

Міністерство освіти і науки України
НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ "ОДЕСЬКА ПОЛІТЕХНІКА"
Інститут хімічних технологій та фармацевтики

КОНСПЕКТ ЛЕКЦІЙ
з курсу
"Загальна хімічна технологія"
Частина 1
Теоретичні основи хімічної технології
для здобувачів вищої освіти за спеціальністю
161 – Хімічні технології та інженерія

Затверджено на засіданні кафедри ХТ
Протокол № 2 від 11.10.2022 р.

Конспект лекцій з курсу "Загальна хімічна технологія", частина 1 "Теоретичні основи хімічної технології" для здобувачів вищої освіти за спеціальністю 161 – Хімічні технології та інженерія / Уклад.: Л.В. Іванченко, В.Я. Кожухар, І.В. Шаповал, Національний ун-т "Одеська політехніка". – Одеса, 2022. – 101 с

Укладачі: Іванченко Л.В., к.т.н, доцент,
Кожухар В.Я., д.т.н., професор,
Шаповал І.В.

Л.В. Іванченко, В.Я. Кожухар, І.В. Шаповал. Конспект лекцій з курсу "Загальна хімічна технологія", частина 1 "Теоретичні основи хімічної технології". В конспекті лекцій розглянуто закономірності некаталітичних і каталітичних хіміко-технологічних процесів та реактори для їхнього здійснення. Наведено структуру хіміко-технологічних систем, види моделей і технологічних зв'язків, основні принципи синтезу і аналізу хімічного виробництва як хіміко-технологічної системи. Конспект лекцій призначено для здобувачів першого (бакалаврського) рівня вищої освіти за спеціальністю 161 – Хімічні технології та інженерія

ЗМІСТ

ВСТУП.....	4
1 ХІМІЧНЕ ВИРОБНИЦТВО І ХІМІКО-ТЕХНОЛОГІЧНІ СИСТЕМИ	6
1.1 Основні поняття і визначення хімічного виробництва	6
1.2 Компоненти хімічного виробництва.....	8
1.3 Класифікація хімічних виробництв	9
1.4 Показники хімічного виробництва	10
1.4.1 Технологічні показники	10
1.4.2 Економічні показники	12
1.4.3 Експлуатаційні показники.....	13
1.4.4 Соціальні показники.....	13
1.5 Основні напрямки в розвитку хімічної техніки	14
Запитання для самоконтролю	17
2 ХІМІКО-ТЕХНОЛОГІЧНА СИСТЕМА	17
2.1 Моделювання ХТС.....	17
2.2 Моделі ХТС	19
2.3 Технологічні зв'язки та їх види	22
2.4 Синтез ХТС.....	26
2.5 Аналіз ХТС	28
Запитання для самоконтролю	31
3 ХІМІКО-ТЕХНОЛОГІЧНІ ПРОЦЕСИ. ОСНОВНІ ЗАКОНОМІРНОСТІ	32
3.1 Поняття про хіміко-технологічний процес.....	32
3.2 Класифікація хіміко-технологічних процесів	33
3.3 Показники хіміко-технологічних процесів.....	35
3.4 Рівновага хіміко-технологічних процесів.....	37
Запитання для самоконтролю	40
4 ГОМОГЕННІ ХТП ТА РЕАКТОРИ ДЛЯ ЇХ ЗДІЙСНЕННЯ	41
4.1 Характеристика гомогенних хімічних процесів.....	41
4.2 Основні закономірності гомогенних процесів	42
4.3 Реактори для гомогенних процесів.....	48
Запитання для самоконтролю	54
5 ГЕТЕРОГЕННІ НЕКАТАЛІТИЧНІ ХТП ТА РЕАКТОРИ ДЛЯ ЇХ ЗДІЙСНЕННЯ	55
5.1 Стадії гетерогенного ХТП.....	55
5.2 Швидкість гетерогенного ХТП.....	56

5.3	Загальні принципи інтенсифікації гетерогенних ХТП	58
5.4	Система газ – рідина.....	59
5.5	Система газ – тверда речовина.....	64
5.6	Система рідина – тверда речовина.....	73
	Запитання для самоконтролю	77
6	КАТАЛІТИЧНІ ХТП ТА РЕАКТОРИ ДЛЯ ЇХ РЕАЛІЗАЦІЇ	77
6.1	Сутність, види та механізми каталізу	78
6.1.1	Гомогенний каталіз	79
6.1.2	Гетерогенний каталіз.....	81
6.2	Вимоги до промислових каталізаторів	82
6.3	Склад твердих каталізаторів	84
6.4	Виготовлення каталізаторів	85
6.4.1	Виготовлення каталізаторів осадженням	85
6.4.2	Виготовлення каталізаторів нанесенням активного компонента на носій.....	87
6.4.3	Виготовлення каталізаторів сплавленням	89
6.4.4	Виготовлення каталізаторів в спосіб механічного змішування	90
6.5	Реактори для каталітичних процесів	90
	Запитання для самоконтролю	100
	ПЕРЕЛІК РЕКОМЕДОВАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	101

ВСТУП

Технологія – наука, яка вивчає способи і процеси перероблення сировини в промислові продукти.

Під поняттям "способи і процеси перероблення" розуміють низку послідовних операцій, які виконують з сировиною в різноманітних машинах і апаратах з метою одержання з неї необхідного промислового продукту.

Промислові продукти можуть служити засобами виробництва (наприклад, верстати для оброблення металів, сульфатна кислота) або предметами народного споживання (наприклад, господарські вироби з пластичних мас, одяг з хімічних волокон). У той же час багато готових промислових продуктів можуть використовуватися в якості сировини для наступних виробництв. Так, аміак служить основною сировиною у виробництві нітратної кислоти, яка в свою чергу застосовується в процесі одержання мінеральних добрив, органічних нітропохідних і неорганічних речовин.

Технологія поділяється на механічну і хімічну.

У механічній технології розглядають процеси, в яких змінюється форма, зовнішній вигляд або фізичні властивості матеріалів, а в хімічній – процеси корінної зміни складу, властивостей і внутрішньої будови речовин. До механічної технології належить, наприклад, виготовлення меблів з деревини. Виробництва кислот, солей, лугів, добрив, промислових газів, барвників, пластичних мас, штучних і синтетичних волокон, каучуку тощо належать до хімічної технології. Проте такій поділ у значній мірі умовний, оскільки хімічна технологія широко використовує такі механічні процеси, як дроблення, розсівання, транспортування твердих матеріалів, гранулювання тощо. У свою чергу в механічній технології застосовуються матеріали (фарби, лаки, мастила тощо) і методи (розчинення, кристалізація, сушіння тощо) хімічної технології.

Ґрунтуючись на цьому, можна сформулювати таке визначення: хімічна технологія – це наука про економічно, екологічно та соціально обґрунтовані способи і процеси перероблення сировини із зміною її складу та властивостей на підставі здійснення хімічних і фізико-хімічних перетворень з одержанням продуктів споживання і засобів виробництва.

Значення хімічної промисловості визначається тим, що вона забезпечує величезну кількість продуктів, без яких було б неможливе життя сучасного суспільства. Розглянемо значення хімічних виробництв на окремих прикладах.

Хімічне перероблення копальневого палива, тобто кам'яного вугілля, нафти, природного газу, торфу і сланцю, дозволяє одержувати такі найважливіші продукти, як кокс, моторні палива, мастила, пальні гази і велику кількість органічних речовин. Без коксу неможлива сучасна металургія, а отже, і всі залежні від неї галузі господарства, у тому числі машинобудування. Без бензину, лігроїну й інших моторних палив була б неможлива робота авіаційного й автомобільного транспорту. Велике значення пальних газів у побуті й промисловості як беззольного і бездимного палива. На базі органічних речовин, одержаних в процесі перероблення природних газів, нафти, вугілля, торфу і сланцю, виробляються барвники, лаки, лікарські препарати, спирти, вибухові речовини й інші продукти, споживані в самих різноманітних виробництвах і в побуті. Особливо велике значення мають одержувані з продуктів перероблення палива високомолекулярні синтетичні матеріали – смоли, використовувані для виробництва пластичних мас, синтетичних волокон і каучуків.

З вугілля (природних газів), води і повітря на хімічних заводах одержують аміак і нітратну кислоту, а з них роблять мінеральні добрива, різноманітні синтетичні речовини та інші матеріали. Сульфатна кислота, одержувана з природних мінералів – сірчаного колчедану або сірки, застосовується в багатьох виробництвах. За допомогою неї нерозчинні у воді мінерали – апатит або фосфорит – переробляють у суперфосфат та інші фосфатні добрива. Виробництво кольорових металів і машинобудування, текстильна, шкіряна і харчова промисловості споживають сульфатну кислоту або її солі. На транспорті застосовують сульфатнокислі (свинцеві) акумулятори.

З повареної солі одержують хлоридну кислоту, соду, їдкий натр (натрій гідроксид) і хлор, що у свою чергу застосовують у виробництві алюмінію, скла, мила, паперу, бавовняних і вовняних тканин, пластичних мас, штучного волокна і т.п. Велику кількість цінних продуктів одержують в процесі хімічного перероблення дерева, у тому числі шовк і штапель, папір, пластичні маси, бездимний порох, активоване вугілля, оцтову кислоту, метиловий і етиловий спирти, скипидар, каніфоль, ацетон та ін. Хімічними засобами виробляють радіоактивні речовини, використовувані в атомній енергетиці.

Широке впровадження хімічних методів у різноманітні галузі промисловості дозволяє більш раціонально вести виробництво, використовувати всі складові частини сировини, працювати без відходів не забруднюючи навколишнє середовище шкідливими домішками, знижувати собівартість основного продукту і, нарешті, одержувати нові матеріали. Хімізація виробництва – важливий напрямок технічного прогресу.

Величезне значення має хімізація в життєзабезпеченні людства і насамперед у задоволенні потреб населення харчовими продуктами.

В міру задоволення потреб сільського господарства в мінеральних добривах зростає роль стимуляторів росту рослин і тварин. Перед хіміками ставиться завдання з розроблення таких стимуляторів, що дозволили б знімати два врожаї в середній смузі країни і три врожаї в рік на півдні. Сприяє підвищенню врожайності застосування хімічних засобів боротьби зі шкідниками сільського господарства та бур'янистими рослинами.

Проте в зв'язку з прогресуючим ростом населення земної кулі і з обмеженістю площі земель придатних для землеробства, виникла необхідність одержання синтетичної і штучної їжі. Вже давно для поповнення їжі тварин сполученнями фосфору застосовується кормовий преципітат CaHPO_4 , а також карбамід $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ як одне з джерел синтезу білка в організмі.

Останнім часом почалося великопромислове виробництво білкових препаратів мікробіологічним синтезом, у якому в якості каталізаторів, що діють за нормальних (природних) температур, використовуються ферменти. Сировиною служать парафін, спирти й органічні кислоти, одержувані переважно з нафти.

Якби замінити нафту, що використовують як паливо, іншими джерелами енергії, то її ресурси в якості сировини для виробництва їжі і високомолекулярних сполучень були б практично невичерпні. Використовуючи для мікробіологічного синтезу усього 4 % світового видобутку нафти, можна забезпечити білковий раціон усього населення земної кулі. Проте нині виробляються білки, придатні лише в якості добавок до корму худоби. Ведуться пошуки способів виробничого зв'язування атмосферного азоту за допомогою мікробіологічного синтезу.

В цей час харчова промисловість уже широко використовує мікробіологічні методи шумування у виробництві спиртів і кислот.

Найвищим рівнем хімізації харчового виробництва буде хімічний синтез білкових препаратів. В даний час розробляються методи органічного синтезу ряду амінокислот, визначений набір яких може частково замінити власне білкові препарати. Твердо встановлено, що добавка амінокислот у їжу людини підвищує засвоюваність рослинних білків. Хімічний синтез деяких складних білків – поліпептидів, що містять десятки і сотні амінокислотних залишків, вдалося здійснити поки лише в лабораторних умовах. Крім того, розробляються хімічні методи витягу білків і цукрів із трав, овочевих і деревних відходів та інше.

Хімічно вирішена задача виробництва гідролізного цукру і спиртів із деревини, хоча це виробництво поки ще не може замінити одержання цукру з цукрового буряка й цукрової тростини.

У майбутньому забезпечення населення земної кулі їжею цілком можливо на основі застосування хімічних методів і матеріалів, тобто шляхом хімізації.

Хімізація стає необхідною й обов'язковою у всіх аспектах життя і діяльності людства. Особливо важливу роль у цьому відношенні відіграють високомолекулярні сполуки, застосовувані у виді виробів із пластмас, гуми, хімічних волокон, а також у виді лаків, фарб і клеїв. Сучасне машинобудування, особливо транспортне, базується в значній мірі на виробках із високомолекулярних сполук. Причому роль останніх неминуче буде зростати за відповідного

зниження частки металів, насамперед тому, що потреби в конструкційних матеріалах прогресивно зростають, а запаси руд для виплавляння металів неухильно зменшуються. Застосування штучних і хімічних волокон, пластмас і інших полімерних матеріалів для виготовлення одягу, взуття і предметів домашнього побуту стало обов'язковим через неможливість задоволення потреб населення за рахунок сільськогосподарських технічних культур і продукції тваринництва. Синтетичні лікарські препарати і барвники мають більш різноманітні властивості, ніж природні. Крім того, вони, як правило, дешевше природних і тому домінують у споживанні.

Потреба в чистій прісній воді досить великих населених пунктів нині базується на хімічних методах очищення і знешкодження природних вод. У ряді районів земної кулі прісної води рік і озер уже недостатньо, і хіміки зайняті проблемою опріснення вод морів і океанів з одночасним одержанням цінних хлоридів, сульфатів і карбонатів різноманітних металів, у тому числі і дорогоцінних. Стічні води всіх підприємств паливної, металургійної, харчової, легкої, целюлозно-паперової й інших галузей промисловості, включаючи хімічну, а також енергетичних станцій піддаються очищенню фізико-хімічними і чисто хімічними (на основі хімічних реакцій) методами.

