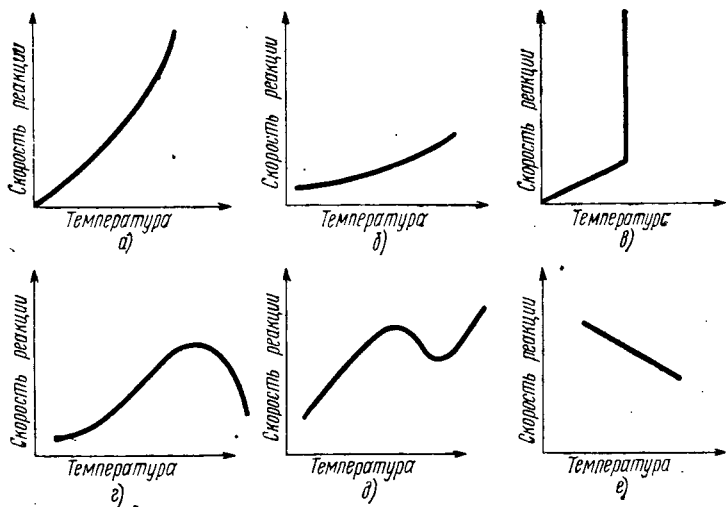


Рис. 4. Зависимость скорости реакции от температуры:

а — для простых необратимых реакций; б — для гетерогенных реакций; в — для реакций взрывного типа; г — для каталитических реакций и реакций ферментации; д — для реакций, осложненных побочными химическими превращениями; е — для реакций, замедляющихся с повышением температуры

циями, скорость протекания которых, особенно при высоких температурах, становится весьма значительной. В этом случае характер зависимости скорости химического процесса от температуры очень сложен (рис. 4, д).

Для реакций, скорость которых определяется физическими законами диффузии и диффузионным сопротивлением между взаимодействующими фазами, скорость растет медленно с повышением температуры (рис. 4, б).

В практике химических производств известны несколько процессов, для которых с увеличением температуры скорость реакции уменьшается (более низкие температуры способствуют более высокому равновес-

ному выходу). Примером таких процессов может служить окисление окиси азота (рис. 4, е).

Таким образом, влияние температуры на химическое превращение имеет многообразный и сложный характер.

Давление — один из важных факторов, влияющих на скорость химических процессов, которые протекают с участием газов или паров. В основе большинства этих процессов лежат каталитические реакции. Для таких реакций с изменением давления могут изменяться степень адсорбции, константа скорости, а также время контакта. Например, повышение давления при постоянном массовом расходе исходных веществ приводит к увеличению времени контакта между реагентами в аппарате.

Изменение давления может оказывать влияние на смещение химического равновесия и, следовательно, на степень превращения исходных веществ в продукты реакции. Это влияние зависит от типа химической реакции. В общем случае скорость реакции r прямо пропорциональна давлению P в степени $n-1$:

$$r = f(P)^{n-1}, \quad (19)$$

где n — порядок реакции.

Отсюда следует, что для реакций первого порядка давление не оказывает влияния на ее скорость, для реакций второго порядка скорость пропорциональна давлению в реакционной системе, а для реакций третьего порядка — пропорциональна квадрату давления в системе. Если в ходе реакции общее число молекул реагирующих веществ уменьшается, то с повышением давления степень превращения увеличивается (например, при синтезе аммиака); возрастание же числа молекул реагирующих веществ приводит к снижению степени превращения при повышении давления. Наконец, если общее число молекул, участвующих в реакции, постоянно, то изменение давления не будет влиять на смещение химического равновесия, а следовательно, и на степень превращения.

Таким образом, применение давления на практике наиболее благоприятно для процессов, протекающих в газовой фазе с уменьшением объема. При этом повышение давления увеличивает выход продукта и дает возможность использовать реакторы меньших размеров. Увеличение давления может резко повысить выход, однако очень высокое давление не вызывает существенного изменения скорости процесса в газовой фазе.

Для процессов химического превращения, протекающих в жидкой фазе, небольшое повышение давления влияет на скорость процесса очень незначительно. В этом случае следует использовать высокие давления — более 10^8 Па (т. е. несколько тысяч атмосфер), что может увеличить скорость, например некоторых процессов полимеризации, в десятки раз.

Влияние концентрации реагирующих веществ на скорость химической реакции (процесса) выражается хорошо известным законом, который имеет следующий общий вид:

$$r = k\Delta C, \quad (20)$$

где r — скорость реакции; k — константа скорости реакции; ΔC — изменение концентрации реагирующих веществ.

Повышение ΔC может быть достигнуто увеличением концентрации исходных взаимодействующих веществ, что является одним из наиболее распространенных путей интенсификации процессов химической технологии.

Однако следует учитывать, что выбор высоких начальных концентраций реагирующих веществ может вызвать чрезмерное увеличение скорости процесса и при высоком тепловом эффекте реакции создать технические трудности в осуществлении теплообмена в аппарате. Такое же ограничение наблюдается и в случае недостаточной растворимости реагентов в системе.

Вместе с тем существуют реакции, для которых повышение концентраций не только не дает существенного эффекта, но может даже привести к снижению скорости процесса. Это объясняется различной зависимостью скорости от концентрации для кинетических типов реакций различных типов. На рис. 5 представлены основные типы этих зависимостей: для реакций нулевого порядка (а) скорость постоянна и не зависит от концентрации реагента; для реакций первого порядка (б) изменение скоростей от концентрации линейно, для реакций выше первого порядка (в) — экспоненциально; для гетерогенно-каталитических реакций (г) — затухающая зависимость или с максимумом скорости.

Важным фактором является также условие обратимости химической реакции, особенно в газовой фазе. В целом для обратимых реакций влияние начальных концентраций на скорость проявляется в большей степе-

ни, чем для необратимых. Для обратимых реакций, идущих с увеличением или уменьшением общего числа молей, термодинамические и кинетические факторы действуют различно. Так, для обратимых реакций, протекающих с увеличением общего числа молей, повышение концентрации реагента увеличивает скорость прямой реакции, но одновременно уменьшается движущая сила процесса из-за снижения равновесной степени превращения. Следовательно, каждой степени превращения соответствует определенная начальная концентрация, при которой обеспечивается максимальная скорость превращения.

Влияние изменения начальной концентрации на общую скорость процесса проявляется также при одновременном взаимодействии в реакции нескольких веществ. Так как при этом содержание каждого реагента влияет на скорость, то применение избытка одного из них (нестехиометрического соотношения) позволяет создать благоприятные условия для скорости процесса и более полного превращения (например, синтез хлористого винила, циклогексаноксима).

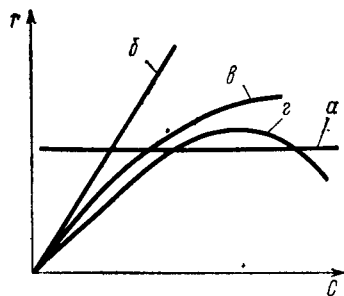


Рис. 5. Зависимость скорости реакции от концентрации:

a — для реакций нулевого порядка;
b — для реакций первого порядка;
c — для реакций выше первого порядка;
d — для гетерогенно-каталитических реакций

Перемешивание ускоряет физические процессы переноса тепла и массы в системе. Поэтому перемешивание реагентов можно считать также одним из основных способов увеличения скорости химического процесса. В зависимости от агрегатного состояния взаимодействующих веществ влияние перемешивания на интенсификацию процесса может быть различно. Так, в гомогенных процессах основное значение усиления перемешивания состоит в быстром выравнивании концентрации и температуры реагирующих веществ в объеме и увеличении числа столкновений химически взаимодействующих молекул. В гетерогенных процессах, особенно протекающих в диффузионной области, основное значение перемешивания состоит в создании высокоразвитой поверхности контакта взаимодействующих фаз, в быстром обновлении этой

поверхности, в ускорении процессов тепломассопереноса в реакционном объеме.

Вместе с тем при перемешивании реагентов в аппарате могут возникать эффекты, оказывающие неблагоприятное влияние на его работу. К отрицательным гидродинамическим явлениям в потоке реагентов относятся: неравномерное распределение скорости в осевом (продольном) направлении; случайное отклонение скоростей, возникающее в результате теплового движения; турбулентные завихрения; нарушение распределения скоростей вследствие молекулярной диффузии, особенно при ламинарном движении потока. В общем случае эти эффекты вызывают разбавление смеси реагирующих веществ, продуктов и снижение выхода реакции.

Кроме перечисленных выше на скорость химического процесса могут оказывать влияние и другие факторы. Так, на скорость гетерогенных каталитических процессов влияют физические характеристики применяемых катализаторов — величина и состояние поверхности, пористость, размер частицы, механическая прочность, теплоемкость, теплопроводность и т. д. Например, увеличение размера пор ускоряет процесс переноса массы вещества от поверхности внутрь зерна катализатора, а уменьшение размера частиц увеличивает поверхность взаимодействия между катализатором и реагентами.

На протекание цепных реакций большое влияние оказывает конструкционный материал внутренних стенок реакционной аппаратуры. Присутствие различных примесей в реакционном объеме (иногда даже в малых количествах и случайного характера) вызывает изменение скорости реакции и характера ее протекания (например, примесь влаги при совместной полимеризации изобутилена и изопрена уменьшает активность катализатора и увеличивает выход продуктов с низким молекулярным весом).

СПОСОБЫ ВЕДЕНИЯ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ (МЕТОДЫ ОПЕРИРОВАНИЯ)

На основе рассмотренных выше классификационных признаков химических реакций были разработаны основные технологические способы ведения химических процессов (методы оперирования).

Различают следующие методы оперирования:

оперирование во времени;
управление рабочими концентрациями;
управление температурным режимом;
создание развитой поверхности контакта гетерогенных фаз;
поддержание активности катализатора.

Оперирование во времени. По этому методу все химические процессы можно разделить на четыре основные группы: периодические процессы, непрерывные процессы, полупериодические процессы, сменно-циклические процессы.

Периодические процессы осуществляются главным образом на установках небольшой производительности, в реакторах периодического действия. Такие реакторы малопроизводительны, трудоемки в обслуживании и плохо поддаются автоматическому контролю и регулированию.

Непрерывные процессы протекают в реакторах непрерывного действия. В таких аппаратах осуществляется большинство современных крупнотоннажных химических производств. Эти реакторы высокопроизводительны, легко поддаются механизации при обслуживании и автоматическому контролю и регулированию при управлении. Теория непрерывных процессов позволяет сопоставить основные факторы, определяющие периодичность и непрерывность процесса (табл. 1).

Полупериодические процессы характеризуются тем, что в них одни реагенты вводятся непрерывно, а другие — периодические — постепенно. Реактор полупериодического действия используется в относительно малотоннажных производствах, например при проведении высокотемпературных процессов, так как, изменяя скорость подачи реагентов, постепенно вводимых в реактор (обычно более реакционноспособных), можно регулировать скорость процесса.

Сменно-циклические процессы отличаются от других взаимосвязанными стадиями (циклами), которые имеют противоположные тепловые эффекты. Непрерывность движения реагентов и продуктов реакции обеспечивается установкой нескольких аппаратов (реакторов), переключающихся на отдельные стадии (циклы) процесса через определенные промежутки времени. Обычно такое переключение циклов — программное.