Життєзабезпечення людства включає проблеми чистого повітря, і збільшення енергії на душу населення. Обидві ці проблеми будуть комплексно вирішені шляхом здійснення водневої енергетики методами хімії і хімічної технології. Газы паливних енергетичних установок і транспортних двигунів забруднюють атмосферу сульфур і нітроген оксидами та продуктами неповного горіння вуглеводнів, а також пилом. Під час переходу на водень або метанол у якості палива вирішуються одночасно задачі утилізації теплоти атомних реакцій і теплоти земних надр замість ресурсів природного газу, що виснажуються, і нафти а, з іншого боку, утворюються чисті газы, що відходять. Воднева енергетика – справа майбутнього. Поки що газы підприємств, що відходять, варто очищати від шкідливих домішок, і це вирішується застосуванням хімічних методів – каталізу, абсорбції й адсорбції газоподібних домішок.

1 ХІМІЧНЕ ВИРОБНИЦТВО І ХІМІКО-ТЕХНОЛОГІЧНІ СИСТЕМИ

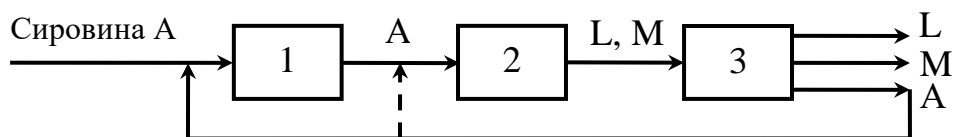
1.1 Основні поняття і визначення хімічного виробництва

Хімічне виробництво – це сукупність великої кількості взаємозв'язаних технологічних апаратів, які призначені для перероблення сировини в продукти споживання і засоби виробництва. Це – складний комплекс, в якому оптимальні параметри роботи окремих апаратів переважно суттєво відрізняються. Так, наприклад, виробництво сульфатної кислоти складається з трьох основних стадій, які характеризуються різними температурними та гідродинамічними режимами: 1) випалювання сульфуровмісної сировини у печах, яке здійснюється за температури 973...1273 К; 2) окиснення сульфур(IV) оксиду до сульфур(VI) оксиду за температури 713...873 К в контактних апаратах; 3) абсорбція сульфур(VI) оксиду концентрованою сульфатною кислотою (при цьому відбувається взаємодія SO_3 з водою) за температури 323 К в насадкових колонах. У цьому випадку розглядають доволі складну хіміко-технологічну систему. Більшість сучасних хімічних підприємств – це складні хіміко-технологічні системи, що складаються з великої кількості апаратів і потоків між ними. Отже, **хіміко-технологічна система** є низкою взаємозв'язаних технологічними потоками і діючих як одне ціле апаратів, в яких відбуваються в певній послідовності технологічні операції – підготовка сировини до хімічних перетворень, хімічне перетворення, виділення і очищення кінцевих продуктів. Сучасне хімічне виробництво – це сукупність операцій, які здійснюються у відповідних апаратах і машинах з одержанням продукту з сировини доцільним способом.

Хіміко-технологічний процес є сукупністю фізичних, хімічних та фізико-хімічних операцій, що виконуються з метою перетворення сировини у цільові продукти.

Найпростіше виробництво можна описати такими реакціями: $A \rightarrow L$, $A \rightarrow M$ та

зобразити принциповою схемою, яка охоплює три стадії (рис. 1.1).



1 – підготовки сировини; 2 – хімічне перетворення сировини у цільовий продукт; 3 – виділення та очищення цільового продукту.

А – сировина; L – цільовий продукт; М – побічний продукт.

Рис. 1.1 – Принципова схема найпростішого хімічного виробництва

Першою стадією в хімічному виробництві є підготовка сировини до здійснення хімічних перетворень. Переважно, це фізичні процеси: подрібнення, розмелювання, розчинення, нагрівання, концентрування, збагачення, очищення від домішок тощо. Завдання першої стадії полягає в тому, щоб надати сировині таких властивостей, які дали б змогу здійснити хімічне перетворення з найбільшою ефективністю і забезпечити якомога повніше її перетворення у бажаний продукт з найменшими витратами.

Після підготовки сировини здійснюється друга стадія – хімічне перетворення. Вона є головною у будь-якому хімічному виробництві, бо саме на цій стадії цінний компонент сировини перетворюється у цільовий продукт. Унаслідок хімічного перетворення утворюється суміш, хімічний склад якої відрізняється від складу початкової сировини. Наявність стадії хімічного перетворення є ознакою того, що виробництво належить до хімічних.

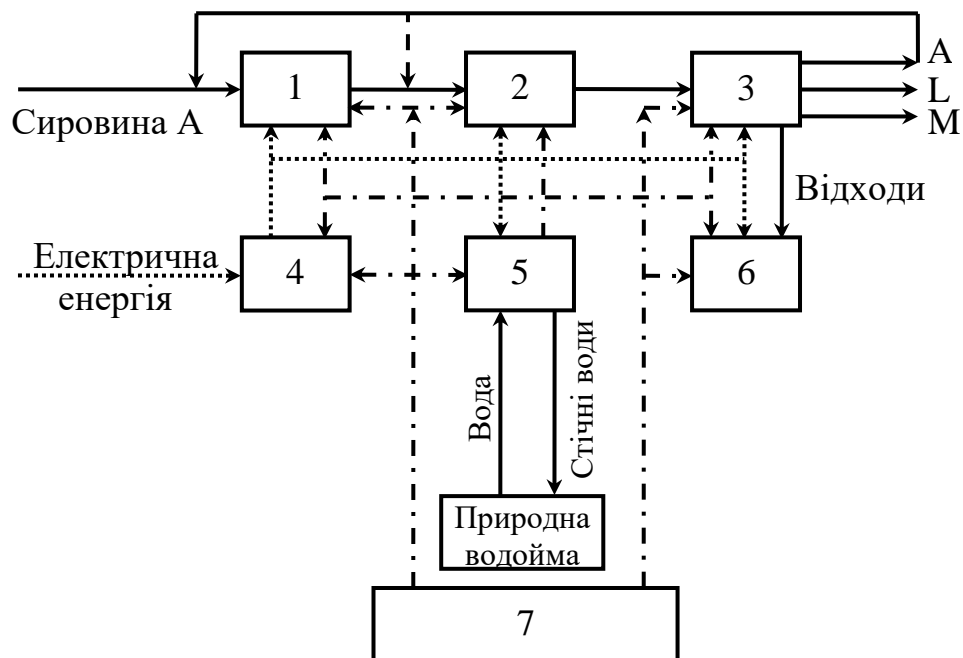
Третя стадія – виділення цільового продукту та очищення його від домішок. Необхідність цієї операції зв'язана з тим, що під час хімічного перетворення одночасно з цільовим продуктом (L) може утворюватися побічний продукт (М), а перетворення сировини зазвичай є неповним, унаслідок чого утворений продукт є забрудненим. Це вимагає додаткового його очищення. Тому непрореаговану вихідну речовину необхідно повернути в технологічний процес на першу або другу стадію хімічного виробництва.

Усі три вищезазначені стадії є головними складовими частинами кожного хімічного виробництва. Вони забезпечують виконання основного завдання хімічного виробництва – одержання продукту заданої якості у необхідній кількості і утворюють **головну підсистему** ХТС. Але виробництво не може функціонувати без забезпечення його енергією, воно також використовує значні обсяги води як теплоносія, розчинника, реагенту. Крім того, розвиток промисловості висунув нові вимоги до всіх виробництв – метою їх функціонування є не тільки одержання продукту, але і дотримання таких технологічних принципів, як комплексне використання сировини, раціональне використання паливно-енергетичних ресурсів, захист довкілля від шкідливих промислових викидів і стоків. Отже, в структурі кожного хімічного виробництва необхідно передбачити комплекс, призначений для утилізації відходів та очищення викидів. Тому структура сучасного хімічного виробництва (рис. 1.2) охоплює, окрім трьох стадій, зазначених вище, ще й допоміжні підсистеми: енергетичну, водопідготовки і водоочищення, утилізації відходів і очищення викидів, а також управління.

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

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

природні водойми.



Головна підсистема: 1 – підготовлення сировини; 2 – головний технологічний процес (хімічне перетворення); 3 – виділення та очищення цільового продукту.

Допоміжні підсистеми: 4 – енергетична; 5 – водопідготовка і водоочищення; 6 – очищення викидів і утилізації відходів; 7 – управління.

Рис. 1.2 – Структура хімічного виробництва

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

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

1.2 Компоненти хімічного виробництва

У системі апаратів хімічного виробництва переробляються потоки речовини та енергії, які називають компонентами хімічного виробництва. До них належать: сировина, реагенти, допоміжні матеріали, енергія, вода, продукти, напівпродукти, відходи, обладнання.

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

Реагенти – це хімічні речовини високої чистоти (кислоти, луки, солі, оксиди тощо), які необхідні для хімічного перероблення сировини.

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

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

ресурсів.

Вода в хімічних виробництвах служить не тільки холодоагентом або теплоносієм, але й одним із видів сировини. Враховуючи значні обсяги споживання води у промислових процесах, її варто виділити як окремий компонент виробництва.

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

Цільовий продукт – це речовина або виріб, який має певні споживчі властивості і його одержання є головною метою конкретного виробництва.

Додатковий (супутній) продукт утворюється одночасно із цільовим продуктом і не впливає на його вихід. Наприклад, під час електролізу розплаву магній хлориду цільовим продуктом є металічний магній, а додатковим (супутнім) – хлор.

Побічний продукт також утворюється одночасно з цільовим, але при цьому вихід останнього зменшується. Наприклад, у виробництві метанолу із синтез-газу ($\text{CO} + 2\text{H}_2$) його вихід зменшується внаслідок того, що частина вихідної сировини витрачається на перебіг паралельних реакцій з утворенням побічних продуктів – метанолу і формальдегіду.

Напівпродукт – це продукт однієї із стадій багатостадійного хімічного виробництва, який обов'язково переробляється у продукт, тобто використовується як сировина для наступної стадії в цьому самому виробництві. Наприклад, у виробництві сульфатної кислоти напівпродуктами є SO_2 і SO_3 : сульфур(IV) оксид є продуктом окиснення сірки і він надалі перетворюється у сульфур(VI) оксид, останній, у свою чергу, внаслідок взаємодії з водою утворює цільовий продукт – сульфатну кислоту.

Відходи – це речовини і матеріали, які утворюються у виробництві і не використовуються за місцем утворення.

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

1.3 Класифікація хімічних виробництв

Хімічних речовин, які використовуються, є дуже багато і кількість їх безперервно зростає, оскільки щоденно відкривають та синтезують усе нові речовини. Зараз відомо понад 3 млн. речовин: близько 300 тис. неорганічних і понад 2,5 млн. органічних, кожна з яких відрізняється від інших своїми властивостями. Більшість з цих речовин одержують внаслідок хімічного перероблення сировини, тому кількість хімічних виробництв дуже велика. З цього можна зробити висновок, що детальна класифікація хімічних виробництв є досить складною і різноманітною.

Однак, використовуючи узагальнені принципи класифікації, хімічні виробництва можна розділити: за продуктовими ознаками; за схожістю властивостей фізико-хімічної системи і методу перероблення, на яких ґрунтується виробництво; за організаційною структурою управління хімічними галузями промисловості тощо.

Насамперед хімічні виробництва можна класифікувати за тим товарним продуктом, який це підприємство випускає, тобто за продуктовою ознакою. Наприклад, розрізняють виробництва добрив, силікатів, пластичних мас, каучуку тощо.

Одержання деяких хімічних продуктів дуже схоже за умовами перебігу процесу або методом. Так, синтези аміаку – неорганічного продукту, і метилового спирту – органічного продукту, відбуваються за подібними екзотермічними реакціями із зменшенням газового об'єму:





Тому і умови синтезу цих речовин дуже схожі. Процеси відбуваються під тиском, в присутності каталізаторів, за підвищеної, оптимальної для цього каталізатора, температури. Такі виробництва, як правило, організовують у складі одного виробничого комбінату, об'єднання чи акціонерного товариства.

Хімічні виробництва класифікують також за принципом організаційної структури управління, тобто за їх належністю до того чи іншого органу управління в державі.

1.4 Показники хімічного виробництва

Показники хімічного виробництва характеризують його технологічну та економічну досконалість, а також екологічну та соціальну безпечність. Показники поділяють на чотири види: технологічні, економічні, експлуатаційні та соціальні.

1.4.1 Технологічні показники

До технологічних показників належать продуктивність (потужність) виробництва, інтенсивність роботи обладнання, ступінь перетворення компонентів початкової сировини, вихід продукту, селективність (інтегральна та диференційна), витратні коефіцієнти за сировиною та енергією, якість одержаної продукції.

Продуктивністю виробництва або обладнання (Π) називається обсяг (маса або кількість) виробленого продукту або переробленої сировини за одиницю часу:

$$\Pi = \frac{N}{\tau}; \quad (1.3)$$

$$\Pi = \frac{G}{\tau}, \quad (1.4)$$

де N – обсяг одержаного продукту, одиниці;

G – маса (т, кг) або кількість (кмоль, моль) одержаного продукту;

τ – час, за який одержано цю продукцію.

Для хімічних виробництв продуктивність переважно виражають через масу, тому її розмірність може бути такою: т/рік, кг/год тощо.

У ряді виробництв кількість виробленого продукту вимірюють його об'ємом $V_{\text{п}}$, тоді розмірність продуктивності буде м³/год:

$$\Pi = \frac{V_{\text{п}}}{\tau}. \quad (1.5)$$

Проектна продуктивність виробництва за рік називається **потужністю** цього виробництва.

Інтенсивність роботи (I) означає повноту використання робочого об'єму реактора чи апарата і визначається відношенням продуктивності до якогось розміру, що характеризує розміри даного апарата. Звичайно для обчислення інтенсивності відносять продуктивність до об'єму апарата або до площі поперечного перерізу:

$$I = \frac{\Pi}{V} = \frac{G}{\tau \cdot V}, \text{ т}/(\text{год} \cdot \text{м}^3); \quad (1.6)$$

$$I = \frac{\Pi}{S} = \frac{G}{\tau \cdot S}, \text{ т}/(\text{год} \cdot \text{м}^2), \quad (1.7)$$

де V – об'єм реактора, м³;

S – площа поперечного перерізу апарата (його насадки, каталізатора тощо), м².

Ступінь перетворення (x_A) – це частка прореагованого вихідного реагенту. Він визначається відношенням кількості (маси) реагенту (кг, кмоль тощо), що вступив в реакцію, до його початкової кількості (маси):

$$x_A = \frac{G_A^0 - G_A}{G_A^0}, \quad (1.8)$$

де G_A^0 – початкова кількість (маса) реагенту;

G_A – кількість (маса) реагенту, який у хімічну реакцію не вступив.

Ступінь перетворення характеризує ефективність здійснення процесу лише з погляду використання вихідної сировини. Але у випадку перебігу паралельних або послідовних реакцій частина реагенту перетворюється в побічні продукти. Тому використовують ще один показник ефективності процесу – **вихід продукту**, який характеризує досконалість виробництва з погляду перетворення сировини в цільовий продукт.

Вихід продукту (x_L) – це відношення кількості (маси) реально одержаного продукту до максимально можливої (теоретичної) його кількості (маси).

$$x_R = \frac{G_L}{G_L^{\max}}, \quad (1.9)$$

де G_L – маса реально одержаного продукту;

G_L^{\max} – маса продукту, яку можна одержати теоретично.

Якщо продукт утворюється внаслідок взаємодії двох чи більше реагентів, то вихід продукту можна визначити за будь-яким із реагентів. Переважно цей показник визначають за основним (більш цінним) реагентом. У цьому випадку вихід продукту за конкретним реагентом визначається відношенням маси практично одержаного продукту до його теоретично можливої маси, яку можна одержати із цього реагенту.

Для електрохімічних виробництв чи процесів застосовують такий різновид зазначеного вище показника, як **вихід за струмом** – це відношення маси практично одержаного продукту до теоретично можливої маси, яку розраховують за законом Фарадея:

$$\eta = \frac{G_L \cdot F}{E \cdot I \cdot \tau}, \quad (1.10)$$

де G_L – маса речовини, що утворилася (перетворилася) під час електролізу;

E – еквівалентна маса речовини;

I – сила струму;

τ – тривалість електролізу;

F – стала Фарадея; $F = 26,8$ (А · год)/екв.

Селективність, або вибірковість (s). За допомогою цього показника дається кількісна характеристика використанню реагенту для отримання цільового продукту у випадку перебігу паралельних або послідовних реакцій, внаслідок яких частина реагенту витрачається на утворення побічних продуктів.

У хімічній технології для оцінювання витрат певного реагенту (сировини), енергії або допоміжних матеріалів для виробництва заданої маси (кількості) продукту використовують **коефіцієнт витрати (В)**, який визначається відношенням кількості (маси) витраченого реагенту (сировини), енергії чи матеріалів до маси (кількості) отриманого продукту.

Витратний коефіцієнт за сировиною розраховується за рівнянням:

$$B = \frac{G_A}{G_A \cdot x_A}, \quad (1.11)$$

де G_A – масова витрата сировини;

x_A – ступінь перетворення сировини в цільовий продукт.

Розрізняють теоретичні (B_T) і практичні ($B_{пр}$) витратні коефіцієнти. Теоретичні витратні коефіцієнти визначають за стехіометричними рівняннями хімічної реакції одержання цільового продукту. Практичні витратні коефіцієнти переважно перевищують теоретичні, що може бути зумовлено неповним перетворенням сировини, утворенням побічних продуктів реакції і відходів

виробництва, механічними витратами тощо. Тому практичний витратний коефіцієнт обчислюють з урахуванням перебігу побічних реакцій і виробничих втрат ($G_{A,втр}$) на всіх стадіях процесу перероблення сировини в цільовий продукт:

$$B_{пр} = \frac{G_A + G_{A,втр}}{G_A \cdot X_A}, \quad (1.12)$$

де ($G_A + G_{A,втр}$) – практична масова витрата сировини.

До технологічних показників належить також якість продукції, яка характеризує склад та сукупність фізико-хімічних властивостей продукту, що загалом визначає його споживчу цінність.

Висока якість хімічних продуктів у більшості випадків визначається їхньою чистотою або концентрацією в них основної речовини. Для високомолекулярних продуктів важлива також будова молекул і відповідні їй фізико-хімічні властивості. Виробництво чистих або концентрованих продуктів необхідно не тільки з погляду якості продукції, що йде на народне споживання. Концентровані продукти (точніше напівфабрикати) підвищують інтенсивність тих процесів, у яких вони застосовуються в якості сировини або засобів виробництва.

Якість кожного хімічного продукту, тобто склад і властивості його, повинні задовольняти вимогам, викладеним у державних стандартах. Під час встановлення стандартів враховуються вимоги споживача і можливості виробництва. У залежності від вимог споживача на продукцію може бути декілька стандартів, але вимоги повинні бути такими, щоб їх було можливо здійснити в даному виробництві. Так, наприклад, існують різноманітні стандарти на сульфатну кислоту, споживану у виробництві харчових продуктів, для зарядки акумуляторів, у процесах нітрування і для інших технічних цілей. Вимоги до нових видів продуктів, на які ще не встановлені стандарти, визначаються технічними умовами (ТУ).

1.4.2 Економічні показники

Під **конкурентоспроможністю** продукції розуміють сукупність її властивостей, що відображає міру задоволення конкретної потреби, репрезентованої на ринку аналогічної продукції. Вона визначає здатність витримувати конкуренцію на ринку, тобто мати якісь вагомні переваги порівняно з аналогічними виробами інших товаровиробників.

Під **продуктивністю праці** як економічною категорією розуміють ефективність трудових витрат, здатність конкретної праці створювати за одиницю часу певний обсяг матеріальних благ.

Капітальні витрати – це витрати на спорудження виробничих, адміністративних і допоміжних будівель та комунікацій, придбання обладнання.

Сукупні витрати підприємства, залежно від їхнього призначення, виражаються кількома показниками: валові витрати, кошторис виробництва, собівартість валової, товарної і реалізованої продукції.

Показник валових витрат є збірним показником і охоплює не тільки ті витрати, що формують собівартість продукції, а й інші. Тому цей показник не входить достатньо органічно в систему показників собівартості продукції і тут не розглядається.

Кошторис виробництва – це витрати підприємства, зв'язані з основною його діяльністю за певний період, незалежно від того, входять вони у собівартість продукції в цьому періоді чи ні. Отже, кошторис виробництва і собівартість загального обсягу продукції, як правило, не відповідають один одному. Кошторис виробництва складають за економічними елементами.

Собівартість продукції – це грошове вираження витрат на підготовку виробництва, виготовлення та збут продукції. Собівартість продукції охоплює витрати на дослідження ринку та виявлення потреби в продукції; підготовлення та освоєння нової продукції; витрати на придбання сировини, матеріалів, енергії, амортизацію обладнання і будівель; оплату праці персоналу; обслуговування виробничого процесу та управління ним; збут продукції (пакування, транспортування, реклама, комісійні витрати тощо); розвідування, використання й охорону природних ресурсів (витрати на геологорозвідувальні роботи, плата за воду, деревину, витрати на рекультивацию земель, охорону повітряного, водного басейнів); набір і підготовку кадрів;

поточну раціоналізацію виробництва (удосконалення технології, організації виробництва, праці, підвищення якості продукції).

Ціни – це грошове вираження вартості товару (продукції, послуги). Вона завжди коливається навколо ціни виробництва та відображає рівень суспільно необхідних витрат праці.

Співвідношення витрат за різноманітними статтями собівартості сильно змінюється для різних хімічних виробництв. Найважливішою статтею в більшості випадків є сировина; у середньому в хімічній промисловості вона становить 60...70 % собівартості. Паливо й енергія в середньому дають до 10 % собівартості, проте в електротермічних і електрохімічних виробництвах електроенергія – одна з головних статей витрати.

Заробітна плата основних робітників у хімічній промисловості через високий ступінь механізації безупинних виробничих процесів складає в середньому лише біля 4 % собівартості. Проте в ряді хімічних виробництв частка зарплати перевищує 20 % від собівартості, амортизація становить зазвичай 3...4 %. З аналізу собівартості бачимо і шляхи її зниження. Необхідно застосовувати технологічні засоби і режими, що призводять до зниження витратних коефіцієнтів за сировиною. Треба шукати нові більш дешеві види сировини. Комплексне використання сировини з переробленням усіх її компонентів у цінні для народного господарства продукти є міцним засобом зниження собівартості.

Інтенсифікація роботи устаткування – найбільш дієвий засіб зниження собівартості. Наприклад, під час переходу від періодичного процесу до безупинного або автоматизації виробництва можуть знизитися витрати за усіма статтями собівартості. Проте в деяких випадках інтенсифікація призводить до підвищення витратних коефіцієнтів за сировиною і паливом та до одночасного зниження витрат за іншими статтями або до збільшення амортизації; тоді лише повна калькуляція, лише розрахунок собівартості за усіма статтями покажуть доцільність інтенсифікації. При цьому враховується ще вплив чинника, що знижує собівартість, на якість продукції й умови праці робітників.

1.4.3 Експлуатаційні показники

Керованість виробництва визначається його здатністю якомога швидше реагувати на цілеспрямовану зміну технологічних параметрів здійснення процесу.

Чутливість – це властивість хіміко-технологічного процесу як системи змінювати характеристики функціонування під впливом зміни власних параметрів (параметрів елементів і параметрів технологічного режиму) і зовнішньої дії.

Під **надійністю** виробництва розуміють його здатність виробляти продукцію необхідної якості із заданою продуктивністю та забезпеченням бажаних техніко-економічних показників протягом визначеного проміжку часу.

Пожежна безпека – це стан промислового об'єкта, за якого з регламентованою ймовірністю унеможливується виникнення та розвиток пожежі і впливу на людей її небезпечних чинників.

Пожежо- та вибухонебезпечність виробництва визначається показниками пожежо- та вибухонебезпечності речовин і матеріалів та їх агрегатним станом. До показників пожежо- та вибухонебезпечності речовин і матеріалів належать: група горючості, температура спалахування, займання, самозаймання, нижня і верхня концентраційні межі запалювання, умови теплового самозаймання тощо.

1.4.4 Соціальні показники

Соціальні показники характеризують умови праці на конкретному виробництві, його нешкідливість для працюючого персоналу та довкілля, а також ступінь автоматизації та механізації.

Шкідливість виробництва визначається наявністю шкідливих речовин, які внаслідок контакту з організмом людини за умов порушення вимог безпеки праці можуть призвести до

виробничої травми, професійного захворювання або розладів стану здоров'я безпосередньо в процесі праці, а також можуть проявитися у майбутніх поколіннях.

Хімічні речовини (шкідливі та небезпечні) відповідно до чинних стандартів за характером впливу на організм людини поділяються на:

– загально токсичні, що викликають отруєння всього організму (ртуть, вуглецю оксиди, толуол, анілін);

– подразнювальні, що викликають подразнення дихальних шляхів та слизових оболонок (хлор, аміак, сірководень, озон);

– сенсibiliзувальні, що діють як алергени (альдегіди, розчинники та лаки на основі нітросполук);

– канцерогенні, що викликають онкологічні захворювання (ароматичні вуглеводні, аміносполуки, азбест);

– мутагенні, що викликають зміни спадкової інформації (свинець, радіоактивні речовини, формальдегід);

– що впливають на репродуктивну функцію (бензол, свинець, манган, нікотин).

Механізація – це заміна фізичної праці людини технікою. Механізація закономірно підвищує продуктивність праці внаслідок інтенсифікації роботи апаратури або скорочення штату обслуговуючого персоналу. У більшості хімічних виробництв основні операції вже механізовані. Не завжди механізоване завантаження сировини, вивантаження продукту і транспортування матеріалів; саме механізація цих стадій виробництва і є головним завданням сьогодення.

Автоматизація характеризується звільненням людини від безпосереднього виконання функцій керування виробничими процесами і передачею цих функцій автоматичним пристроям. Автоматизація – вищий ступінь механізації, що дозволяє значно збільшувати продуктивність праці і покращувати якість продукції за високих економічних показників виробництва. Автоматизація процесу здійснюється, як правило, сполученням трьох основних приладів: вимірювача (або датчика), регулятора і виконавчого механізму. Вимірювач, заміряючи якийсь показник технологічного режиму, посилає імпульс регулятору, що порівнює значення обмірюваного показника з заданим і у випадку відхилення посилає команду виконавчому механізму.

У хімічних виробництвах прилад-вимірювач звичайно заміряє температуру, концентрацію речовини або швидкість потоку газу (рідини) на вході (чи на виході) в апарат. Прилад-виконавець виробляє дію, що вирівнює саме той показник, який замірюється вимірювачем. Отже, внаслідок автоматизації процес ведеться строго в межах установлених норм, без порушень, що нерідко припускається за ручного регулювання. Для комплексної автоматизації складних хіміко-технологічних систем застосовують керуючі електронно-вимірювальні машини, що одержують інформацію про хід процесу від різноманітних приладів-вимірювачів, обчислюють оптимальні умови і дають команди приладам-виконавцям. Широке застосування в промисловості автоматизованих систем керування технологічними процесами – це одне з насущних завдань сьогодення.

1.5 Основні напрямки в розвитку хімічної техніки

Розвиток хімічної промисловості визначається в значній мірі удосконалюванням хімічної техніки. Техніка хімічних виробництв розвивається в основному в тих же напрямках, що й в інших галузях промисловості. Головною метою технічного прогресу є підвищення продуктивності праці з одночасним поліпшенням якості продукції і зниженням її собівартості. Основні взаємозалежні напрямки розвитку хімічної техніки:

1. Збільшення масштабів виробництва, потужностей хіміко-технологічних систем (ХТС) і окремих апаратів.

2. Інтенсифікація роботи апаратів.

3. Зниження енерговитрат і максимальне використання теплоти хімічних реакцій.

4. Зменшення кількості стадій виробництва і перехід до циклічних (замкнених) систем.

5. Заміна періодичних процесів безупинними.