Сопоставление основных факторов, определяющих периодичность и непрерывность процесса

Факторы	Типы процесса	
	периодический	непрерывный
Период процесса — время между проведением отдельных стадий процесса (например, между двумя смежными выгрузками продукта)	$\Delta\tau > 0$	$\Delta\tau \rightarrow 0$
Степень непрерывности процесса равна $\frac{\tau}{\Delta\tau}$ (где τ — время, необходимое для проведения всех стадий процесса)	$\frac{\tau}{\Delta\tau} < 1$	$\frac{\tau}{\Delta\tau} \rightarrow \infty$
Последовательность осуществления отдельных стадий процесса	Последовательно	Параллельно
Место проведения отдельных стадий процесса	В одном аппарате	В разных аппаратах или в разных частях одного аппарата
Характер изменения концентраций реагирующих веществ в реакционном объеме	Одинаков во всех точках объема реактора, но различен во времени для одной и той же точки объема	Различен в каждый момент времени в разных точках объема, но постоянен во времени для одной и той же точки объема

Управление рабочими концентрациями. На практике наиболее распространены следующие способы управления ходом химического процесса путем изменения рабочих концентраций в реакторе:

рециркуляция непревращенных реагентов, т. е. сырья; рециркуляция одного из реагентов (или самого продукта реакции);

многоточечный подвод исходных веществ (компонентов) к реактору;

секционирование реакционного объема аппарата.

Рециркуляция непрореагировавших исходных веществ позволяет более полно использовать сырье, сократить реакционный объем и время реакции.

Рециркуляция одного из реагентов (обычно менее реакционноспособного) дает возможность получить большую глубину и избирательность процесса химиче-

ского превращения, а также регулировать (тормозить) некоторые высокоэкзотермические процессы (например, полимеризация этилена). Подвод реагентов в разные точки объема реактора способствует избирательности процесса и позволяет регулировать его скорость (особенно скорость выделения тепла во время реакции). Многоточечный подвод, как правило, осуществляют за счет наиболее реакционноспособного компонента, который может давать разные продукты реакции.

Секционирование рабочего объема реактора приводит к увеличению средней движущей силы процесса и потому находит наибольшее применение в аппаратах смешения. На практике такой метод применяют в аппаратах с большими диаметрами, так как в этом случае удастся уменьшить влияние внутриреакторного перемешивания реагирующих веществ, предотвратить нежелательное изменение направления и скорости реакции, повысить выход промежуточных продуктов и сделать условия осуществления обратимых реакций более благоприятными. Секционирование может быть выполнено в одном аппарате путем расчленения его на отдельные составные части, последовательно или параллельно соединенные между собой, либо путем разделения реакторного устройства на ряд самостоятельных реакционных аппаратов, соединенных последовательно, — каскад реакторов (см. рис. 9, в; 10, б, в, г).

Организация движения реагентов в секционированном аппарате может быть построена либо по принципу прямотока, либо по принципу полного или ступенчатого противотока, который чаще всего используют в гетерогенных системах при больших разностях плотностей взаимодействующих фаз, например газ — твердое тело.

Управление температурным режимом. В зависимости от способа подвода или отвода тепла в реакторе тепловой режим может быть изотермическим, адиабатическим или политропическим.

На практике температурным режимом работы реактора управляют двумя способами теплообмена — непрерывным или ступенчатым. При непрерывном обмене теплом реактор должен иметь поверхность теплообмена, расположенную непосредственно в зоне реакции, чтобы обеспечить теплообмен на всем протяжении пути реагирующего потока. При ступенчатом теплообмене поверхность теплообмена должна быть

размещена вне зоны реакции (вынесена в отдельную часть аппарата или вне его).

В качестве теплоносителей могут быть использованы реакционная смесь (сырье), продукты реакции, газы, твердый катализатор и т. д. В некоторых случаях требуется сочетать непрерывный теплообмен со ступенчатым отводом тепла.

Метод управления температурным режимом следует рассматривать в связи с изменением рабочих концентраций. Действительно, количество поглощенного или выделенного тепла зависит от скорости реакции, поэтому регулирование процесса путем изменения рабочих концентраций должно вызывать изменение рабочих температур. Однако регулирование температур может в свою очередь оказывать влияние на изменение рабочих концентраций.

Создание развитой поверхности контакта фаз. Такой способ оперирования имеет первостепенное значение для гетерогенных процессов химического превращения, в которых скорость подвода и отвода как массы, так и тепла реагентов определяется величиной поверхности взаимодействующих фаз. На практике увеличения ее достигают разнообразными техническими методами: эмульгированием для несмешивающихся жидкостей, созданием пленки, барботажем, распылением для систем газ — жидкость и созданием движущегося, кипящего или суспензированного слоя, а также измельчением для процессов с твердой фазой.

Поддержание активности катализатора. Этот метод оперирования используется только для управления гетерогенными каталитическими процессами и может быть осуществлен на практике одним из следующих способов: полной заменой катализаторной массы, частичной сменной катализатора, реактивацией катализатора в объеме реактора или вне его, циркуляцией катализатора и т. д.

ОСНОВНЫЕ ТИПЫ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКТОРОВ

Рассматривая все многообразие реакторных устройств, применяемых в настоящее время в химической промышленности, можно сделать вывод о том, что во всех реакторах происходят определенные физические процессы (гидродинамические, тепловые и диффузионные), с помощью которых создаются оптимальные усло-

вия для проведения собственно химического превращения вещества (химической реакции). Для осуществления этих физических процессов в устройстве реактора есть типовые конструктивные элементы, широко применяемые в аппаратах для проведения собственно физических процессов (мешалки, контактные устройства, теплообменники и т. д.).

Поэтому все химические реакторы можно рассматривать как аппараты комплексные, состоящие из известных конструктивных элементов, большинство из которых отдельно используется для проведения технологических операций, не сопровождающихся химическим превращением перерабатываемых веществ. Количество таких конструктивных сочетаний, а значит, и типов реакторов очень велико, что объясняется многообразием и сложностью протекающих в них процессов химического превращения веществ.

Однако для всех реакторов существуют общие принципы, на основе которых можно найти связь между конструкцией аппарата и основными закономерностями протекающего в нем химического процесса.

Критериями, по которым классифицируют реакционную аппаратуру, являются периодичность, или непрерывность, процесса, его гидродинамический и тепловой режимы, физические свойства взаимодействующих веществ. В зависимости от этих принципов химическая реакционная аппаратура делится на типы, которые рассматриваются ниже.

Классификация химических аппаратов

По принципу организации процесса реакторы подразделяются на следующие три группы.

В реакторе периодического действия (рис. 6) все отдельные стадии процесса протекают последовательно, в разное время. Характер изменения концентраций реагирующих веществ одинаков во всех точках реакционного объема, но различен во времени для одной и той же точки объема. В таком аппарате продолжительность реакции можно измерить непосредственно, так как время реакции и время пребывания реагентов в реакционном объеме одинаковы. Параметры технологического процесса в периодически действующем реакторе изменяются во времени.

Реакторы периодического действия малопроизводительны и плохо поддаются автоматическому контролю и регулированию.

В реакторе непрерывного действия (рис. 7) все отдельные стадии процесса химического превращения вещества (подача реагирующих веществ, химическая реакция, вывод готового продукта) осуществляются

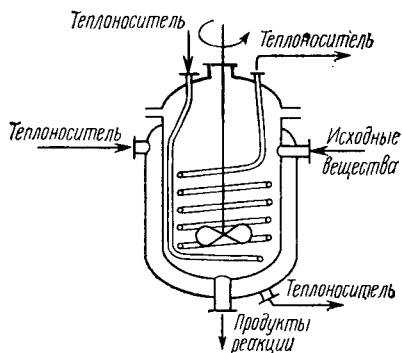


Рис. 6. Реактор для периодического процесса

параллельно, одновременно. Характер изменения концентраций реагирующих веществ в реакционном объеме различен в каждый момент времени в разных точках объема аппарата, но постоянен во времени для одной и той же точки объема. В таких аппаратах технологические параметры процесса постоянны во времени. Однако продолжительность реакции в реакторах не-

прерывного действия нельзя измерить непосредственно. В аппаратах непрерывного действия время реакции не может совпадать с временем пребывания реагентов, так как каждая элементарная частица вещества находится

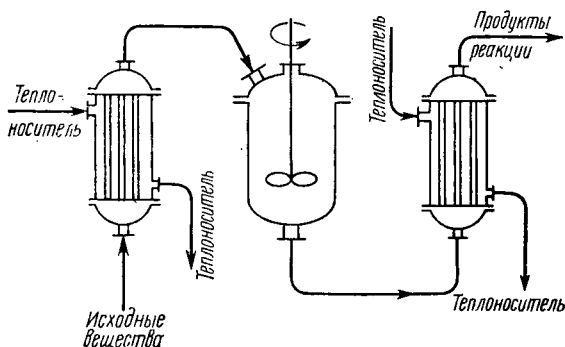


Рис. 7. Реактор для непрерывного процесса

в реакционном объеме разное время и, следовательно, общее время пребывания зависит от характера распределения времени пребывания отдельных частиц. В общем случае оно зависит от перемешивания, структуры потоков в аппарате и для каждого гидродинамического типа реактора индивидуально.

В непрерывно действующих реакторах осуществляется большинство химических реакций на современных крупнотоннажных химических производствах. Эти реакторы высокопроизводительны, легко поддаются механизации при обслуживании и автоматическому контролю и регулированию при управлении, в том числе с применением быстродействующих электронно-вычислительных и управляющих машин.

Реактор полунепрерывного (полупериодического) действия (рис. 8) работает в неустановившихся условиях, так как один из реагентов поступает непрерывно, а другой — периодически.

Возможны варианты, когда реагенты поступают в реактор периодически, а продукты реакции выгружаются непрерывно. Такой реактор можно рассматривать как непрерывно действующий аппарат, в котором потоки входящего и выходящего из реактора вещества не равны (вследствие чего изменяется общая масса реагирующих веществ в объеме), и, кроме того, как периодически действующий аппарат, в котором ввод одного из реагирующих веществ или вывод продукта реакции осуществляется периодически.

Реакторы полупериодического действия используются на малотоннажных производствах, когда изменение скорости подачи реагентов позволяет регулировать скорость процесса, например при проведении экзотермических реакций.

По гидродинамическому режиму, или виду перемешивания, реакторы делятся на три группы.

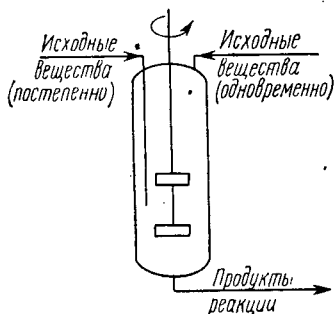


Рис. 8. Реактор полунепрерывного (полупериодического) действия

Реакторы идеального перемешивания — аппараты, в которых потоки реагентов мгновенно и равномерно перемешиваются во всем реакционном объеме. Это значит, что состав и температуру реакционной смеси в таком аппарате можно считать одинаковыми во всем его объеме. Практически к реакторам этого типа могут быть отнесены аппараты с мешалками, небольшого

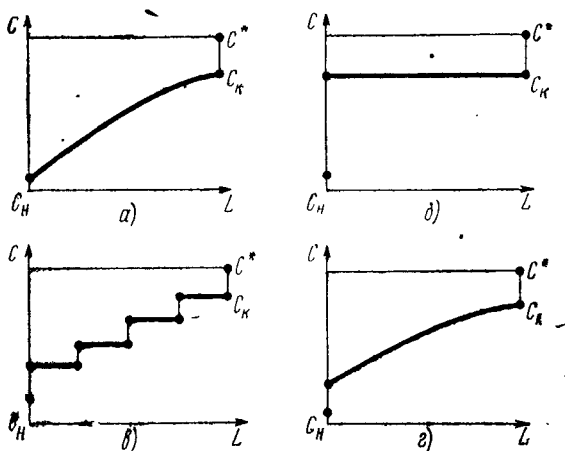


Рис. 9. Характер изменения концентрации веществ в реакторах различного типа:

а — аппарате вытеснения; б — аппарате смешения; в — многосекционном аппарате смешения; г — аппарате промежуточного типа
 Условные обозначения: C — текущая концентрация, C_H — начальная концентрация; C_K — конечная концентрация, C^* — равновесная концентрация; L — длина (высота) аппарата

объема (при малой вязкости среды), проточно-циркуляционные аппараты при большой кратности циркуляции, аппараты с кипящим слоем и др. (рис. 9, б, 10).

Реакторы идеального вытеснения отличаются тем, что в них движение реагентов носит как бы поршневой характер, т. е. каждый предыдущий объем, проходящий через аппарат, не смешивается с последующим, а как бы вытесняется им. В таком аппарате существует определенное распределение скоростей потока (профиль) по его сечению: В результате состав и температура реакционной смеси в центре аппарата и у его стенок отличаются друг от друга, а также существует

значительный перепад концентраций и температур на входе и выходе из аппарата. На практике этому типу реактора отвечают аппараты кожухотрубчатого типа,

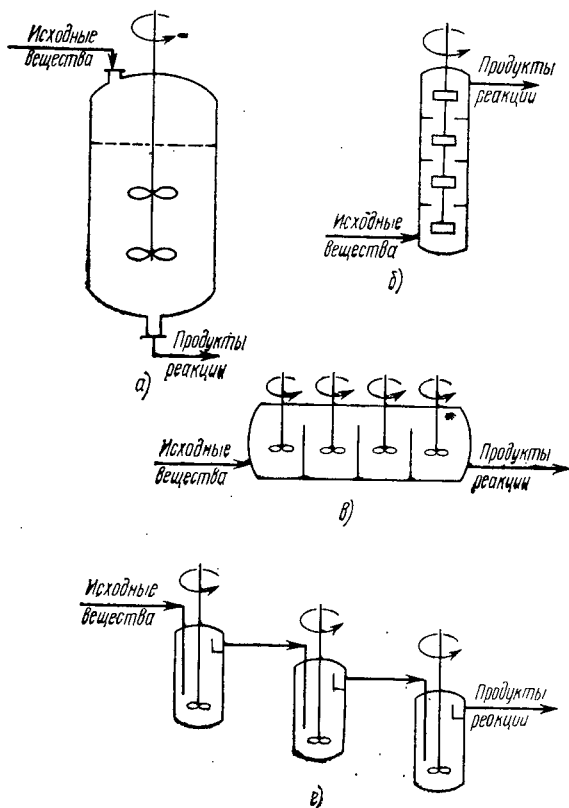


Рис. 10. Реакторы смешения:

а — одноступенчатый аппарат; б — вертикальный многоступенчатый аппарат; в — многосекционный горизонтальный аппарат; г — батарея аппаратов смешения

колонны, заполненные сплошным слоем неподвижного катализатора, и др. (рис. 9, а, 11).

Очень широко распространен третий тип реактора — с промежуточным гидродинамическим режимом. Наиболее часто отклонение от идеального режима перемешивания в реакционном объеме наблюдается, например, в аппаратах с мешалками большого объ-

ема, при небольшой скорости вращения мешалки, наличии внутри теплообменных устройств, большой скорости подачи реагентов в аппарат непрерывного действия и т.д. В этих случаях возникают застойные зоны (объ-

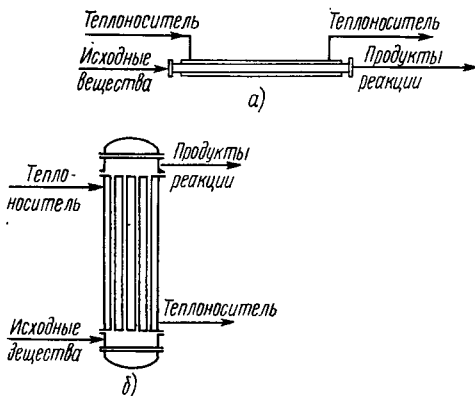


Рис. 11. Реакторы вытеснения:
а — однотрубный аппарат; б — многотрубный аппарат

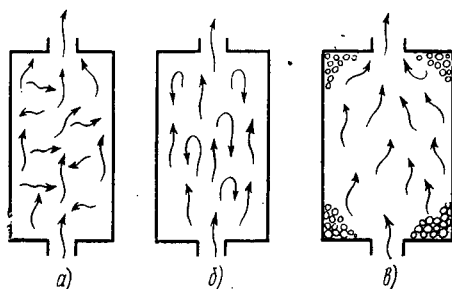


Рис. 12. Перемешивание в химических реакторах:
а — поперечное (радиальное); б — продольное (аксиальное, обратное); в — застойная зона

емы с малым перемешиванием и вообще без перемешивания), байпасные потоки в аппарате, а также проскок потока без смешения через аппарат (рис. 9, з).

В аппарате идеального вытеснения регулярный режим

может быть нарушен в результате поперечного и особенно продольного перемешивания потока, что приводит к частичному выравниванию концентраций и температур по сечению и длине реактора. Объясняется это тем, что продольное (обратное) перемешивание ускоряет перемещение одних элементов объема, а других — замедляет, вследствие чего время пребывания их в реакторе становится различным (рис. 12). Одним из технических приемов уменьшения этого эффекта является секционирование объема, в результате чего перемешивание приобретает локальный характер и по всей длине аппарата сохраняется гидродинамический режим, близкий к режиму полного вытеснения (см. рис. 10, б, в, г).

По тепловому режиму различают следующие виды реакторов. *Изотермический* реактор характеризуется постоянством температуры во всем реакционном объеме. В таком реакторе скорость подвода или отвода тепла должна быть строго пропорциональна количеству тепла, выделенного или поглощенного в процессе химического превращения вещества. Для поддержания постоянства температур необходимы теплоноситель и поверхность теплообмена. На практике такой тепловой режим работы реактора может быть достигнут лишь в условиях полного перемешивания реагирующих веществ. В качестве примера можно назвать реактор с кипящим слоем катализатора для получения изооктана.

В *адиабатическом* реакторе полностью отсутствует теплообмен с окружающей средой. Все тепло реакции как бы аккумулируется самим реакционным объемом и идет на изменение теплового состояния системы, что влияет на скорость реакции. В адиабатическом реакторе имеет место наибольший перепад температур реагирующих веществ на входе и выходе из аппарата, который возрастает для экзотермических процессов и убывает для эндотермических. Полная адиабатизация процесса осуществима для каталитических реакций. Конструкция адиабатических реакторов проста, так как для адиабатического режима достаточно хорошей тепловой изоляции.

Примером реакторов, работающих в адиабатическом тепловом режиме, могут служить реакторы для проведения процессов прямой гидратации этилена, дегидрирования бутиленов, пиролиза углеводородов.

В *политропическом* реакторе происходит

внешний теплообмен, но не пропорционально тепловому эффекту реакции. Поэтому тепловой режим (изменение температуры в реакционном объеме) определяется не только собственно тепловым эффектом процесса химического превращения вещества, но и в не меньшей степени теплотехническими и конструктивными факторами реакционной аппаратуры.

Подача тепла может осуществляться через стенку, разделяющую охлаждающийся или нагревающийся потоки, или непосредственным их смешением. Схема теплообмена в реакторе может быть непрерывной (с размещением теплообменников внутри реакционного аппара-

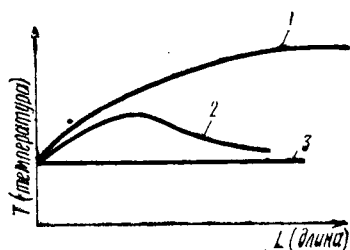


Рис. 13. Характер изменения температуры в реакторе вытеснения с различным тепловым режимом для простой экзотермической реакции:

1 — адиабатический; 2 — политропический; 3 — изотермический

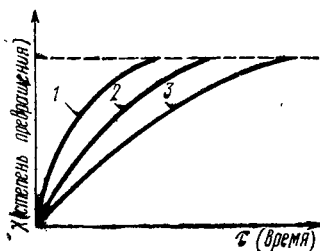


Рис. 14. Характер изменения степени превращения в периодически действующем реакторе смешения при различных тепловых режимах:

1 — адиабатический; 2 — политропический; 3 — изотермический

та) или ступенчатой (теплообменные устройства выносятся из зоны реакции).

В качестве теплоносителей можно использовать реакционную смесь или сырье, инертные газы, катализатор и т. д. Теплота реакции также используется для подогрева исходных реагентов. Иногда политропические реакторы называют реакторами с программированным тепловым режимом. В качестве примера на рис. 13, 14 приведены зависимости изменения температуры и степени превращения в реакторах при различных тепловых режимах их работы.

В отдельную группу можно выделить реакторы для проведения контактно-каталитических процессов.

Конструктивные типы реакторов

Реактор как аппарат, в котором протекает основной процесс химической технологии — образование нового продукта в результате сложного взаимодействия исходных веществ, должен работать эффективно, т. е. обеспечивать требуемую глубину и избирательность химического превращения. Следовательно, реактор должен удовлетворять целому ряду различных требований: иметь необходимый реакционный объем, обеспечивать определенный гидродинамический режим движения реагентов, создавать требуемую поверхность контакта взаимодействующих фаз, поддерживать необходимый теплообмен в процессе, уровень активности катализатора и т. д.

В промышленных условиях важнейшее значение приобретает не только скорость химического превращения вещества, но и производительность аппаратуры, поэтому выбор типа и конструкции оборудования является одним из самых главных и ответственных этапов в реализации химико-технологического процесса.

По конструкции реакторов вся реакционная аппаратура классифицируется следующим образом:

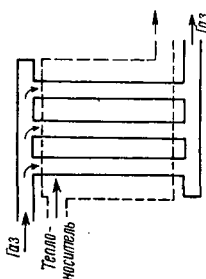
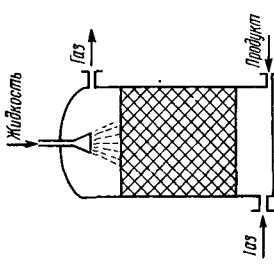
- реакторы типа реакционной камеры;
- реакторы типа колонны;
- реакторы типа теплообменника;
- реакторы типа печи.

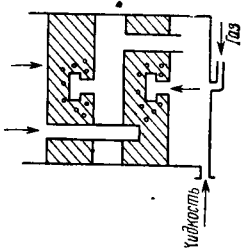
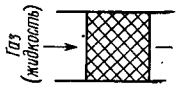
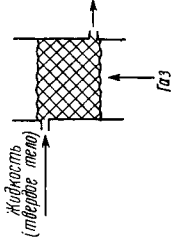
Конструктивный тип реактора зависит от условий проведения процесса и свойств участвующих в нем веществ.

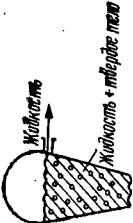
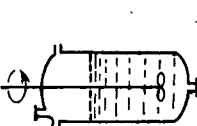
К важнейшим из факторов, определяющих устройство реактора, относятся: агрегатное состояние исходных веществ и продуктов реакции, а также их химические свойства; температура и давление, при которых протекает процесс; тепловой эффект процесса и скорость теплообмена; интенсивность перемешивания реагентов; непрерывность, или периодичность, процесса; удобство монтажа и ремонта аппарата, простота его изготовления; доступность конструкционных материалов и т. д.