6. Механізація трудомістких операцій і автоматизація виробництва.

Збільшення масштабів виробництва, тобто укрупнення цехів і заводів за рахунок збільшення кількості хіміко-технологічних систем, хоча і не підвищує продуктивність кожного апарата, але дозволяє знизити питомі витрати на допоміжні цехи й операції, загальнозаводські витрати і цехові витрати, включаючи ремонтні роботи. Отже, знижується собівартість виробленого продукту. Проте керування виробництвом, що включає велику кількість рівнобіжних систем, ускладнюється. Більш ефективним виявилось збільшення потужностей хіміко-технологічних систем шляхом відповідного укрупнення апаратів, що входять у систему. При цьому досягаються всі переваги, що досягалися збільшенням кількості паралельно працюючих систем. Основна перевага укрупнення апаратів, тобто збільшення їхніх обсягів без суттєвої зміни конструкції, – це збільшення продуктивності, що пропорційна зростанню робочого обсягу апарату.

Збільшення об'єму апарату, як правило, призводить до економії металу або іншого конструкційного матеріалу в розрахунку на одиницю реакційного об'єму і на одиницю виробленої продукції. У зв'язку з цим зменшуються витрати на будівництво споруджень і допоміжне устаткування. Взагалі зменшуються витрати на капітальне будівництво, а також на ремонт існуючих заводів. Підвищення розмірів і продуктивності роботи апаратів також знижує експлуатаційні витрати. Насамперед зменшуються втрати теплоти в навколишнє середовище, звичайно підвищується інтенсивність роботи апарата і знижуються витратні коефіцієнти за сировиною, а головне підвищується продуктивність праці робітників виробництва, тому що штат обслуговуючого персоналу звичайно зростає в меншому ступені, ніж продуктивність апарата.

Виходячи з економічної ефективності, безупинно збільшують потужність знов встановлюваних машин і апаратів. Наприклад, потужність основних реакторів сульфатнокислотного й аміачного виробництва за останні двадцять років зросла в 30 разів, а продуктивність адсорбційних установок в органічній технології збільшилася від десятків тисяч до мільйона кубометрів за годину оброблюваного газу. Проте збільшення об'єму апарата без значного ускладнення його конструкції можливо лише до деякої межі, уже досягнутої в ряді великомасштабних систем, у тому числі аміачних і сульфатнокислотних. Одночасно з ускладненням конструкцій утрудняється обслуговування цих апаратів. Тому більш ефективним є підвищення продуктивності апаратів за рахунок інтенсифікації їхньої роботи.

Інтенсифікація досягається двома шляхами:

– поліпшенням конструкцій машин або апаратів;

– удосконалюванням технологічних процесів в апаратах даного виду.

Інтенсивність роботи апарата пропорційна швидкості процесу, тому, вивчаючи кінетику технологічних процесів, прагнуть створити таку конструкцію апарата і технологічний режим у ньому, що забезпечили б максимальну швидкість процесу.

В процесі розроблення поліпшених або принципово нових конструкцій машин і апаратів інтенсивність хімічного процесу підвищується (у порівнянні з апаратами старих конструкцій) головним чином посиленням перемішування компонентів, що реагують, і збільшенням поверхні зіткнення між взаємодіючими речовинами, які перебувають в різних агрегатних станах (твердому, рідкому, газоподібному). Поліпшення конструкцій апаратів часто буває пов'язане з механізацією й автоматизацією їх обслуговування.

Основними технологічними шляхами інтенсифікації роботи апаратів є підвищення температури, тиску і концентрацій речовин, що реагують, у сполученні з застосуванням каталізаторів і перемішуванням мас. Проте для прискорення деяких процесів необхідно, навпаки, зниження температури, застосування вакууму і зниження концентрацій речовин.

Виходячи з цього, в хімічній техніці застосовують самі різноманітні параметри технологічного режиму: температури від близьких до абсолютного нуля до декількох тисяч градусів, тиск у виробничих апаратах буває від майже абсолютного вакууму до сотень мегапаскалей. Можливість застосування високих температур і тисків часто обмежується стійкістю конструкційних матеріалів, з яких виготовлена апаратура, або розкладанням реагентів

і, нарешті, економічною ефективністю вживаних факторів. Інтенсифікація доцільна лише за умови, що вона не викликає великого росту витрат енергії на проведення процесу.

Зниження витрат енергії на одиницю продукції досягається, по-перше, зменшенням гідравлічних опорів всіх апаратів і трубопроводів хіміко-технологічної системи і, по-друге, зниженням ступеня перемішування мас, що реагують, хоча це може викликати зменшення інтенсивності роботи апарата. Головна ж міра економії енергії в хімічних виробництвах – максимальне використання теплоти хімічних реакцій для нагрівання вихідних речовин до оптимальної температури і для вироблення пари, що є цінним побічним продуктом деяких хімічних виробництв.

Для підвищення ступеня використання теплоти реакцій прагнуть збільшувати концентрації реагентів, а також розміщати теплообмінні елементи і труби парових котлів безпосередньо в реакційній зоні.

Зменшення кількості стадій виробництва і перехід до циклічних (замкнених) систем можна вважати двоєдиним напрямком у розвитку хімічних виробництв, що призводить до зниження витрат на капітальне будівництво і зменшення собівартості продукції. Так, наприклад, у даний час формальдегід виробляється окисненням метанолу, а метанол синтезують із суміші CO і H₂, одержуваної конверсією метану (природного газу) із водяною парою. Ведуться дослідження з прямого окиснення метану до формальдегіду, тобто заміни трьохстадійного способу одностадійним. Відповідно знизяться капітальні витрати і підвищиться продуктивність праці обслуговуючого персоналу. Ефективність циклічної системи можна розглянути на прикладі виробництва сульфатної кислоти контактним способом. Нині вона виробляється за схемою з відкритим ланцюгом апаратів, через які послідовно проходить газова суміш. Окиснення сульфур(IV) оксиду відбувається в п'ять стадій, абсорбція сульфур(VI) оксиду – у дві стадії. Перехід до циклічної системи з застосуванням кисню і підвищеного тиску дасть змогу знизити кількість апаратів у системі в 3 рази, зокрема застосовувати одностадійне окиснення сульфур(IV) оксиду. При цьому різко знизиться кількість сульфур оксидів в газах, що відходять, тобто водночас вирішується екологічна проблема. Зрозуміло, далеко не всі виробництва доцільно переводити до одностадійних або до циклічних, але шукати такі шляхи треба.

Заміна періодичних процесів безупинними – характерний для хімічної промисловості напрямок технічного прогресу.

Періодичним називають процес, у якому порція сировини завантажується в апарат, проходить у ньому ряд стадій оброблення і потім вивантажується усі речовини, що утворилися. Отже, від завантаження сировини до вивантаження продукту проходить визначений період часу. Апарат не працює (простоє) під час завантаження і вивантаження. Ці операції пов'язані з витратою великої кількості праці. Механізація завантаження і вивантаження утруднена, тому що потребуються періодично діючі механізми більшої потужності, ніж для безупинних процесів. Ще тяжче автоматизувати періодичні процеси, тому що показники режиму, за яких працює автоматизація, тобто температура, тиск і концентрація речовин, змінюються протягом усього періоду реакції. Спочатку зазвичай підвищуються температура і тиск, потім наприкінці процесу вони знижуються; концентрації речовин, що реагують, увесь час знижуються, але з різною швидкістю. Апарат працює з неповною інтенсивністю протягом виходу на режим. Періодичні процеси складні в обслуговуванні; якість продукції нерідко сильно змінюється в залежності від режиму обслуговування. Час циклу, тобто тривалість періодичного виробничого процесу, завжди більше, ніж безупинного; енергетичні витрати вище. Усі ці причини і спонукають у даний час замінити періодичні процеси безупинними.

Безупинними називають процеси, у яких надходження сировини в апарат і випуск продукції відбуваються безупинно (або систематичними порціями) протягом тривалого часу. При цьому технологічні процеси протікають одночасно з допоміжними і транспортними операціями. Простоїв устаткування немає, продуктивність апаратів вище. У кожній точці апарата дотримуються постійна температура, концентрація речовин, тиск і т.п., тому легко вести спостереження за роботою апаратів, механізувати завантаження сировини і вивантаження продукту, автоматизувати процес. Під час безупинного процесу звичайно поліпшується і якість

продукції, полегшується використання теплоти реакції і відходів виробництва, наприклад, газів, тому що вони виділяються рівномірно.

Більшість хімічних виробництв уже працюють безупинно; періодичні процеси, що залишилися, поступово замінюються безупинними. Проте в даний час ще не можна відразу усі виробництва перевести на безупинні; в одних випадках це призводить до погіршення якості продукту (наприклад, в процесі коксування), в інших ще не винайдені засоби раціональної механізації й автоматизації процесу, особливо на малопотужних і малогабаритних установках.

Під час зіставлення періодичних і безупинних процесів слід також враховувати, що середня концентрація речовин, які реагують, у проточних реакторах безупинної дії звичайно нижча, ніж у реакторах періодичної дії, що і визначається на інтенсивності їхньої роботи.

Механізація трудомістких операцій і автоматизація виробництва – це найбільш загальні шляхи технічного прогресу для усіх галузей народного господарства.

Зазначені тенденції в розвитку хімічної техніки взаємозалежні і взаємообумовлені, тому доцільно саме комплексне використання різноманітних засобів, що підвищують ефективність виробництва. Технічні засоби повинні доповнюватися й узагальнюватися поліпшенням організації і керування виробництвом.

Запитання для самоконтролю

1. Чим хімічна технологія відрізняється від механічної?
2. З якими галузями економіки пов'язана хімічна технологія? Наведіть приклади.
3. Опишіть структуру хімічного виробництва.
4. Зобразіть схему найпростішого виробництва та вкажіть рух матеріальних потоків у ній.
5. Що таке хіміко-технологічна система, які складові вона охоплює?
6. Охарактеризуйте головну та допоміжні підсистеми ХТС. Як вони пов'язані між собою?
7. Перелічіть та охарактеризуйте компоненти хімічного виробництва.
4. Наведіть класифікацію хімічних виробництв.
5. На які види поділяють показники хімічного виробництва?
6. Дайте визначення головних технологічних показників хімічного виробництва.
7. Охарактеризуйте економічні показники хімічного виробництва.
8. Які аспекти діяльності хімічного виробництва характеризують експлуатаційними та соціальними показниками?

2 ХІМІКО-ТЕХНОЛОГІЧНА СИСТЕМА

Хіміко-технологічна система (ХТС) – сукупність технологічних апаратів, в яких здійснюються фізико-хімічні процеси з метою одержання заданої кількості певного продукту необхідної якості. Кожен апарат в ХТС виконує певну функцію і називається елементом ХТС, який характеризують такі параметри: вхідних потоків, вихідних потоків, технологічні, конструктивні, управління.

За характером зміни найважливіших параметрів системи в часі, тобто типом функціонування, ХТС поділяють на безперервні, періодичні, напівперіодичні, гнучки (рис. 2.1).

2.1 Моделювання ХТС

Моделювання хіміко-технологічних процесів і реакторів необхідно здійснювати під час проведення досліджень, на стадії проектування виробництв і для оптимізації роботи (визначення оптимальних параметрів технологічного режиму) чинних апаратів і установок. В процесі організації нового виробництва моделювання зв'язує дослідницьку роботу з проектною, дозволяючи переходити від лабораторного дослідження до виробничого здійснення процесу. Моделювання якогось фізичного явища, у тому числі і хіміко-технологічного процесу, – це здійснення явища, подібного прототипу (зразку). Подібними називаються такі явища, для яких

співвідношення величин, що характеризують їх розміри, постійні.



Рис. 2.1 – Класифікація ХТС за типом функціонування

Моделювання технологічного процесу припускає його пізнання через моделі – такі спрощені системи, що відображають окремі обмежені в потрібному напрямку сторони явищ аналізованого процесу. Воно включає побудову моделей і рекомендації на їх основі для розроблення виробничих процесів і реакторів.

Застосовуються різноманітні прийоми моделювання хіміко-технологічних процесів і реакційних апаратів, які можна орієнтовно розділити на три методи: 1) фізичне моделювання; 2) математичне моделювання; 3) моделювання методом масштабного переходу на основі часткових співвідношень.

Фізичне моделювання припускає вивчення хіміко-технологічного процесу безпосередньо під час його відтворення в різних масштабах і проведенні аналізу впливу фізичних параметрів і лінійних розмірів.

Експерименти проводять на досліджуваному об'єкті, а опрацювання дослідних даних здійснюється упорядкуванням критеріальних рівнянь на підставі загального методу подоби або аналізу розмірностей. Ступінь впливу кожного параметра знаходиться експериментально і виражається показниками ступеня за критеріями, у які входить даний параметр.

Необхідно відзначити, що у випадку складних систем і процесів утворюється великий набір критеріїв подоби, які іноді стають одночасно несумісними. Досліджуваний процес відтворюють в декілька етапів, переходячи від менших масштабів до великих, закономірно варіюючи визначальні лінійні розміри на підставі методу подоби.

Математичне моделювання застосовується для процесів, апаратів і цілих хіміко-технологічних систем будь-якої складності. Оскільки математичне описання хімічних процесів і систем майже завжди дуже складне, метод математичного моделювання одержав широке застосування після розвитку засобів обчислювальної техніки.

Характерною рисою методу математичного моделювання є принцип ізоморфності математичних моделей, тобто однакове за формою математичне описання для різних за фізичною

природою явищ. Наприклад, диференційні рівняння процесів перенесення теплоти Q (закон Фур'є), речовини G (закон Фіка) й електрики I (закон Ома) однакові за своїм виглядом і відрізняються лише тим, що в них входять відповідні градієнти: температури, концентрації і напруги.

Якщо ввести відповідні коефіцієнти, будь-яке явище можна змодельовати перенесенням електрики. Отже, стає можливим використовувати результати, отримані під час вивчення одних об'єктів, для дослідження інших. На принципі ізоморфності заснована робота обчислювальних машин, що дозволяють моделювати фізико-хімічні процеси різноманітної природи.