Из всех перечисленных выше факторов агрегатное состояние вещества оказывает самое большое влияние на принцип действия реактора и определяет конструктивный тип реакторного устройства. Кроме того, от этого фактора зависит выбор некоторых основных и вспомо-

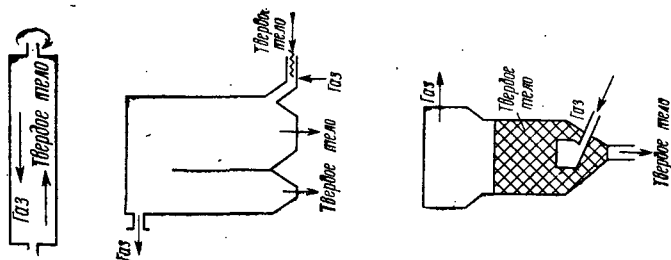
Классификация реакторов по конструктивным формам

Тип реактора	Конструктивная форма	Гидродинамический режим движения реагентов	Агрегатное состояние реагентов	Поверхность теплообмена			Пример технологического применения
				без по- верхности теплооб- мена	с наруж- ной по- верхностью	с внутрен- ней по- верхностью	
Трубчатые		ПВ	Г	—	+	—	Крекинг бензинов, полимеризация этилена Алкилирование низших парафинов Гидролиз хлорбензола
		ПВ	Ж	—	+	—	
		ПВ	Ж—Ж	—	+	—	
Колонные		ПВ	Г-Ж	+	—	+	Окисление углеводородов Нейтрализация аммиака Окисление ксилола
		ПВ	Г-Ж	+	—	—	
		ПВ для газа, ПС для жидкости	Г-Ж	+	+	+	

	ПВ	Г—Ж	+	—	—	Получение аммония
	ПВ	Г—Г/Т	+	—	—	Дегидрогенизация этилбензола, пиролиз бутана
	ПВ	Г—Г/Т	—	+	—	Окисление этилена
	ПВ	Г—Т	+	—	—	Обжиг известняка
	ПВ	Ж—Т	+	—	—	Ионный обмен
	ПВ	Г—Т	+	—	—	Газификация твердых топлив

Тип реактора	Конструктивная форма	Гидродинамический режим движения реагентов	Агрегатное состояние реагентов	Поверхность теплообмена			Пример технологического применения
				без по-верхности теплооб-мена	с наруж-ной по-верхностью	с внутрен-ней по-верхностью	
Колошниковые		ПВ для газа, ПС для твердой фазы	Г—Т	+	—	—	Обжиг пирита
Реакционная камера с перемешиванием		ПС	Ж	+	+	+	Диазотирование
		ПС	Г—Ж	+	+	+	Хлорирование водных этилена
		ПС	Ж—Ж	+	+	+	Сульфирование бен-зола

Печи



ПС

Ж—Г
Г—Т

+

+

+

Получение суперфос-
фата
Окисление руд

Г—Т
Ж—Т

+

—

+

Обжиг пирита
Разложение карбида
кальция водой в амети-
лен

Г—Г

+

—

+

Парциальное окисле-
ние углеводородов в оле-
фин, диолефин

Условные обозначения: ПВ — полное вытеснение, ПС — полное смешение, Г — газовая фаза, Ж — жидкая фаза, Т — твердая фаза.

гательных деталей аппарата, таких, как питатель, перемешивающее устройство, поверхность теплообмена и т. д.

В соответствии с этим основные принципы классификации химических реакторов следует дополнить принципом фазового состояния перерабатываемых веществ, что делает возможным подразделить реакционную аппаратуру на группы, систематизация которых приведена в табл. 2.

Наиболее сложны по устройству и действию реакторы для проведения гетерогенных (гетерофазных) каталитических процессов. Их можно классифицировать по фазовому состоянию реагентов и по способу создания контакта между ними и катализатором (табл. 3).

Таблица 3

Классификация реакторов для гетерогенных (гетерофазных) каталитических процессов

Фазовый состав реакционной смеси		Конструктивный тип аппарата
реагент	катализатор	
Газ	Твердое тело	Контактные аппараты поверхностного контакта, с неподвижным, со взвешенным, с движущимся слоем катализатора
Жидкость	Твердое тело	Контактные аппараты с неподвижным, со взвешенным слоем катализатора, с потоком взвеси катализатора и жидкости, аппараты с мешалкой
Газ и жидкость	Жидкость или суспензия	Колонные аппараты с насадкой, пленочные, аппараты с мешалкой
Несмешивающиеся жидкости	Жидкость	Аппараты с распылительными устройствами, с циркуляционными насосами, с мешалками

В свою очередь особенности контактных аппаратов, находящихся наибольшее применение, в большой степени зависят от конструктивного оформления теплообменных устройств и способа отвода или подвода тепла. Примером служат **реакторы с неподвижным слоем катализатора**, которые **могут быть** использованы для проведения почти всех типов каталитических **реакций**: аппараты с периодическим подводом и отводом тепла; аппараты с внешними теплообменниками; аппараты с внутренними теплообменниками — **полочные (ступенчатый теплооб-**

мен); трубчатые (непрерывный теплообмен); комбинированные аппараты.

В настоящее время в технике проведения каталитических гетерофазных процессов вместо неподвижного слоя катализатора широко внедряются реакторы со взвешенным («кипящим», или псевдоожигенным) слоем катализатора.

В химической и смежных с ней отраслях промышленности начали широко использовать химические реакции в системе газ — жидкость (например, окисление, гидрогенизация углеводородов).

Газожидкостные реакторы в зависимости от способа образования межфазной поверхности и конструктивных особенностей классифицируются следующим образом (табл. 4).

Таблица 4

Классификация газожидкостных реакторов

Способ создания межфазной поверхности	Конструктивный тип аппарата
Барботаж газа	Барботажные реакторы: колонны, газлифтные, трубчатые, змеевиковые
Механическое диспергирование газа	Реакторы с механическим перемешиванием: аппараты с мешалкой в свободном и в циркуляционном объеме
Пленочное течение жидкости	Пленочные реакторы: со свободной стекающей пленкой, с вихревым, газовым потоком, роторные

Устройство для перемешивания и теплообмена в реакторе

Перемешивание в химическом реакторе — необходимое условие для обеспечения его нормальной работы, высокой производительности и хорошего качества получаемого продукта. Способы перемешивания и его конструктивное оформление зависят главным образом от агрегатного состояния взаимодействующих веществ.

Наиболее простыми устройствами являются приспособления для смешения газов, например сопло, инжектор, лабиринтный и каскадный смеситель и т. п. Иногда для гомогенизации газовой смеси достаточно простой диффузии взаимодействующих веществ. Приспособления

для смешения газов чаще всего устанавливают в одном корпусе с реактором (на выходе или внутри него). Действия таких смесителей основаны на перемешивании путем диффузии в смешанных потоках, инъекции, турбосмешения.

Для перемешивания жидкостей, а также жидкостей с твердыми телами наиболее применим механический способ, осуществляемый с помощью различного типа мешалок (пропеллерной, турбинной, якорной и т. д.) и шнеков. Кроме того, широко используется и пневматическое перемешивание, например с помощью пневматического смесителя или воздушного подъемника. Барботаж широко применяется для перемешивания в системе газ — жидкость. Для реакционных систем, состоящих из газов и твердых тел, предпочтительнее перемешивание при движении слоя твердого материала (движущийся слой, кипящий слой и т. п.).

Химические реакторы можно охлаждать или нагревать различными методами. Выбор способа теплообмена в реакционном аппарате зависит прежде всего от температурных условий ведения химического процесса, а также от физических, теплофизических и химических свойств теплоносителя.

Различают два основных метода охлаждения или нагревания в реакторе — прямой и косвенный обмен теплом.

В случае прямого теплообмена передача тепла в реакторе осуществляется при непосредственном соприкосновении реакционной смеси и теплоносителя по одному из следующих вариантов:

1) необходимое тепло получают непосредственно в реакторе, например путем экзотермической реакции или электрического разряда;

2) перенос тепла осуществляют с помощью частично или полного испарения одного из компонентов реакционной смеси или эндотермической реакции;

3) теплообмен происходит за счет циркуляции теплоносителя в реакционном объеме.

Например, в полимеризаторах испаряют часть мономера, и при этом происходит поглощение тепла. Образующиеся пары мономера конденсируют в наружном конденсаторе (дефлегматоре) и снова возвращают в реактор. В процессах крекинга, протекающих в гомогенной фазе, углеводороды нагревают в реакторе до требуемой

температуры перегретым водяным паром. При этом вследствие очень большого разбавления реакционной смеси водяным паром падение температуры в процессе минимально. Для окисления окиси азота применяют охлаждение в потоке холодной жидкости.

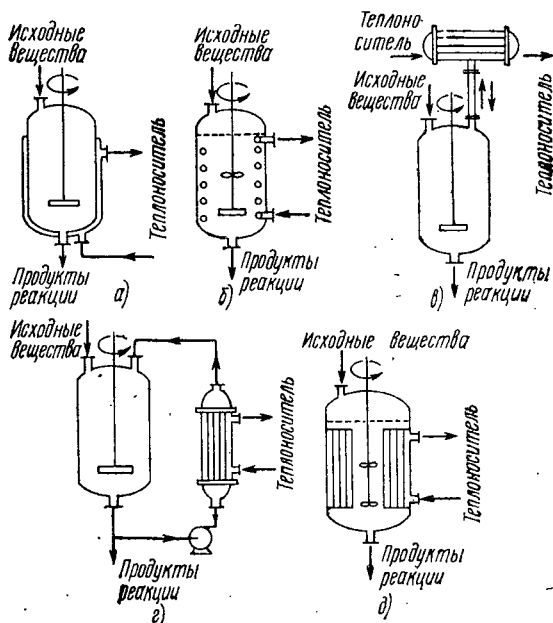


Рис. 15. Типы теплообменных устройств в реакторах смешения:

а — аппарат с рубашкой; б — аппарат с внутренним змеевиком; в — аппарат с наружным дефлегматором; г — аппарат с внутренним теплообменником

При косвенном теплообмене в реакторе теплоноситель и реагирующие вещества разделены между собой непроницаемой поверхностью, через которую и происходит обмен теплом. Поверхности теплообмена могут иметь различные геометрические формы (змеевик, рубашка, кольцо, и т. д.) и располагаться как снаружи, так и внутри реактора. Поверхности теплообмена в самом реакционном пространстве, т. е. внутри реактора, используют в тех случаях, когда существует опасность

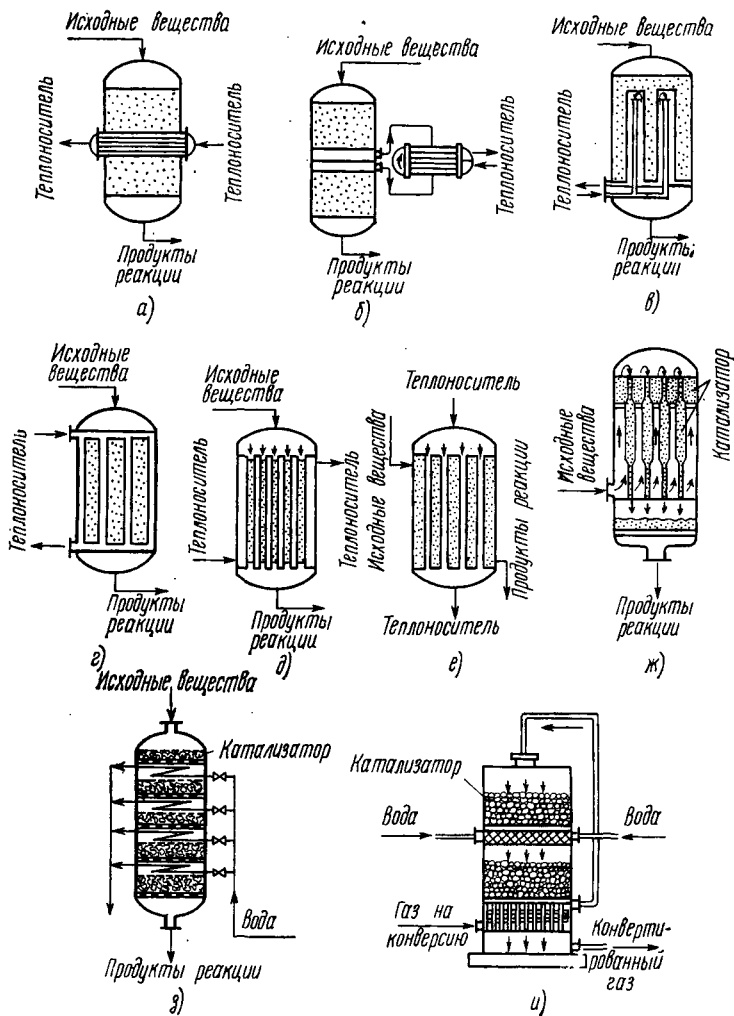


Рис. 16. Типы теплообменных устройств в реакторах вытеснения:
 и — аппарат с внутренним теплообменником; б — аппарат с наружным теплообменником; в — аппарат с двойными теплоотводящими трубками; г — аппарат с кольцевыми охлаждающими зонами; д — аппарат с катализатором в трубках; е — аппарат с катализатором в межтрубном пространстве; ж — аппарат комбинированного типа (сочетание полок и трубок с катализатором); з — аппарат с полками и водяными холодильниками между слоями катализатора; и — аппарат (конвертор) с впрыскиванием воды между слоями катализатора

коррозии, образования осадка или когда необходимо перемешивание реагирующих веществ.

Обогрев или охлаждение реактора снаружи в большинстве случаев осуществляется через рубашку, что является широко распространенным способом теплообмена в химической технологии.

В качестве примеров на рис. 15—17 приведены некоторые наиболее распространенные способы организации

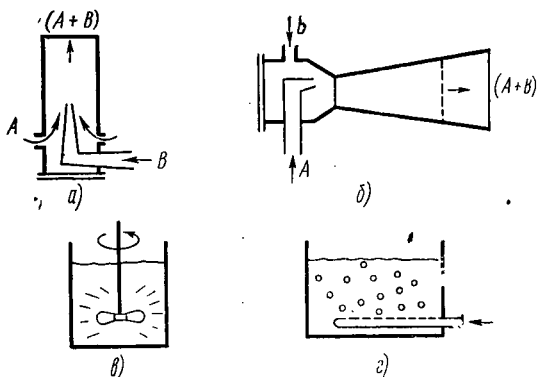


Рис. 17. Типы перемешивающих устройств в химических реакторах:

a — сопло; *б* — горелка; *в* — мешалка; *г* — пневматический смеситель

теплообмена и сами теплообменные устройства, применяемые в реакторах смешения и вытеснения, а также некоторые приспособления для перемешивания взаимодействующих веществ.

СРАВНЕНИЕ И ВЫБОР ТИПА РЕАКТОРА

Сравнение и выбор определенного типа химического реактора — сложная техническая задача, для решения которой необходимы прежде всего всесторонний анализ и взаимная связь большого числа технологических и экономических требований. Одной из важнейших характеристик реактора является величина его удельной производительности, численно равная количеству основного продукта, получаемого с единицы реакционного объема в единицу времени (в случае гетерогенно-каталитических реакций объем продукта можно относить к

единице массы катализатора). Удельная производительность может иметь различные выражения: $\text{кг}/(\text{м}^3 \cdot \text{с})$; $\text{кг}/(\text{кг} \cdot \text{с})$ или $\text{кмоль}/(\text{м}^3 \cdot \text{с})$; $\text{кмоль}/(\text{кмоль} \cdot \text{с})$.

Величина удельной производительности реактора связана непосредственно с кинетикой химического процесса и типом реактора. Для различных типов химических реакторов эта характеристика имеет разные выражения. Сравнение непрерывно действующего реактора и реактора периодического действия показывает, что для достижения одной и той же величины удельной производительности в аппаратах требуется разное время. В последнем случае к чистому времени химического процесса τ необходимо добавить дополнительное время τ_0 , связанное с периодичностью процесса и непроизводительными затратами времени (загрузка, выгрузка, охлаждение, разогрев и др.). Влияние дополнительного времени сильнее всего проявляется при проведении быстрых химических превращений, что делает явно невыгодным использование в этом случае периодического реактора. Однако для реакций, протекающих медленно и в малом объеме, реакторы периодического действия распространены достаточно широко.

Известно, что количество тепла, которое выделяется или поглощается в химическом процессе, всегда пропорционально количеству реагирующих веществ или, что то же самое, реакционному объему. Вместе с тем количество тепла, подводимого или отводимого из реакционного объема, должно быть пропорционально поверхности теплообмена реактора. В свою очередь объем реактора и его поверхность неодинаково зависят от основного размера аппарата — его диаметра. Объем аппарата пропорционален его диаметру в третьей степени, а поверхность — только во второй. Отсюда следует, что с увеличением размеров аппарата (его реакционного объема) уменьшается удельный теплосъем в нем, т. е. количество тепла, приходящееся на единицу объема реактора. Поэтому с увеличением реакционного объема тепловые условия работы реактора должны приближаться к адиабатическим, а в небольшом по размеру реакторе, наоборот, к изотермическим. Это значит, что при ограниченном (неинтенсивном) теплообмене с окружающей средой на практике целесообразно использовать реакторы большого размера (аппараты с большими реакционными объемами), а при интенсивном — наоборот,

с малыми реакционными объемами (небольшие аппараты). При выборе типа реактора основное значение имеют анализ кинетических факторов, их взаимосвязь, а также механизм процесса.

Сравнение выхода продукта в непрерывно действующих реакторах идеального смешения и вытеснения (или периодически действующего реактора идеального смешения), а также их реакционных объемов при постоянной степени превращения показывает, что в случае последовательных реакций целесообразно использовать реактор периодического действия или вытеснения. Однако если необходимо иметь интенсивный тепло- и массообмен между реагирующими веществами, то можно применить каскад реакторов с перемешиванием (при незначительном снижении выхода). Для последовательных реакций, когда продуктом служит промежуточное вещество, объем реактора вытеснения всегда меньше объема реактора смешения (при одинаковой степени превращения). Таково же соотношение между реакционными объемами реакторов в случае, когда скорость реакции уменьшается вследствие накопления продуктов и, наоборот, когда по мере накопления продуктов скорость реакции возрастает (например, при автокаталитической реакции).

Для проведения простых реакций первого порядка в каскаде аппаратов идеального смешения их реакционные объемы должны быть постоянны, а когда реакции сложные и порядок основной реакции выше, чем побочных реакций, объемы аппаратов в каскаде постепенно увеличиваются. При дальнейшем понижении концентраций исходных веществ требуется реакционный объем аппаратов смешения, меньший, чем объем аппарата вытеснения. Для реакций, требующих длительного времени (например, полимеризации), наименьший реакционный объем будет при использовании каскада аппаратов с перемешиванием. Когда температура реакционной среды постоянна, а скорость превращения не зависит от состава реакционной смеси, величина необходимого реакционного объема аппарата не зависит от его гидродинамического типа.

Относительная эффективность аппаратов вытеснения и смешения для реакций различных порядков приведена на рис. 18. Видно, что это различие тем больше, чем выше степень превращения и порядок реакции. Сле-

довательно, наиболее высокопроизводительны в большинстве случаев реакторы непрерывного действия идеального вытеснения. Вместе с тем широкое распространение гетерогенных процессов, особенно сопровождаемых быстрыми высокоэнтальпийскими реакциями, требует применения аппаратов с интенсивным перемешиванием взаимодействующих фаз. Для увеличения производительности таких аппаратов широко используют их секционирование или организацию каскада последовательно соединенных аппаратов. При выборе и сравнении реакторов по кинетическим характеристикам процесса часто пользуются зависимостью между величиной обратной скорости реакций и степенью превращения вещества. Этот метод позволяет подобрать оптимальный по производительности вариант аппаратного оформления процесса для кинетического уравнения практически любого типа реакции.

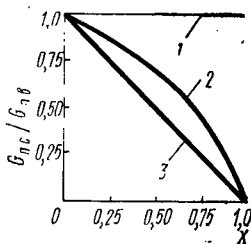


Рис. 18. Относительная эффективность реакторов смешения и вытеснения для реакций различных порядков:

1 — нулевой; 2 — первый; 3 — второй; $\sigma_{\text{м.с.}}$, $\sigma_{\text{в.т.}}$ — производительность реакторов смешения и вытеснения соответственно; x — степень превращения

Большое влияние выбор типа реактора оказывает на селективность процесса, на качество получаемого продукта, что объясняется прежде всего разным характером распределения концентраций реагентов и продуктов в реакционном объеме аппарата. Это особенно важно учитывать при проведении последовательных и параллельных реакций разного порядка. Например, при реакции полимеризации от типа реактора может в большой степени зависеть распределение молекулярных масс образующихся полимеров. Объясняется это тем, что сама реакция имеет вероятностный многостадийный характер (активация, образование цепи, ее рост, обрыв) и, следовательно, на качество продукта (распределение по молекулярным массам) оказывают основное влияние время пребывания и изменение концентрации в реакционном объеме. Эти факторы изменяются по-разному в реакторах разного типа. Так, в реакторе вытеснения трудно обеспечить высокое качество продукта, так как большой диапазон изменения времени

превращения

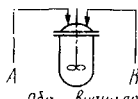
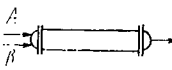
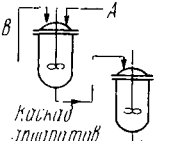
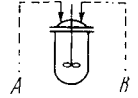
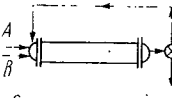
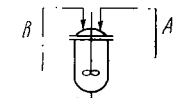
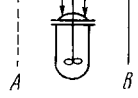
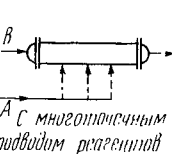
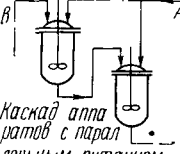
пребывания по сечению аппарата при наличии высокой вязкости среды создаст резкую разницу в степени полимеризации у стенки аппарата и по его оси. Поэтому наиболее распространенным типом реактора для таких процессов является аппарат смешения или каскад из таких аппаратов.

В заключение следует подчеркнуть, что существует общее правило, по которому на основе вида кривой степень превращения — селективность устанавливают связь между избирательностью химического процесса и его аппаратным оформлением. Если эта зависимость падает, то следует выбирать или аппарат смешения периодического действия, или аппарат вытеснения, а для реакций с возрастающей зависимостью — аппарат смешения непрерывного действия.