Моделювання методом масштабного переходу на підставі певних часткових співвідношень застосовується, якщо немає ні повного математичного опису процесу, ні критеріальних рівнянь. Для моделювання таких процесів використовують відповідні технологічні параметри подібних або аналогічних виробництв, поєднуючи їх із табличними або графічними результатами лабораторних досліджень. При цьому застосовуються певні часткові співвідношення, що повинні бути однаковими в моделі і зразку. Зокрема, постійне співвідношення об'ємних швидкостей моделі і зразка V_M/V_0 ; сталість співвідношення потоків матеріалів, що надходять в апарат, наприклад, газу G і рідини L (G/L); однакове значення відношення дійсної лінійної швидкості ω до критичної $\omega_{кр}$, де під $\omega_{кр}$ розуміють швидкість початку псевдозрідження зерен під час застосування зваженого прошарку, швидкість виносу часток (крапель) в апаратах із розпиленням твердого матеріалу, швидкість газу, що відповідає припиненню стікання рідини насадкою і затопленню веж із насадкою, і т.п. Застосовуються також окремі критерії, що використовуються для фізичного моделювання. Моделювання методом добору і застосування часткових співвідношень і критеріїв потребує великого досвіду і майстерності з боку проєктантів. У багатьох випадках, коли проєктанти не мають великого досвіду, виникає потреба приймати коефіцієнти запасу реакційних об'ємів у 2 рази і більше. Отже, математичний опис процесів і математичне моделювання є задачею, рішення якої зменшує витрати на будівництво нових виробництв і знижує собівартість продукції.

2.2 Моделі ХТС

Мета функціонування будь-якої ХТС – забезпечити виробництво певного продукту необхідної якості та заданого обсягу. Щоб синтезувати нову ХТС, тобто створити нове виробництво або покращити роботу наявного, потрібно всебічно проаналізувати цю ХТС. Для того її треба описати; такий опис називають моделлю ХТС. Залежно від способу опису ХТС моделі поділяють на описові, графічні, математичні.

До **описових моделей** належать власне описові (операційно-описові) та хімічні.

Операційно-описова модель – це текстовий опис виробництва, який охоплює характеристику сировини, матеріалів, напівпродуктів і продуктів. У цій моделі зазначають послідовність здійснення всіх технологічних операцій, внаслідок яких сировина перетворюється на цільовий продукт певної якості. Тут наводять також опис роботи елементів системи та особливості процесів, що відбуваються в них, зазначають технологічні параметри перебігу цих процесів. Перевагою такої моделі є можливість детально описати конкретне виробництво як ХТС і за необхідністю текстово пояснити нюанси здійснення технологічного процесу. Недолік цієї моделі полягає в тому, що для доволі складних ХТС описова модель громіздка через великий обсяг тексту. На практиці власне описові моделі застосовують для розроблення проєктно-конструкторської документації, а також для оформлення технологічного регламенту як одного з основних документів, згідно з яким функціонує виробництво.

У **хімічній моделі** наводять лише рівняння хімічних реакцій, які відбуваються у цій ХТС. Ця модель характеризує виробництво як систему послідовних, паралельно-послідовних хімічних перетворень. Перевагою цієї моделі є виділення сутності ХТС, що ґрунтується на системі певних хімічних процесів. Головний недолік моделі – відсутність даних про підготовчі операції, особливості здійснення ХТП у окремих елементах. Хімічна модель дає змогу порівнювати різні способи виробництва певного продукту: доступність і вартість сировини, можливість утворення

побічних продуктів або екологічно небезпечних речовин як відходів виробництва. Приклад хімічної моделі виробництва кальцинованої соди наведено на рис. 2.2.

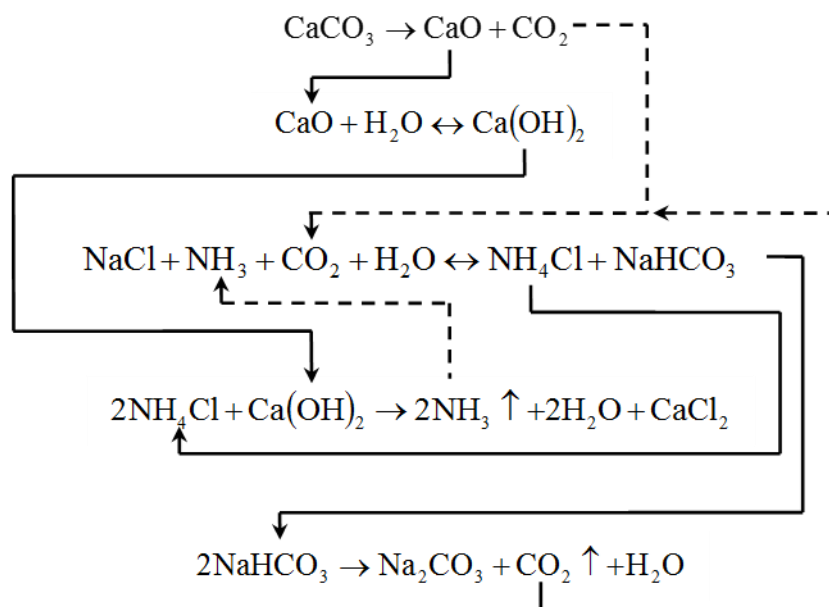


Рис. 2.2 – Хімічна схема виробництва кальцинованої соди

Графічні (іконографічні) моделі поділяють на:

- функціональні;
- блокові (структурні);
- операторні;
- технологічні.

Графічні моделі – це певне графічне, тобто схематичне, зображення ХТС. Тому традиційно їх називають схемами. Кожен з підвидів цих моделей застосовується на певному етапі синтезу ХТС, тобто має конкретне практичне значення на відповідному етапі розроблення та виготовлення проектно-конструкторської документації.

Функціональна схема (модель) складається з окремих вузлів (підсистем), зображених прямокутниками із написом всередині. Кожен вузол призначений для здійснення окремої технологічної операції, наприклад, розчинення, абсорбції газу, нейтралізації, ректифікації тощо, причому у вузол може входити один або декількох видів обладнання (елементів). Вузли розташовані в тій послідовності, яка необхідна для перероблення сировини з одержанням продукту, і пов'язані технологічними потоками. Саме тому функціональна схема дає найзагальніше уявлення про функціонування виробництва як ХТС. Недоліком цієї моделі є повна відсутність відомостей про типи обладнання, яке застосовують для реалізації технологічного процесу. Приклад функціональної схеми виробництва кальцинованої соди наведено на рис. 2.3.

Структурна (блокова) схема складається із пов'язаних технологічними потоками блоків, які відповідають окремим елементам ХТС. На схемі зображають напрямок руху технологічних потоків та їх кількісні параметри (витрати), тобто ця модель дає уявлення про послідовність реалізації технологічних процесів чи операцій в елементах ХТС. Порівняно з функціональною моделлю блокова схема загалом дає можливість визначити кількість основних елементів у ХТС чи окремих підсистемах. Однак блокова схема, як і функціональна, не дає інформації про типи конкретних елементів та про кількісні параметри їх роботи. Блокову схему синтезу аміаку показано на рис. 2.4. Створення структурної моделі є наступним після розроблення функціональної схеми етапом синтезу ХТС.

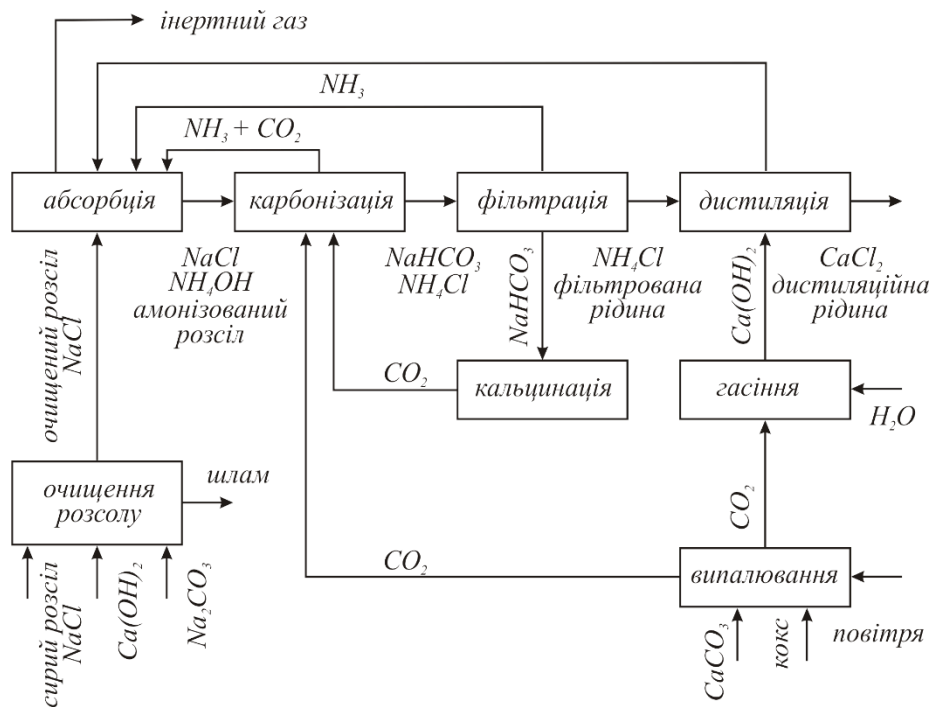
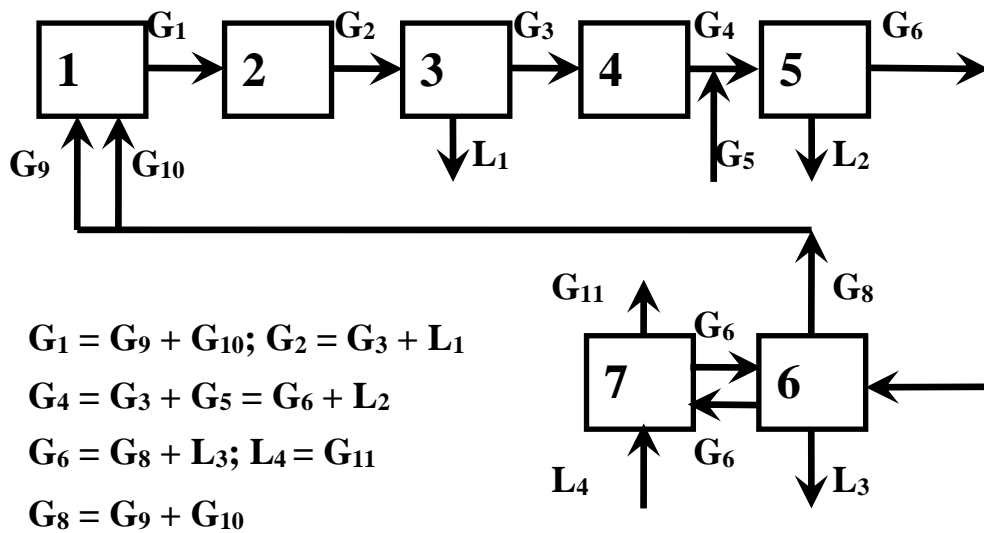


Рис. 2.3 – Функціональна схема виробництва кальцинованої соди



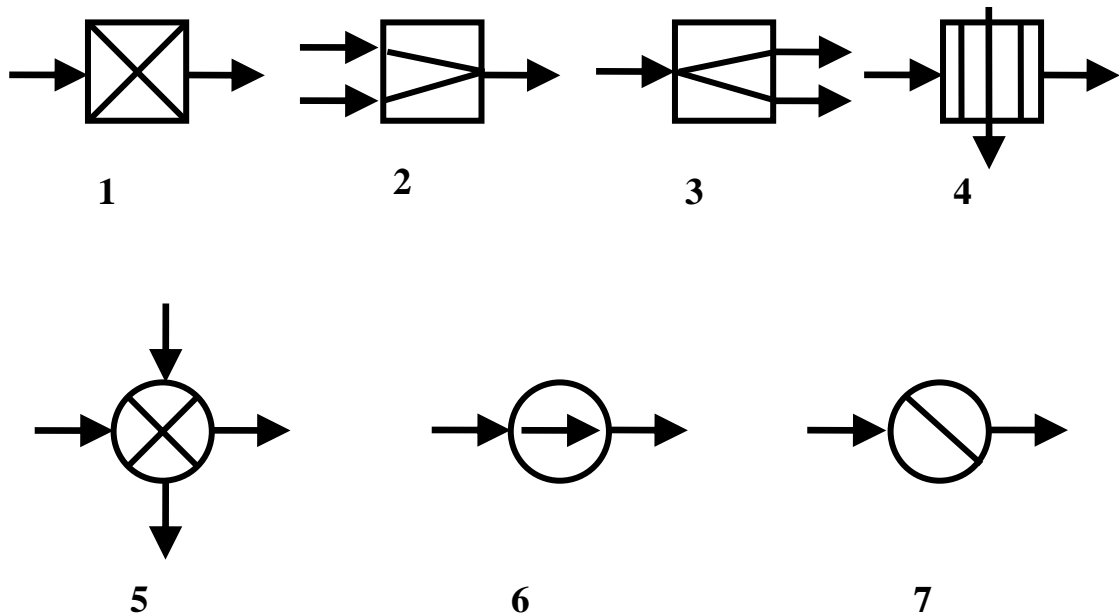
1 – колона синтезу; 2 – холодильник; 3 – сепаратор; 4 – циркуляційний компресор; 5 – сепаратор масел; 6 – конденсаційна колона; 7 – випаровувач аміаку.

Матеріальні потоки: $G_1 - G_{11}$ – гази; $L_1 - L_4$ – рідини.

Рис. 2.4 – Блокова схема синтезу аміаку

Операторна схема відтворює фізико-хімічну сутність усіх технологічних процесів, що відбуваються в ХТС, яку проектують або оптимізують. Сутність будь-якого фізико-хімічного процесу відтворюють певним технологічним оператором – умовним графічним зображенням цього процесу, який означає зміну відповідного параметра технологічного потоку.