Однако на избирательность химического процесса большое влияние может оказывать также способ подачи реагирующих веществ в аппарат. Например, все реагенты вводятся одновременно для сохранения высоких концентраций и, наоборот, постепенно вводится для обеспе-

Таблица 5

Выбор типа реактора по селективности и способу введения реагентов

Тип реакции	Реактор периодического действия	Реактор вытеснения	Реактор смешения
1. $A + (B) \rightarrow C$ $A \xrightarrow{(+B)} C \xrightarrow{(+B)} D$	 <i>Оба вначале</i>		 <i>Каскад аппаратов</i>
2. $A + (B) \rightarrow C$ $A \xrightarrow{(+B)} C$	 <i>Оба постепенно</i>	 <i>С рециркуляцией</i>	 <i>Одиночный</i>
3. $A + B \rightarrow C$ $A \xrightarrow{(+B)} C \xrightarrow{(+A)} D$ $A \xrightarrow{(+B)} C \xrightarrow{(+B)} D$	 <i>B вначале ; A постепенно</i>	 <i>А с многоточечным подводом реагентов</i>	 <i>Каскад аппаратов с параллельным питанием</i>

чения низких концентраций, одновременно загружается реагент и постепенно подается другой при сильно эндотермических превращениях. Оптимальные по селективности основные типы реакционных аппаратов и способы введения в них реагентов приведены в табл. 5, из которой

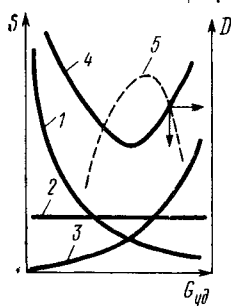


Рис. 19. Зависимость экономических показателей от удельной производительности реактора:

1 — затраты на амортизацию и обслуживание; 2 — условно-постоянные расходы; 3 — переменные затраты; 4 — себестоимость; 5 — доход

видно, что выбор реактора тесно связан с механизмом сложной реакции, с отношением порядков основной и побочных реакций.

Кроме кинетических закономерностей процесса, которые являются одним из главных факторов при выборе и сравнении типов реакционных аппаратов, во многих случаях следует учитывать и экономическую эффективность: зависимость себестоимости продукта и ее слагаемых, а также доход от удельной производительности реактора (рис. 19). Эта необходимость объясняется тем, что, как было показано ранее, технологические условия (концентрация, температура, давление, соотношение реагирующих потоков и др.) могут по-разному влиять на такие показате-

ли, как степень превращения, селективность, удельная производительность реактора, а следовательно, и на себестоимость продукта.

ПРИМЕРЫ АППАРАТУРНОГО ОФОРМЛЕНИЯ РЕАКТОРНЫХ ПРОЦЕССОВ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

Ниже рассмотрено аппаратное оформление различных реакторных процессов технологии неорганических и органических веществ.

Реакторы технологии неорганических веществ. Колонна синтеза аммиака под средним давлением (рис. 20) представляет собой аппарат контактного типа непрерывного действия, имеющий форму стального цилиндра с внутренним диаметром 1—1,5 м,

толщиной стенки до 175 мм и высотой 13 м. В верхней части аппарата расположена катализаторная коробка с колосниковой решеткой, на которую загружается масса катализатора. Для поддержания равномерного теплообмена (распределения температур) в слое катализатора в него погружены теплообменные устройства типа двойных трубок. Нижняя часть аппарата выполнена как многотрубчатый теплообменник, что обеспечивает автотермичность процесса синтеза аммиака. Исходные продукты (азотно-водородная смесь) поступают сверху, движутся по кольцевому пространству между корпусом и катализаторной коробкой (для снижения температуры стенок корпуса) и далее поступают в межтрубное пространство теплообменника, где нагреваются теплом проореагировавшего газа, идущего по трубам вниз. Затем реакционная смесь вводится через центральную трубку вверх катализаторной коробки, распределяется по двойным трубкам и проходит через слой катализатора в нижнюю часть аппарата, в теплообменник, откуда выводится уже готовый продукт (газовая смесь, содержащая 16—20% аммиака).

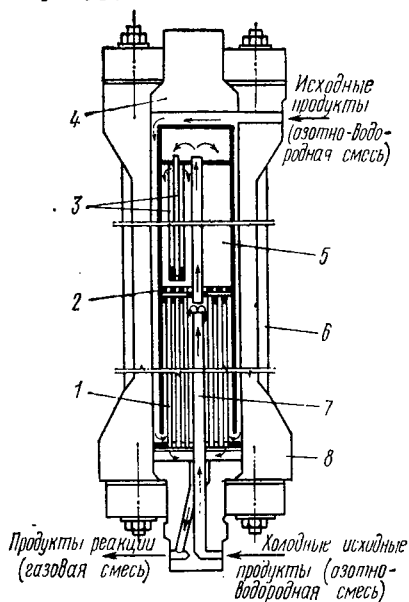


Рис. 20. Колонна синтеза аммиака под средним давлением:

1 — теплообменник; 2 — колосниковая решетка; 3 — теплообменные трубки; 4 — крышка; 5 — катализаторная коробка; 6 — тепловая изоляция; 7 — центральная трубка; 8 — корпус колонны

Дополнительное регулирование температур в колонне осуществляется холодной азотно-водородной смесью; подаваемой непосредственно в катализаторную коробку.

Колонна синтеза изготавливается из хромованадиевой стали, она снабжена хорошей тепловой изоляцией. Про-

изводительность колонны — до 150 т/сут и более при рабочем давлении 300 кгс/см².

Колонна синтеза аммиака под высоким давлением (рис. 21) работает непрерывно при давлении до 1000 кгс/см². Корпусом колонны служит толсто-

стенный цилиндр, изготовленный из специальной высокопрочной стали. Внутри цилиндра имеется насадка, выполненная в виде нескольких концентрических расположенных труб — изоляционной, теплообменной, катализаторной, и центральной. Центральная труба снабжена электроподогревателем исходной газовой смеси, работающим в период пуска колонны (при нормальной работе он должен быть отключен).

Исходные продукты (азотно-водородная смесь) подаются снизу колонны и движутся по кольцевому пространству, образованному изоляционной и теплообменной трубами. Труба выполнена ребристой для улучшения теплопередачи. Далее

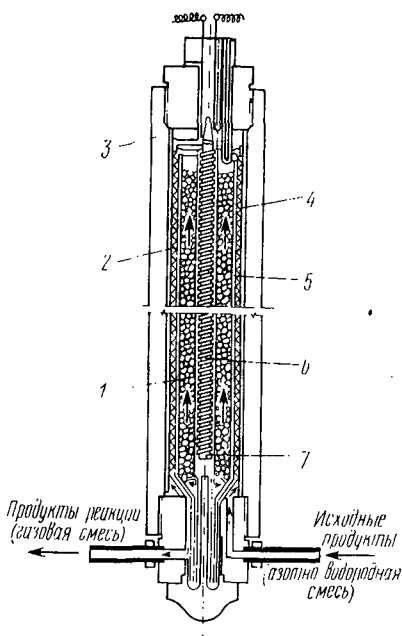


Рис. 21. Колонна синтеза аммиака под высоким давлением:

- 1 — спираль нагрева; 2 — теплообменная трубка; 3 — корпус колонны; 4 — изоляционная трубка; 5 — трубка для катализатора; 6 — центральная трубка для катализатора; 7 — стальная стержень

по каналам в верхней части колонны смесь поступает в центральную трубу и через нижнее отверстие следует на контактирование в слой катализатора, находящийся в трубе. После реакции газовая смесь движется вниз между теплообменной и катализаторной трубами и обменивается теплом с исходной смесью, направляемой на контактирование. Выход продуктов реакции осуществляется снизу.

Контактный аппарат, работающий под атмосферным давлением (рис. 22), применяется в производстве разбавленной азотной кислоты, работает непрерывно при нормальном давлении с верхней подачей исходных продуктов (аммиачно-воздушной смеси).

Газовая смесь поступает в картонный фильтр, состоящий из ряда кассет, расположенных в верхней части аппарата. После этого исходная смесь через специальные окна и входной конус направляется на катализаторные сетки.

Для более равномерного распределения газового потока по поверхности катализатора и поддержания одинаковой температуры устанавливается специальная распределительная решетка диаметром 3000 мм. Рабочая часть аппарата, называемая конвертором, имеет диаметр 2800 мм и состоит из трех катализаторных сеток общей площадью 24 м². Сетки выполнены из платинопалладиево-родиевой нити диаметром 0,09 мм с числом отверстий 1024 на 1 см² поверхности. Они поддерживаются специальными устройствами (типа колосников), под которыми на решетке расположен слой высотой 250 мм из металлических колец размером 32×32 мм. Назначение этого слоя состоит в аккумулировании тепла и улавливании частиц платиновой пыли. Аккумуляция тепла значительно облегчает пуск аппарата после его кратковременной остановки.

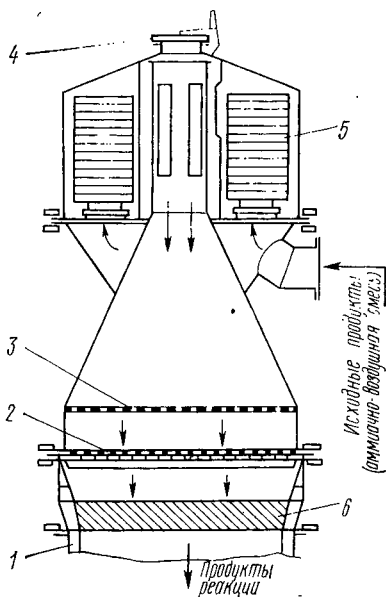


Рис. 22. Контактный аппарат, работающий под атмосферным давлением:

1 — нижняя часть аппарата, соединенная с парогенератором; 2 — катализаторная сетка; 3 — распределительная решетка; 4 — предохранительный клапан; 5 — картонный фильтр; 6 — слой металлических колец

Нижняя часть рабочего объема реактора непосредственно соединяется с теплообменным устройством (например, котлом-утилизатором) и имеет жаростойкую футеровку.

Безопасность работы при повышении давления в системе обеспечивается предохранительным клапаном, находящимся в верхней части редуктора. Суточная произ-

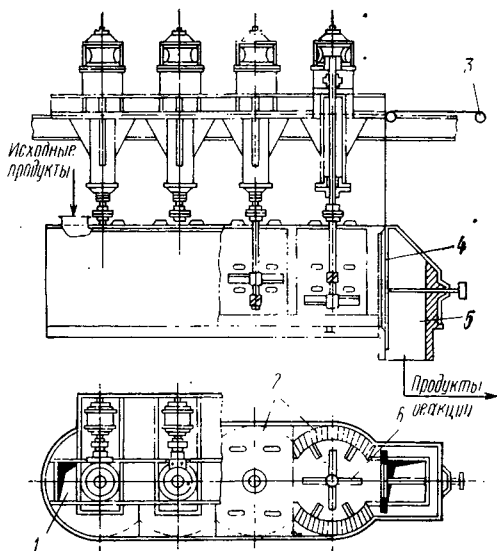


Рис. 23. Многокамерный реактор-смеситель:

1 — входной штуцер; 2 — сообщающиеся камеры; 3 — трос для подъема и опускания шибера; 4 — шибер; 5 — переливная коробка; 6 — мешалка

водительность такого аппарата составляет 20 т окисляемого аммиака или 50 т азотной кислоты.

Многокамерный реактор-смеситель (рис. 23) применяют для сернокислотного разложения апатитового концентрата в суперфосфатном производстве.

Аппарат состоит из трех-четырех камер, последовательно соединенных между собой. Заполнение камер (их емкость) регулируется с помощью шибера, что обеспечивает разное время перемешивания суспензии в процессе (от 2 до 7 мин). Перемешивание осуществляется мешалками, делающими 100 об/мин. Внутри реактор футеро-

ван кислотоупорным материалом и действует непрерывно.

Реакторы технологии органических веществ. Реактор (адиабатический конвертор) для дегидрирования *n*-бутиленов (рис. 24) относится к аппаратам по-

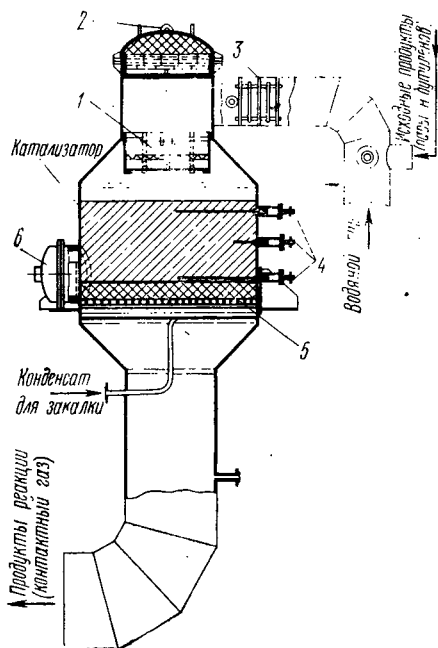


Рис. 24. Реактор (адиабатический конвертор) для дегидрирования *n*-бутиленов:

- 1 — съемная корзина с насадочными кольцами;
- 2 — люк для загрузки катализатора;
- 3 — устройство для смешения паров воды и *n*-бутиленов;
- 4 — термопара;
- 5 — слой насадочных колец;
- 6 — люк для выгрузки катализатора

лупериодического действия (периодическое переключение на регенерацию катализатора горячим воздухом). По конструктивному устройству он представляет собой цилиндрическую камеру, заполненную в нижней части слоем колец, а в верхней — слоем катализатора.

Процесс дегидрирования является эндотермическим и требует подвода тепла с перегретым водяным паром,

который смешивается с исходной смесью в специальном устройстве, расположенном при входе в верхнюю часть аппарата.

Для улучшения условий работы слоя катализатора под ним размещают объемную корзину с насадочными кольцами. Образующийся продукт (контактный газ с содержанием бутадиена 80—85% в расчете на прореагировавший газ) выводится из нижней части аппарата. Реактор обеспечивает протекание процесса с отклонением от оптимальной температуры до $\pm 25^{\circ}\text{C}$.

Реактор для полимеризации в растворах (рис. 25) предназначен для получения бутилкаучука. Он представляет собой цилиндрическую реакционную камеру, снабженную в нижней части мешалкой. Основное требование, предъявляемое к реакторному устройству такого типа, — обеспечение эффективного отвода тепла, особенно на последней стадии процесса, когда резко увеличивается вязкость реакционной смеси и уменьшается коэффициент теплоотдачи.

Внутри аппарата расположена охлаждающая трубчатка с центральной циркуляционной трубой. Отвод тепла производится за счет испарения этилена в межтрубном пространстве (температура в реакционном объеме 96—98°C). Для увеличения поверхности теплообмена крышка и днище реактора охлаждаются. Исходные продукты (смесь изобутилена с изопреном, растворитель и катализаторный раствор) подают вниз аппарата с помощью форсунок. Реакционная смесь движется по трубкам к центральной циркуляционной трубке, а в зоне ее ввода в аппарат интенсивно перемешивается с помощью быстроходной мешалки пропеллерного типа. Такая турбулизация потока в реакторе обеспечивает эффективный отвод тепла из зоны реакции. Реактор работает непрерывно. Отвод продуктов реакции (суспензия бутилкаучука) производится сверху.

Реактор типа многосекционной колонны для полимеризации и поликонденсации (рис. 26) применяют в процессах получения полистирола и феноло-формальдегидных смол. Он представляет собой аппарат смешения непрерывного действия, состоящий из нескольких последовательно соединенных между собой секций, каждая из которых снабжена мешалкой (с общим валом) и рубашкой для обогрева или охлаждения. Реакционная смесь постепенно проходит через

все секции, перемещаясь по специальным переточным трубкам.

Аппарат целесообразно использовать только для осуществления процессов химического превращения с малыми скоростями.

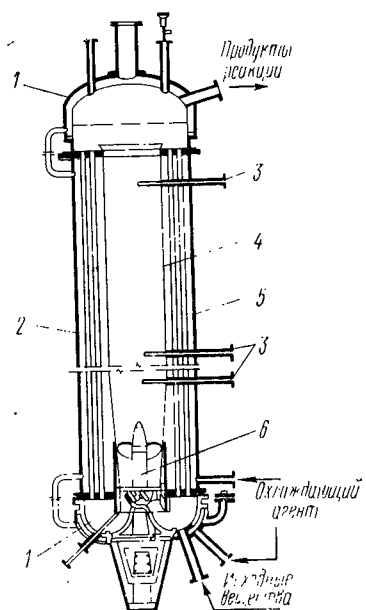


Рис. 25. Реактор для полимеризации в растворах (получение бутил-каучука):

1, 6 — рубашка; 2 — корпус; 3 — термометры; 4 — центральная циркуляционная труба; 5 — трубочка

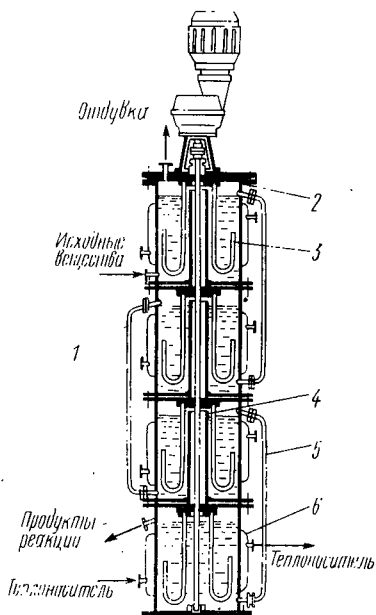


Рис. 26. Реактор типа многосекционной колонны для полимеризации (получение полистирола) и поликонденсации (получение феноло-формальдегидных смол):

1 — вал; 2 — секция; 3 — мешалка; 4 — патрубок; 5 — переточная трубка; 6 — охлаждающая рубашка

Многосекционный реактор алкилирования (рис. 27) представляет собой последовательно секционированный аппарат со ступенчатым (точечным) подводом реагентов. Секционирование сокращает необходимый реакционный объем, количество циркулирующего сырья и позволяет более полно обрабатывать серную кислоту. Особенность аппарата этого типа заклю-

чается в том, что тепло отводится за счет частичного испарения сырья (изобутана).

Циркулирующий изобутан и серная кислота проходят последовательно через все секции, а исходный продукт (бутилен) разбивается на отдельные потоки в каждую из

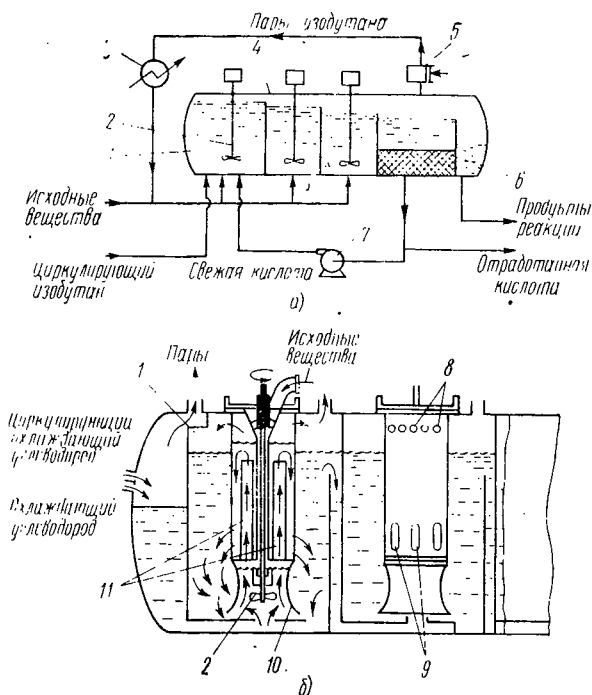


Рис. 27. Многосекционный реактор алкилирования:

а — общая схема; б — отдельная секция; 1 — секция; 2 — пропеллерная мешалка; 3 — теплообменник; 4 — корпус; 5 — компрессор; 6 — слой насадочных колец; 7 — насос; 8 — отверстия для отвода паров; 9 — отверстия для отвода реагирующих веществ; 10 — диффузор; 11 — трубки

секций. Секции снабжены пропеллерными насосами. Температура процесса регулируется скоростью испарения изобутана. Готовый продукт (углеводород) в отстойной (последней) секции отделяется от кислоты.

Электродуговая реакционная печь для получения ацетилена из углеводородов (рис. 28) представляет собой электродуговой реактор непрерывного действия. Исходные продукты вводят в

цилиндрическую камеру по касательной под давлением $1,5 \text{ кгс/см}^2$. В камере газовый поток совершает вращательные движения со скоростью до 100 см/с и под действием электрической дуги разогревается до 1600°С . Далее реакционную смесь направляют в вертикальную

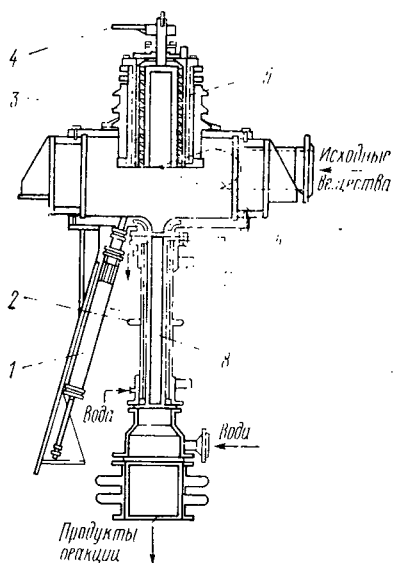


Рис. 28. Электродуговая реакционная печь для получения ацетилена из углеводородов:

1 — пусковой электрод; 2 — компенсатор; 3 — фарфоровый изолятор; 4 — шина; 5 — электрод; 6 — реакционная камера; 7 — заземленный электрод; 8 — реакционная камера

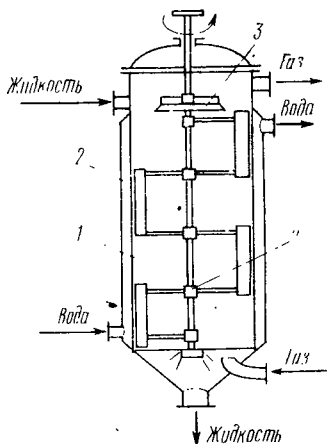


Рис. 29. Реактор пленочный роторного типа:

1 — кожух; 2 — рубашка; 3 — распределительное устройство для жидкости; 4 — вал с лопастями

камеру (трубу), которую она проходит со скоростью 600 м/с . Образовавшиеся продукты на выходе быстро охлаждаются водой (закалка).

Реактор потребляет мощность 7000 кВт и имеет производительность 4000 т ацетилена в год при степени превращения метана 50% .