Технологічні оператори поділяють на основні та допоміжні (рис. 2.5)



Основні: 1 – хімічного перетворення; 2 – змішування; 3 – розділення; 4 – міжфазового масообміну.

Допоміжні: 5 – теплообміну; 6 – стиснення або розширення; 7 – зміни агрегатного стану.

Рис. 2.5 – Технологічні оператори

За допомогою технологічних операторів можна або зобразити перебіг лише основного процесу, який реалізується в елементі ХТС, або ж показати всі фізико-хімічні процеси, які відбуваються в ньому. Тому операторні схеми поділяють на скорочені та повні.

Детальний якісний та кількісний аналіз повної операторної схеми разом з іншими моделями ХТС дає змогу вибрати наявне або сконструювати нове обладнання. Отже, операторні схеми є надзвичайно важливим етапом у створенні ХТС.

Технологічна схема – це графічне зображення елементів ХТС стандартними умовними загальноприйнятими позначеннями, які поєднані технологічними потоками, із вказанням їх напрямків стрілками. Зображення кожного елемента дає уявлення про його загальну конструкцію або принцип дії, а вхід чи вихід технологічного потоку зазначають у точці, яка реально відповідає йому на діючому апараті. Технологічна схема дає значно більше інформації про функціонування всієї системи як виробничого процесу. Окрім того, вона містить дані про основне та допоміжне обладнання. Характеристику апаратів наводять частково на технологічній схемі, а частково – у специфікації, яка є обов'язковим додатком до графічного зображення. Технологічні схеми можна розділити на скорочені (принципові) та повні.

Математичну модель використовують для кількісного опису процесів у ХТС. Вона має вигляд системи математичних рівнянь і нерівностей, якими кількісно описують процеси в окремих елементах, підсистемах та усій ХТС. Математичну модель створюють з метою оптимізації роботи ХТС, розроблення алгоритму її управління, запобігання аварійним ситуаціям, що забезпечується безперервним автоматичним контролем виробничого процесу.

2.3 Технологічні зв'язки та їх види

Технологічний зв'язок (ТЗ) – це спосіб сполучення окремих елементів (або підсистем) за допомогою потоків з утворенням підсистем та систем. Розрізняють такі види технологічних зв'язків:

- послідовний;
- послідовно-обвідний (байпас);
- паралельний;
- зворотний (рециркуляційний);

– перехресний.

Послідовний ТЗ полягає в тому, що технологічний потік послідовно проходить всі елементи ХТС тільки один раз. Це найпоширеніший ТЗ. Застосовують послідовний технологічний зв'язок у випадках, коли:

а) в елементі системи досягається високий ступінь перетворення, а його продуктивність забезпечує необхідну продуктивність всієї ХТС (рис. 2.6);

б) для одержання цільового продукту здійснюють декілька стадій з утворенням напівпродуктів;

в) ступінь перетворення в одному елементі ХТС низький, але можна використати каскад реакторів;

г) сировина багатоконпонентна, тобто містить декілька цінних інгредієнтів, які послідовно вилучають за допомогою певних реагентів або за певних умов реалізації технологічного процесу (наприклад, перероблення поліметалевих або полімінеральних руд).

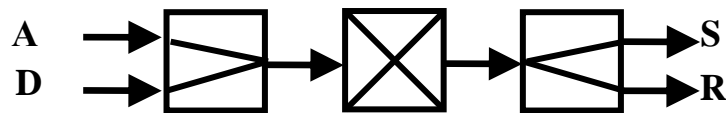


Рис. 2.6 – Схема послідовного технологічного зв'язку

Послідовно-обвідний ТЗ (байпас) полягає в тому, що технологічний потік перед першим елементом системи послідовно з'єднаних елементів ХТС (реакторів) розділяють на два потоки: основний та обвідний (байпасний). Основний потік послідовно проходить усі елементи ХТС, а байпасний оминає певні елементи і вводиться повністю або частково в основний після того чи іншого елемента (рис. 2.7).

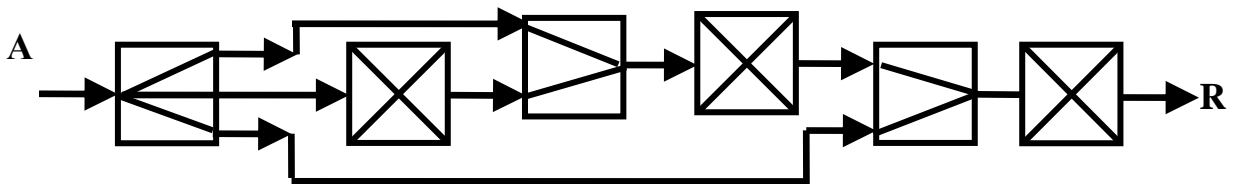


Рис. 2.7 – Схема послідовно-обвідного технологічного зв'язку

Використовують такий ТЗ для здійснення сильно екзотермічних процесів, які відбуваються в окремих елементах в адіабатичному режимі. Цей ТЗ дає змогу підвищити ступінь перетворення, збільшити час перебування реагентів в реакторі: частину початкового потоку перед реактором відводять байпасом, отже, витрата потоку через цей елемент буде меншою, а тривалість реакції – більшою. Відтак ступінь перетворення і продуктивність елемента зростають. Прикладом застосування такого ТЗ є контактний апарат, в якому відбувається окиснення SO_2 до SO_3 . На вході в останній шар каталізатора в основний технологічний потік байпасом вводять холодний газ.

Паралельний ТЗ характеризується тим, що технологічні процеси в ХТС здійснюються одночасно в декількох елементах, через які технологічні потоки проходять паралельно.

Застосовують паралельний ТЗ у таких випадках:

а) для збільшення продуктивності виробництва, тобто якщо продуктивність одного елемента є значно меншою, ніж продуктивність всієї ХТС (рис. 2.8). У цьому ТЗ продуктивність всіх елементів, які працюють паралельно, є однаковою як за сировиною, так і за цільовим продуктом, а загальна продуктивність системи дорівнює сумі продуктивностей окремих елементів. У цьому

випадку кожен з паралельних потоків та елементи, які він проходить, називають технологічною ниткою. Перелік елементів у технологічних нитках, їх розміри, конструкції та технічні характеристики є однаковими. Це дає змогу легше організувати виробництво, спростити реалізацію технологічного процесу, обслуговування та ремонт обладнання.

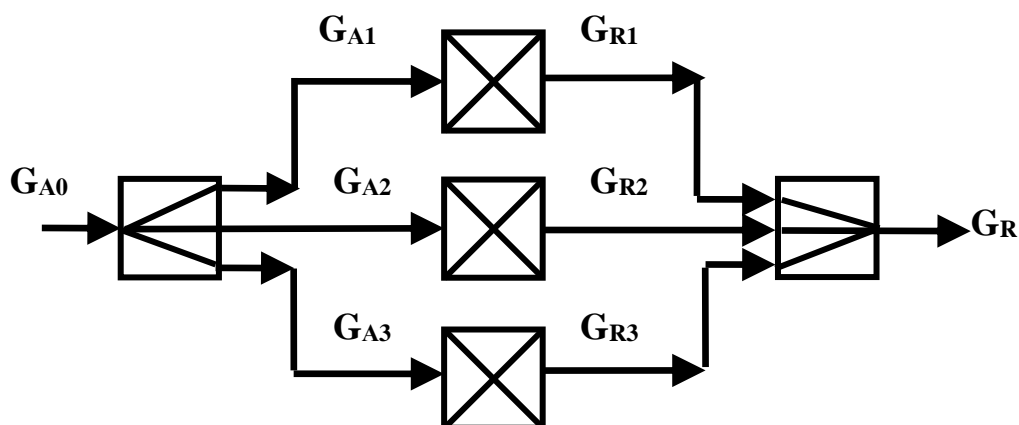


Рис. 2.8 – Схема паралельного технологічного зв'язку, якщо продуктивність елемента значно менша від продуктивності ХТС

б) для випуску різних видів продукції із одного виду сировини (рис. 2.9).

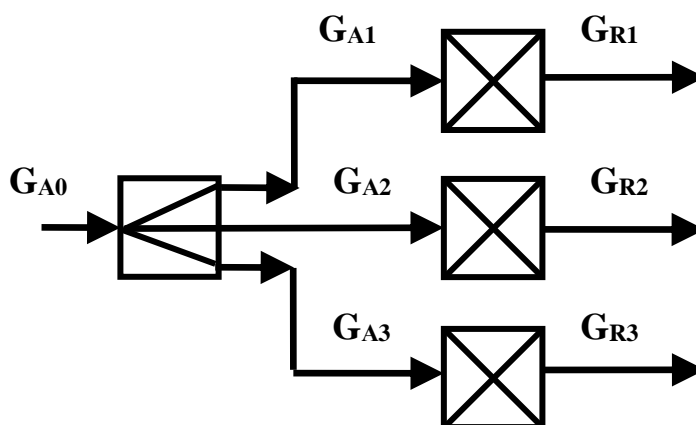


Рис. 2.9 – Схема паралельного технологічного зв'язку, якщо із одного виду сировини одержують різні продукти

У цьому випадку кожен з паралельних потоків називають технологічною лінією. Переважно потреба у різних продуктах є неоднаковою, тобто продуктивності паралельних технологічних ліній зазвичай відрізняються. Тому початковий технологічний потік (сировина) розділяється на окремі потоки з різними витратами, які повинні забезпечити необхідні продуктивності за відповідними продуктами. Перелік елементів, їх конструкції, принцип роботи, технічні характеристики тощо будуть різними. Наприклад, такий ТЗ широко застосовується у нафтопереробній промисловості. Зокрема, нафта-сирець може одночасно використовуватись у процесах прямої перегонки (при цьому отримують бензин, лігроїн, гас, дизельне паливо, мазут, гудрон), термічного крекінгу (основні продукти: крекінг-газ, крекінг-бензин, горючий крекінг-залишок), каталітичного риформінгу (одержують водневий газ, бензин).

в) якщо одержання цільового продукту відбувається внаслідок взаємодії проміжних напівпродуктів, кожен з яких отримують одночасно в окремих технологічних процесах (паралельно). Наприклад, одержання натрій гідрогенкарбонату передуює здійсненню двох

паралельних процесів: отримання амонізованого розчину натрій хлориду і виробництво вуглекислого газу термічним розкладанням вапняку.

г) якщо назагал ХТС працює у безперервному режимі, а окремі елементи – у періодичному. У цьому випадку зазначені елементи працюють паралельно, але зі зміщенням циклу роботи одного щодо іншого в часі (рис. 2.8). Наприклад, такий ТЗ використовується в процесі виплавлення сірки із сірчаного колчедану в автоклавах, які працюють періодично, а потік сірки із автоклавного цеху в цех виробництва сульфатної кислоти є практично сталим.

Зворотний ТЗ (рецикл) характеризується наявністю зворотного технологічного потоку: непрореаговану сировину повертають в одну або декілька точок ХТС на повторне перероблення для збільшення ступеня перетворення (рис. 2.10). При цьому елементи з'єднані між собою послідовно і разом із зворотним ТЗ утворюють замкнену підсистему ХТС.

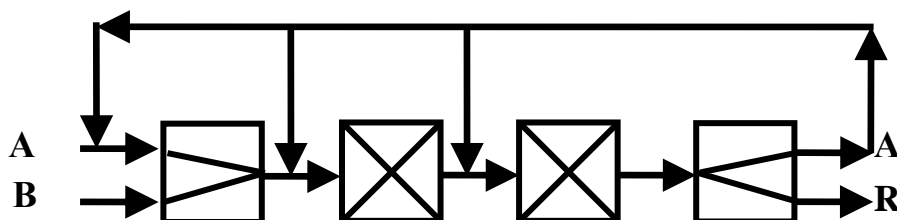


Рис. 2.10 – Загальна схема зворотного технологічного зв'язку (спряжений рецикл)

Використовується зворотний ТЗ, якщо ступінь перетворення сировини за один прохід є низьким, а кількість домішок у сировині є незначною. Він дає змогу створити маловідходну ХТС, істотно покращити утилізацію теплоти.

За кількістю непрореагованої сировини, яка повертається на перероблення, рецикли поділяють на повні та фракційні.

Повний рецикл полягає в тому, що непрореагована сировина повністю повертається на повторне перероблення (рис. 2.11).

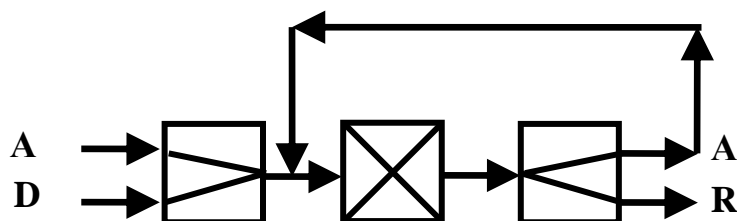


Рис. 2.11 – Схема зворотного технологічного зв'язку (повний рецикл)

Наприклад, ступінь перетворення азоту і водню під час синтезу аміаку не перевищує 20 %, після конденсації утвореного аміаку, непрореаговану азотоводневу суміш повертають у колону синтезу.

Фракційний рецикл – на перероблення повертається лише певна частина непрореагованої сировини (рис. 2.12). Прикладом є виробництво сульфатної кислоти за циклічною схемою, в якій окиснення SO_2 до SO_3 здійснюється технічним киснем, що містить до 5 % азоту. Оскільки SO_2 окиснюється неповністю, то після абсорбції утвореного SO_3 , непрореагований SO_2 повертають на стадію контактування. Але газова суміш містить баластний газ – азот, повернення якого в головний технологічний потік призводило б до постійного зменшення концентрації SO_2 , відтак швидкість і повнота окиснення SO_2 спадала б. Тому для підтримування сталого вмісту баластного азоту на стадію окиснення SO_2 повертають лише частину потоку.

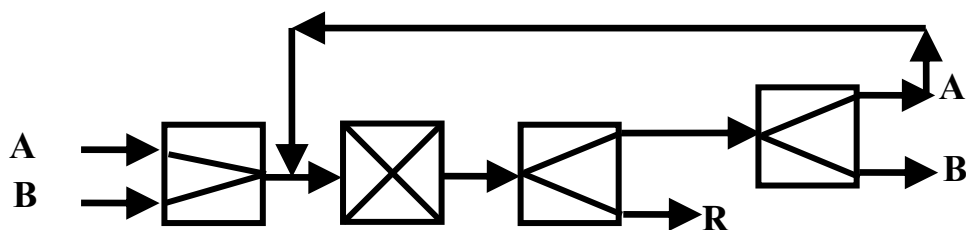


Рис. 2.12 – Схема зворотного технологічного зв'язку (фракційний рецикл)

За способом введення зворотного потоку в прямий фракційний рецикл поділяють на простий, спряжений і складний.

Простий рецикл – непрореагована сировина повертається лише в одну точку технологічного потоку (рис. 2.11, 2.12). Такий рецикл використовують, наприклад у разі синтезу аміаку.

Спряжений фракційний рецикл – непрореагована сировина вводиться в декілька точок технологічного потоку (рис. 2.10). Такий підвид ТЗ з рециклом застосовують, наприклад, у процесі термічного крекінгу нафти.

Складний рецикл передбачає використання в одній ХТС декількох рециклів (рис.2.13).

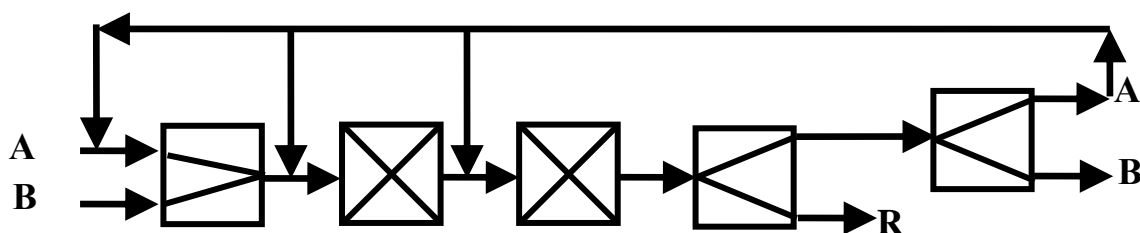


Рис. 2.13 – Схема зворотного технологічного зв'язку (складний рецикл)

Загалом рециркуляція – це єдиний засіб збільшення ступеня перетворення вихідної сировини у випадку, якщо всі інші відомі засоби (створення певного температурного режиму, застосування тиску і каталізатору тощо) вже використані.

Перехресний ТЗ полягає в тому, що через елемент ХТС одночасно проходять два чи більше технологічних потоків, які безпосередньо не контактують, тобто не змішуються. Застосовують цей ТЗ для ефективнішого використання енергії в ХТС, зокрема для утилізації теплоти, акумульованої технологічним потоком.

Якщо під час синтезу ХТС використано декілька типів ТЗ, то така система характеризується складним (комбінованим) технологічним зв'язком.

2.4 Синтез ХТС

Метою синтезу (створення) ХТС є розроблення і проектування ефективної системи, яка б дала можливість виробляти необхідний обсяг хімічної продукції високої якості і забезпечувати економічність та екологічність цього виробництва. Метою синтезу ХТС може бути також модернізація або реконструкція діючих виробництв.

Синтез ХТС передбачає вирішення таких завдань:

- вибір основних технологічних операцій;
- вибір структури технологічних зв'язків між елементами ХТС;
- визначення параметрів технологічного режиму роботи окремих елементів і системи в цілому, що повинні забезпечити оптимальне функціонування ХТС, яка створюється.

Технологічні концепції створення ХТС.

Вимоги, які називаються концепціями створення ХТС, ґрунтуються на теоретичних закономірностях хіміко-технологічних процесів (ХТП). Кожна нова ХТС повинна формуватися за умови виконання п'яти головних технологічних концепцій.

1. Глибина перероблення сировини в цільовий продукт або максимально можливий вихід цільового продукту. Ця концепція може бути виконана за допомогою таких напрямків:

- 1.1. Правильний вибір технологічного процесу.
- 1.2. Використання надлишку одного з реагентів, зазвичай найдешевшого.
- 1.3. Застосування рециклу.

2. Повнота використання сировини і допоміжних матеріалів або ж максимальний ступінь перетворення компонентів сировини у продукти. Ця концепція може забезпечуватися:

- 2.1. Правильним вибором процесу.
- 2.2. Використання регенерації допоміжних матеріалів з їх рециклом.
- 2.3. Утилізація відходів. Цей напрямок дає можливість одержувати корисні продукти з відходів виробництва. При цьому вихід цільового продукту не змінюється, однак загальний ступінь перетворення сировини зростає.

2.4. Комбінування виробництв. Це дає змогу використовувати побічні продукти в іншому хімічному виробництві, яке створюється разом з головним. Наприклад, CO_2 , який виділяється внаслідок очищення азотоводневої суміші під час виробництва аміаку, можна подати на синтез карбаміду.

3. Мінімізація енергетичних і теплових витрат. Цю концепцію можна реалізувати за такими напрямами:

3.1. Рекуперація теплоти. Наприклад, теплоту прореагованого потоку можна використовувати для підігрівання холодних початкових реагентів.

3.2. Регенерація енергії. Цей напрям використовують для процесів, які здійснюють під тиском, застосуванням агрегатів "насос-турбіна-електродвигун" для рідин і "компресор-турбіна-електродвигун" для газів.

3.3. Утилізація теплоти відхідних газових потоків. Цим напрямом досягають збалансованості споживання енергетичної пари внаслідок утилізації вторинних енергетичних ресурсів, зокрема теплоти екзотермічних реакцій.

Концепція мінімізації витрат теплоти та енергії найповніше реалізується в так званих хіміко-енергетичних (енерготехнологічних) схемах, які поєднують максимальне використання сировини та енергії. У цих схемах надлишок теплової енергії відхідних технологічних потоків використовується для підігрівання початкових холодних реагентів, одержання водяної пари або трансформування в електроенергію безпосередньо в системі, тобто енерготехнологічні схеми поєднують всі три або ж окремі напрями реалізації третьої концепції синтезу ХТС. Енерготехнологічну схему використовують в процесі одержання конвертованого газу для синтезу аміаку.

4. Мінімізація відходів. Ця концепція безпосередньо пов'язана з трьома попередніми і тому наведені вище способи їх реалізації застосовні і для створення безвідхідних виробництв.

Окрім цього, є ще і специфічні рішення, до яких належать санітарне очищення і знешкодження відходів, замкнений цикл водокористування та зменшення допоміжних технологічних та енергетичних потоків.

5. Оптимальне використання обладнання. Цю концепцію реалізують так:

5.1. Інтенсифікація процесу в апараті внаслідок вибору ефективнішого процесу (наприклад, вибору значно активнішого каталізатора), оптимізації процесу (здійснення процесу за оптимальних умов – температури, тиску, концентрації реагентів тощо).

5.2. Покращення організації процесу в апараті внаслідок зменшення дифузійного і теплового опору, а також збільшенням рушійної сили процесу.

5.3. Краща організація технологічного процесу.

5.4. Кращі конструкційні рішення, які спрямовані на вибір або створення обладнання з меншими витратами конструкційних матеріалів.

5.5. Збільшення потужності обладнання.

5.6. Розроблення нових видів обладнання, яке найповніше відповідає фізико-хімічним засадам технологічного процесу.

2.5 Аналіз ХТС

Промислові апарати і цілі хіміко-технологічні системи (ХТС) розробляються на основі досвіду чинних виробництв або на основі лабораторних досліджень із використанням відповідних закономірностей хімічної технології.

Під час організації нового виробництва необхідно зробити ряд розрахунків, які можна розділити на технологічні, що виконують інженери-технологи; конструктивні, що здійснюють інженери-конструктори; і техніко-економічні, що виконують інженери-економісти. Ці види розрахунків тісно пов'язані один з одним. У проектуванні бере участь велике коло спеціалістів. Хімічне виробництво звичайно пов'язане зі споживанням електричної енергії, води, пари, повітря на сантехнічні потреби (вентиляція); для будь-якого виробництва необхідні будівлі і спорудження, тому в проектуванні беруть участь інженери-енергетики, сантехніки, будівельники і т.д. Сукупність усіх видів розрахунків, креслень і схем або макетів складає проект нового виробництва.

У технологічному розрахунку комплексно вирішуються питання гідродинаміки, тепло- і масопередачі, хімічної кінетики для знаходження найбільш раціональних параметрів технологічних процесів і апаратів. Розрахунки матеріальних потоків сполучаються з енергетичними, тому що раціональне використання енергії нерідко може бути вирішальним під час вибору засобу виробництва даного продукту.

Матеріальний і енергетичний баланси складаються в процесі проектування нових виробництв і для аналізу роботи існуючих.

Матеріальний баланс – це вираження закону збереження маси речовини, згідно з яким у будь-якій замкненій системі маса речовин, що вступили у взаємодію, дорівнює масі речовин, що утворилися внаслідок цієї взаємодії. Стосовно до матеріального балансу будь-якого технологічного процесу це означає, що маса речовин, які надійшли на технологічну операцію – прихід, дорівнює масі одержаних речовин – витраті. Матеріальний баланс складають за рівняннями основної сумарної реакції з урахуванням паралельних і побічних реакцій.

У виробничих процесах навіть між головними компонентами сировини, крім основної, відбуваються побічні реакції; крім того, побічні реакції зумовлюються присутністю в початковій сировині домішок. Переважно враховують не всі реакції, що відбуваються, та одержані побічні продукти, а лише ті, які мають найбільш істотне значення, тобто матеріальний баланс є деякою мірою приблизним. Тому допускається різниця між приходом і витратою в межах 3 %.

Оскільки практично доводиться мати справу не з чистими речовинами, а з сировиною, яка містить багато компонентів і домішок, то складаються баланси за масами основних компонентів і домішок у всіх видах початкової сировини і масами основного продукту, побічних продуктів і відходів виробництва.

Матеріальний баланс безупинних проточних реакторів складається, як правило, для сталого (стаціонарного) режиму, за якого загальна маса речовин, що надійшли в апарат за даний період часу, дорівнює масі речовин, які вийшли з апарата. Кількість усіх речовин в апараті постійна, тобто накопичення або зниження сумарної кількості речовин не відбувається.

Визначення маси речовин виробляється окремо для твердої, рідкої і газової фаз, тому баланси виражаються формулою:

$$G_{\text{т}} + G_{\text{рд}} + G_{\text{г}} = G'_{\text{т}} + G'_{\text{рд}} + G'_{\text{г}}, \quad (2.1)$$

де $G_{\text{т}}$, $G_{\text{рд}}$, $G_{\text{г}}$ – відповідно маси твердих, рідких і газоподібних матеріалів, що надходять у виробництво або на дану операцію (в апарат);

$G'_{\text{т}}$, $G'_{\text{рд}}$, $G'_{\text{г}}$ – маси продуктів виробництва.

Маса основного продукту переважно задається або заміряється в діючому виробництві. З рівнянь матеріального балансу визначають масу потрібної сировини або побічних продуктів, яку

неможливо заміряти в існуючому виробництві або задати наперед. Матеріальний баланс переважно складають у розрахунку витрати сировини і одержання побічних продуктів на одиницю (тонну, кілограм, кмоль) основного продукту; іноді баланси складають на одиницю маси сировини або одиницю часу (годину, добу, місяць). Унаслідок складання матеріальних балансів знаходять витратні коефіцієнти за сировиною, вихід продуктів, ступені перетворення компонентів сировини, селективність процесу. У найпростішому випадку складають матеріальний баланс за однією з початкових речовин або ж за цільовим продуктом.

Енергетичний баланс складають на підставі закону збереження енергії, згідно з яким у замкненій системі сума усіх видів енергії постійна. Переважно в хіміко-технологічних процесах складається тепловий баланс, стосовно до якого закон збереження енергії формулюється в такий спосіб: прихід теплоти в певному технологічному процесі дорівнює її витраті в цьому самому процесі. Тепловий баланс складають за даними матеріального балансу і теплових ефектів хімічних реакцій та фізичних перетворень, що відбуваються в апараті, з урахуванням підведення теплоти зовні і відведення її з продуктами реакції, а також через стінки апарата.

Тепловий баланс розраховують за рівнянням виду:

$$Q_T + Q_{рд} + Q_r + Q_{\phi} + Q_p + Q_{\Pi} = Q'_T + Q'_{рд} + Q'_r + Q'_{\phi} + Q'_p + Q'_{\Pi} + Q'_{втр}, \quad (2.2)$$

де Q_T , $Q_{рд}$, Q_r – теплоти, що вносяться до апарата (реактора) відповідно з твердими, рідкими і газоподібними початковими реагентами;

Q'_T , $Q'_{рд}$, Q'_r – теплоти, що виносяться з апарата відповідно з твердими, рідкими і газоподібними продуктами реакції;

Q_{ϕ} – теплота екзотермічних фізичних процесів (кристалізації, розчинення з виділенням теплоти, конденсації тощо);

Q'_{ϕ} – теплота ендотермічних фізичних процесів (топлення, розчинення з поглинанням теплоти, випаровування тощо);

Q_p – теплота екзотермічних хімічних реакцій;

Q'_p – теплота ендотермічних хімічних реакцій;

Q_{Π} – теплота, що підводиться в апарат ззовні (від нагрівальних елементів);

Q'_{Π} – теплота, що відводиться з апарата холодоагентом;

$Q'_{втр}$ – втрати теплоти в навколишнє середовище.

Теплота, яка вноситься в апарат з початковими реагентами розраховується за рівнянням:

$$Q = G \cdot \bar{c} \cdot T_{поч}, \quad (2.3)$$

де G – маса продуктів, які надходять в процес;

\bar{c} – середня теплоємність продуктів за температури $T_{поч}$;

$T_{поч}$ – температура продуктів, які надходять у процес, °С.

Переважно в розрахунках доводиться мати справу не з чистими речовинами, а з їх сумішами. Тому у випадку розрахунку величини Q для продуктів, які складаються з декількох компонентів, формула (2.15) набере такого вигляду:

$$Q = (G_1 \cdot \bar{c}_1 + G_2 \cdot \bar{c}_2 + \dots) \cdot T_{поч}, \quad (2.4)$$

де G_1 , G_2 , ... – маса відповідного компонента в суміші;

\bar{c}_1 , \bar{c}_2 , ... – середні теплоємності компонентів в суміші.