Реактор пленочного типа с ротором (рис. 29). В настоящее время роторные пленочные аппараты начинают использовать для проведения быстропотекающих экзотермических реакций, в том числе между вяз-

кой жидкостью и газом, а также жидкофазные, сопровождающиеся выделением газов и паров. В таком реакторе происходит непрерывное обновление поверхности жидкости и обеспечивается небольшое время пребывания ее в аппарате. В связи с этим в реакторе может быть обеспечена изотермичность процесса при интенсивном перемешивании реагентов. Примером технологического процесса, протекающего в таком аппарате, служит реакция изомеризации оксимов в лактамы.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Что такое химический реактор?
2. Перечислите основные критерии, по которым классифицируют химическую реакционную аппаратуру.
3. Какие принципы организации процесса в химическом реакторе вы знаете?
4. Как классифицируют реакторы по гидродинамическому и тепловому режимам их работы?
5. Какие важнейшие факторы определяют конструктивное устройство, конструктивный тип реактора?
6. Каким требованиям должен удовлетворять химический реактор?
7. Назовите основные преимущества реактора непрерывного действия.
8. Почему реактор полупериодического действия работает в неустановившихся условиях?
9. Каков характер изменения концентрации реагирующих веществ во времени и в реакционном объеме в реакторах периодического и непрерывного действия?
10. Почему в реакторе непрерывного действия время реакции и время пребывания реагентов в зоне реакции неодинаковы?
11. Что такое реактор полного смешения и полного вытеснения? Как изменяется концентрация реагирующих веществ в каждом из этих типов аппаратов?
12. Объясните понятия «время пребывания» и «распределение времени пребывания реагирующих веществ в объеме реактора».
13. Что такое обратное перемешивание и каково его влияние на эффективность работы реактора?
14. В каком из реакторов — полного смешения или вытеснения — и почему достигается наибольшая разность концентраций реагирующих веществ на входе и выходе из аппарата?
15. Что такое изотермический реактор? Почему изотермический режим работы реактора может быть достигнут только в условиях полного перемешивания реагирующих веществ?
16. Что такое изотермический реактор? От чего зависит тепловой режим его работы?
17. Что такое адиабатический реактор? Почему он имеет наиболее простую конструкцию?
18. Назовите тип реактора, в котором перепад температур реагирующих веществ на входе и выходе наибольший.
19. Объясните, почему перемешивание и теплообмен являются

необходимым условием для обеспечения нормальной работы реактора.

20. Какие способы перемешивания применяются в реакционных аппаратах? От чего зависит выбор конструктивного оформления процесса перемешивания в реакторе?

21. Какие методы охлаждения и нагревания используют в реакторе? В чем принципиальное отличие их друг от друга?

22. Перечислите основные условия, от которых зависит выбор способа теплообмена в реакторе.

23. Какие варианты организации теплообмена при непосредственном соприкосновении реагентов и теплоносителя могут быть в реакторе?

24. Назовите основные теплообменные устройства, применяемые в реакторах смешения.

25. Какие конструктивные устройства используют для теплообмена в реакторах вытеснения?

26. Назовите некоторые технические устройства для перемешивания взаимодействующих веществ в реакторе.

27. По каким признакам можно классифицировать все многообразие процессов химического превращения вещества?

28. Объясните классификацию процессов по типу механизма химического превращения вещества.

29. Что такое скорость химического процесса?

30. Какие способы выражения скорости в зависимости от типа химической реакции и физического состояния реагирующих веществ используют на практике? Что такое продукт и полупродукт химического процесса?

31. Что такое лимитирующая стадия скорости процесса? Какие основные области протекания химического процесса встречаются на практике и чем они характеризуются?

32. Каковы наиболее характерные отличительные черты, условия перехода процесса из одной области его протекания в другую?

33. Почему знание лимитирующей стадии процесса и определяющих ее условий необходимо для правильной организации технологического процесса?

34. Перечислите основные факторы, оказывающие решающее влияние на ход химического процесса.

35. Почему скорость химического процесса очень чувствительна к изменению температуры?

36. Чем объяснить сложный и многообразный характер влияния температуры на химическое превращение вещества?

37. Как влияет изменение температуры на скорость образования продуктов для обратимых эндо- и экзотермических реакций?

38. Почему влияние температуры на химические процессы, протекающие в кинетической и диффузионной области, различно?

39. Для каких типов химических процессов и почему давление является важным фактором, влияющим на скорость их протекания?

40. На какие основные показатели химического процесса оказывает влияние изменение давления? Зависит ли это от типа химической реакции?

41. Почему изменение концентрации исходных взаимодействующих веществ является одним из наиболее распространенных путей интенсификации химического процесса?

42. Какое влияние оказывает кинетический тип реакции на зависимость скорости процесса от концентрации?

43. Какое влияние на зависимость скорости от концентрации оказывает фактор обратимости химического процесса?

44. Почему перемешивание можно считать одним из основных способов увеличения скорости химического процесса?

45. Какое влияние оказывает агрегатное состояние взаимодействующих веществ на интенсификацию процесса с помощью перемешивания?

46. В каких случаях и почему перемешивание может оказывать отрицательное влияние на работу реактора?

47. Что такое катализ? Какие виды катализа используют в химических процессах и каков механизм их действия?

48. Какие особенности катализатора относятся к его основным характеристикам и как влияют на них различные факторы процесса?

49. Что такое активность катализатора? От каких основных факторов и как зависит активность работы катализатора?

50. Какие физические характеристики катализатора и как влияют на скорость гетерогенных каталитических процессов?

51. Что характеризует понятие «степень превращения вещества» и в каких единицах она измеряется?

52. Перечислите основные условия, от которых зависит величина степени превращения вещества в химическом процессе.

53. В чем различие понятий «выход» и «степень превращения вещества»?

54. Что такое стехиометрический и практический выход продукта? Какой из них всегда больше другого и почему?

55. Оптимизацией каких технологических условий можно достигнуть на практике увеличения выхода продукта в реакторе?

56. Какие основные причины препятствуют получению на практике в химических реакторах 100%-ного выхода продукта?

57. Объясните, что такое избирательность (селективность) химического процесса. В каких случаях и почему избирательность химического процесса приобретает решающее значение при технико-экономической оценке технологического производства?

58. Что такое материальный и тепловой балансы химического реактора?

59. Что такое характеристическое уравнение химического реактора?

60. Какова структура уравнения баланса и его связь с типом реактора?

61. Назовите и сопоставьте основные факторы, определяющие периодичность и непрерывность процесса.

62. Перечислите и кратко охарактеризуйте основные способы ведения химических процессов.

63. Какие способы управления химическим процессом через изменение рабочих концентраций наиболее распространены на практике? Дайте краткое объяснение каждому из них.

64. Какими способами можно управлять температурным режимом работы реактора?

65. Как поддерживается на практике активность катализатора в химическом процессе?

66. Какими техническими методами создается развитая поверхность между взаимодействующими веществами в химическом процессе?

67. Что такое удельная производительность реактора? В каких единицах она измеряется?

68. В каких случаях для организации интенсивного теплообмена целесообразно использовать реакторы большого размера и в каких — малого? Объясните, почему.

69. Какие основные факторы следует учитывать при сравнении и выборе типа реактора?

70. Сравните относительную эффективность реакторов вытеснения и смешения.

71. Какое влияние оказывает выбор типа реактора на селективность химического процесса?

72. Как связана селективность процесса с выбором способа подачи реагентов в аппарат?

73. Почему при выборе и сравнении типов реакторов следует учитывать экономику процесса?

ЛИТЕРАТУРА

Брайнес Я. М. Введение в теорию и расчет химических и нефте-химических реакторов. 2-е изд. — М.: Химия, 1976, 232 с.

Бретшнайдер С., Кавецкий В., Лейко Я. и др. Общие основы химической технологии. — Л.: Химия, 1977, 512 с.

Денбиг К. Д. Теория химических реакторов. — М.: Наука, 1968, 191 с.

Дидушинский Я. Основы проектирования каталитических реакторов. — М.: Химия, 1972, 376 с.

Жоров Ю. М. Расчеты и исследования химических процессов нефтепереработки. — М.: Химия, 1973, 216 с.

Катализ в кипящем слое/Под общ. ред. проф. И. П. Мухленова. — Л.: Химия, 1971, 312 с.

Лебедев Н. Н., Манаков М. Н., Швец В. Ф. Теория технологических процессов основного органического и нефтехимического синтеза. — М.: Химия, 1975, 478 с.

Левеншпиль О. Инженерное оформление химических процессов. — М.: Химия, 1969, 624 с.

Михаил Р., Кырлогану К. Реакторы в химической промышленности. — Л.: Химия, 1968, 388 с.

Расчеты химико-технологических процессов/Под общ. ред. проф. И. П. Мухленова. — Л.: Химия, 1976, 302 с.

Смирнов Н. Н. Реакторы в химической промышленности (общие сведения). — Л.: Химия, 1972, 56 с.

Смирнов Н. Н., Волжинский А. И. Химические реакторы в примерах и задачах. — Л.: Химия, 1977, 264 с.

Соколов В. Н., Доманский И. В. Газожидкостные реакторы. — Л.: Машиностроение, 1977, 216 с.

Холланд Ф., Чапман Ф. Химические реакторы и смесители для жидкофазных процессов. — М.: Химия, 1974, 208 с.

Чериобильский И. И., Хайтин Б. Ш. Полимеризационные аппараты. — Киев: Техника, 1963, 164 с.

СОДЕРЖАНИЕ

	Стр.
Классификация химических процессов (реакций)	4
Материальный и тепловой баланс процесса химического превращения вещества	9
Степень превращения, выход и избирательность химического процесса	13
Понятие о скорости химического процесса (химической кинетики и катализа)	17
Основные факторы, влияющие на скорость химического превращения вещества	23
Способы ведения химических процессов (методы оперирования)	30
Основные типы химических реакторов	34
Сравнение и выбор типа реактора	53
Примеры аппаратного оформления реакторных процессов химической технологии	58
Контрольные вопросы	68
Литература	71

Николай Николаевич Смирнов

РЕАКТОРЫ
в ХИМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ
Редактор *И. Ф. Гуревич*
Художественный редактор *В. П. Бабилова*
Технический редактор *Е. И. Герасимова*
Корректор *Г. А. Четкина*

ИБ № 2508

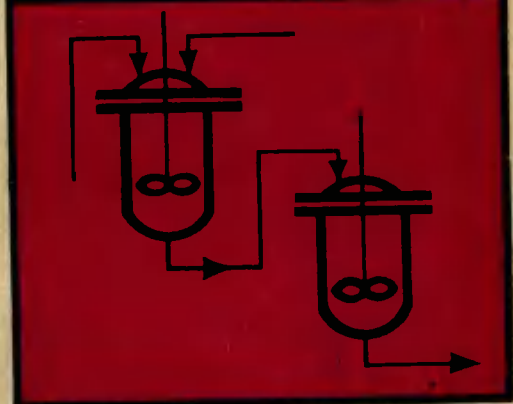
Изд. № ППМ—595. Сдано в набор 30.05.79. Подп. в печать 03.01.80.
Т—03805. Формат 84×108¹/₃₂. Бум. тип. № 3. Гарнитура литературная.
Печать высокая. Объем 3,78 усл. печ. л. 3,68 уч.-изд. л. Тираж
7000 экз. Зак. № 2436. Цена 10 коп.

Издательство «Высшая школа»,
Москва, К-51, Неглиная ул., д. 29/14.
Московская типография № 8 Союзполиграфпрома
при Государственном комитете СССР
по делам издательств, полиграфии и книжной торговли,
Хохловский пер., 7

10 коп.

ПРОФТЕХОБРАЗОВАНИЕ

ХИМИЧЕСКАЯ ПРОМЫШЛЕННОСТЬ



Н.Н.Смирнов

РЕАКТОРЫ В ХИМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