Для твердих речовин у більшості випадків справедливі правила, стосовно яких атомні теплоємності елементів однакові і близькі до 27 Дж/(моль · К), а молярні теплоємності рівні сумі атомних теплоємностей елементів, що входять у молекулу. У тепловміст рідини іноді включають також теплоту плавлення, а для газів ще і теплоту пароутворення, якщо ці процеси відбуваються в апаратах, які розраховуються. Проте теплоту процесів кристалізації і конденсації краще враховувати в статті балансу разом із теплотою, що виділяється під час інших процесів: абсорбції та адсорбції газів, розчинення твердих речовин, рідин і т. п. Сумарно теплота фізичних процесів

виражається рівнянням:

$$Q_{\phi} = G_1 \cdot r_1 + G_2 \cdot r_2 + G_3 \cdot r_3 + \dots, \quad (2.5)$$

де G_1, G_2, G_3, \dots – маси компонентів суміші, що перетерпіли фазові переходи в даному апараті;

r_1, r_2, r_3, \dots – відповідна теплота фазових переходів (конденсації, кристалізації, розчинення і т.п.).

Кількість членів у правій частині рівняння (2.17) відповідає числу індивідуальних компонентів, що змінили фазовий стан. Так само розраховується витрата теплоти на фізичні процеси, що відбуваються з поглинанням теплоти: десорбція газів, пароутворення, плавлення, розчинення і т.і.

Тепловий ефект реакції можна розрахувати за законом Гесса, згідно з яким тепловий ефект ізобарного хімічного перетворення не залежить від проміжних стадій, а визначається лише початковим і кінцевим станами системи.

Більшість технологічних процесів відбувається за умов сталого тиску, тому тепловий ефект реакції дорівнює зміні ентальпії ΔH (з протилежним знаком). Тепловий ефект ізобарної реакції можна розрахувати на підставі закону Гесса як різницю ентальпії кінцевих продуктів і початкових речовин.

Допустимо, що в системі відбувається реакція:



Тепловий ефект реакції (2.18) запишеться так:

$$-Q_p = \Delta H_{f,298}^0 = (v_L \cdot (\Delta H_{f,298}^0)_L + v_M \cdot (\Delta H_{f,298}^0)_M) - (v_A \cdot (\Delta H_{f,298}^0)_A + v_B \cdot (\Delta H_{f,298}^0)_B), \quad (2.7)$$

де $(\Delta H_{f,298}^0)_A, (\Delta H_{f,298}^0)_B, (\Delta H_{f,298}^0)_L, (\Delta H_{f,298}^0)_M$ – теплоти утворення (ентальпії) речовин за стандартних умов.

Необхідні дані для цього розрахунку містяться в таблицях довідкових посібників. Умовно вважають, що теплоти утворення простих речовин дорівнюють нулю.

Крім того, тепловий ефект реакції можна визначити на підставі почленного підсумування рівнянь і теплових ефектів різних реакцій (наприклад, згоряння) так, щоб унаслідок цього одержати потрібне рівняння.

Однак знайдена теплота реакції стосується стандартних умов. Більшість хімічних реакцій відбувається за різноманітних температур. Тому у разі виконання технологічних розрахунків слід враховувати залежність теплового ефекту від температури. Ця залежність є математичним виразом закону Кірхгофа і має такий вигляд:

$$\Delta H_T = \Delta H_{298}^0 + \Delta \bar{c} \cdot (T - 298), \quad (2.8)$$

де $\Delta \bar{c}$ – середня теплоємність реагентів, визначається за рівнянням:

$$\Delta \bar{c} = \sum (v_i \cdot \bar{c}_i)_{\text{кінц}} - \sum (v_i \cdot \bar{c}_i)_{\text{поч}}. \quad (2.9)$$

Для точніших розрахунків слід брати до уваги, що теплоємність компонентів системи залежить від температури і описується таким емпіричним рівнянням:

$$\bar{c} = a + b \cdot T + c \cdot T^2 + c' \cdot T^{-2}, \quad (2.10)$$

де a, b, c, c' – коефіцієнти, які залежать від природи речовини і значення яких наведено в довідковій літературі [7].

Тоді можемо записати:

$$\Delta H_T = \Delta H_{298}^0 + \Delta a \cdot (T - 298) + \frac{\Delta b}{2} \cdot (T^2 - 298^2) + \frac{\Delta c}{3} \cdot (T^3 - 298^3) - \Delta c' \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298} \right). \quad (2.11)$$

При цьому обов'язково потрібно мати на увазі, що визначений або розрахований тепловий ефект реакції переважно виражається в кДж на 1 моль початкового реагенту або продукту реакції, а в статтях теплового балансу кількість теплоти наводиться в кДж/год або кДж. Тому необхідно виконати перерахунок теплоти за формулою:

$$Q = \frac{\Delta H_T \cdot G \cdot x_A}{M}, \quad (2.12)$$

де G – маса реагенту, кг або кг/год;

M – мольна маса реагенту;

x_A – ступінь перетворення.

Теплота, що підводиться в апарат ззовні (наприклад з димовими газами, паром тощо) розраховується за втратою теплоти теплоносієм:

$$Q_{\Pi} = G_T \cdot \bar{c}_T \cdot (T_T^{\text{поч}} - T_T^{\text{кінц}}); \quad (2.13)$$

$$Q_{\Pi} = G_T \cdot r, \quad (2.14)$$

де G_T – маса теплоносія;

\bar{c}_T – середня теплоємність теплоносія;

$T_T^{\text{поч}}$, $T_T^{\text{кінц}}$ – початкова і кінцева температури теплоносія;

r – теплота випаровування.

Теплоту, що підводиться в апарат ззовні можливо також розрахувати за формулою теплопередачі через гриючу стінку:

$$Q_{\Pi} = K_T \cdot F \cdot (T_{\text{гар}} - T_{\text{хол}}) \cdot \tau, \quad (2.15)$$

де K_T – коефіцієнт теплопередачі;

F – поверхня теплопередачі;

$T_{\text{гар}}$ – середня температура теплоагента (димових газів, пари тощо);

$T_{\text{хол}}$ – середня температура речовин, які нагріваються;

τ – час нагрівання.

Аналогічно за формулою теплопередачі можна розрахувати відведення теплоти від реакційної маси Q'_{Π} .

Теплові втрати у навколишнє середовище приймають на підставі практичних даних або визначають як різницю з рівняння (2.14).

Результати балансів дають змогу розрахувати коефіцієнти витрати сировини та енергетичних ресурсів, склад та якість одержаних продуктів, вихід продуктів, селективність, матеріальні та енергетичні втрати, ступінь перетворення сировини і ступінь використання енергії.

Запитання для самоконтролю

1. Які методи використовують під час створення нового хіміко-технологічного процесу?
2. Що таке модель і моделювання процесу?
3. Сутність математичного моделювання та його зв'язок з іншими видами моделювання хіміко-технологічних процесів.
4. Якими параметрами характеризують технологічні потоки?
5. Якими параметрами характеризують елементи ХТС?
6. На які типи поділяють ХТС за характером зміни найважливіших параметрів системи в часі?
7. Сутність моделей ХТС.
8. Назвіть підвиди описової моделі ХТС. У чому суть кожної із них?
9. Які підвиди графічних моделей застосовують для опису ХТС?
10. Яка роль технологічних операторів у розробленні технологічних схем?
11. Що таке технологічний зв'язок?
12. У яких випадках застосовують кожен із видів технологічних зв'язків? Наведіть приклади.
13. Які технологічні концепції застосовують під час створення ХТС?

14. Охарактеризуйте кожну із технологічних концепцій ХТС.

15. На підставі яких законів складають матеріальні та енергетичні баланси ХТС?

3 ХІМІКО-ТЕХНОЛОГІЧНІ ПРОЦЕСИ. ОСНОВНІ ЗАКОНОМІРНОСТІ

3.1 Поняття про хіміко-технологічний процес

У хімічній технології розглядається сукупність фізичних і хімічних явищ, із комплексу яких і складається технологічний процес. Він представляє собою низку таких взаємозалежних елементарних стадій:

- підведення компонентів, що реагують, у зону реакції;
- проведення хімічних реакцій;
- відведення з зони реакції одержаних продуктів.

Підведення компонентів у зону реакції здійснюється молекулярною дифузією або конвекцією. У разі сильного перемішування речовин, що реагують, конвекційний перенос називають також турбулентною дифузією. В дво- та багатофазових системах підведення компонентів може відбуватися абсорбцією (адсорбцією), десорбцією газів, конденсацією пари, плавленням чи сублімацією твердих речовин або розчиненням їх у рідині, випарюванням рідин і таке інше. Міжфазовий перехід – це складний дифузійний процес.

Хімічні реакції – це другий етап хіміко-технологічного процесу. У системі зазвичай відбувається декілька послідовних (а іноді і рівнобіжних) хімічних реакцій, що призводять до утворення основного продукту, а також ряд побічних реакцій між основними вихідними речовинами і домішками, наявність яких у вихідній сировині неминуча. В результаті крім основного утворюються побічні продукти (матеріали, які мають народногосподарське значення) або ж відходи і викиди виробництва, тобто продукти реакцій, що не мають значної цінності і не знаходять достатнього застосування в народному господарстві. Побічні продукти та відходи виробництва можуть утворитися під час перебігу основної реакції поряд із цільовим продуктом, а також унаслідок побічних реакцій між основними вихідними речовинами і домішками. Зазвичай під час аналізу виробничих процесів враховуються не всі реакції, а лише ті з них, що мають визначальний вплив на кількість і якість одержуваних цільових продуктів.

Відведення продуктів із зони реакції може відбуватися так само, як і підведення компонентів, тобто дифузією, конвекцією і переходом речовини з однієї фази (газової, твердої) у іншу. Загальну швидкість технологічного процесу може лімітувати швидкість однієї з трьох складових елементарних стадій, яка відбувається повільніше інших. Якщо найбільш повільно йдуть хімічні реакції і вони лімітують загальну швидкість, то процес відбувається в кінетичній області; у цьому випадку технологи прагнуть підсилити саме ті фактори (концентрація вихідних речовин, температура, застосування каталізаторів та інші), що впливають особливо на швидкість реакції. Якщо загальну швидкість процесу лімітує підведення реагентів у зону реакції або відведення продуктів, то це значить, що процес відбувається в дифузійній області. Швидкість дифузії прагнуть збільшити насамперед перемішуванням (турбулізацією системи), підвищенням температури і концентрацій, переведенням системи з багатофазової в однофазову і т.п. Якщо швидкості всіх елементів, що складають технологічний процес, сумірні (майже однакові), то необхідно впливати вперш за все такими факторами, що прискорюють як дифузію, так і реакції, тобто підвищувати концентрацію вихідних речовин і температуру.

За складністю ХТП поділяють на рівні, які наведено на рис. 3.1.

Знання основних закономірностей хімічної технології істотно полегшує виявлення такого технологічного режиму, що дає змогу проводити процес найбільш ефективно, тобто з великою інтенсивністю, найбільшим виходом продукту, за високої його якості.



Рис. 3.1 – Рівні ХТП

3.2 Класифікація хіміко-технологічних процесів

Всі процеси хімічної технології діляться насамперед на хімічні, що включають хімічну реакцію, і фізичні. Хімічні реакції є найбільш важливим етапом хіміко-технологічних процесів, які за характером реакцій можна розділити на прості, складні-рівнобіжні і складні-послідовні. За типом взаємодії реагентів реакції підрозділяють на окисно-відновні (гомолітичні) і кислотно-основні (гетеролітичні). Хімічні реакції і процеси масопередачі можуть бути оборотними або необоротними, відповідно розрізняють і технологічні процеси в цілому. Необхідно розмежовувати процеси, що відбуваються у кінетичній і дифузійній областях. Цей вид класифікації процесів сильно ускладнюється в гетерогенних системах, особливо в процесі взаємодії компонента газової або рідкої суміші з поверхнею твердого пористого матеріалу. У таких процесах в залежності від етапу, що лімітує, можна спостерігати такі області: зовнішньо-дифузійну, перехідну від зовнішньо- до внутрішньо-дифузійної, внутрішньо-дифузійну (у порах твердого матеріалу), внутрішню, перехідну і кінетичну. Такі області мають найбільше значення для гетерогенно-каталітичних процесів.

Якщо механізм процесу складний, належність його до того або іншого класу визначається цілеспрямованим. У класифікації технологічних процесів велике значення має необхідний для їхньої оптимізації технологічний режим. **Технологічним режимом** називається сукупність основних факторів (параметрів), що впливають на швидкість процесу, вихід і якість продукту. Для більшості хіміко-технологічних процесів основними параметрами режиму є температура, тиск, застосування каталізатора та його активність, концентрації взаємодіючих речовин, спосіб і ступінь перемішування реагентів. Для деяких типів хіміко-технологічних процесів першорядне значення мають інші показники режиму, не характерні для більшості хімічних систем: так, наприклад, електрохімічні процеси характеризуються напругою і щільністю струму, радіаційно-хімічні – застосовуваним рівнем радіації.

Параметри технологічного режиму визначають принципи конструювання відповідних реакторів. Оптимальному значенню параметрів відповідає максимальна продуктивність апаратів і продуктивність праці персоналу, що обслуговує процес. Тому характер і значення параметрів покладені в основу класифікації хіміко-технологічних процесів. Проте всі параметри

технологічного режиму взаємозалежні й обумовлюють один одного. Зміна одного з параметрів викликає різку зміну оптимальних розмірів інших параметрів режиму. Тому чітка класифікація технологічних процесів за всіма без винятку параметрами була б дуже складна і недоцільна. Тому необхідно вибирати параметри, що виявляють вирішальний вплив на процес.

На конструкцію реакторів і швидкість процесів сильно впливають спосіб і ступінь перемішування реагентів, що в свою чергу залежать від агрегатного стану останніх. Саме агрегатний стан речовин визначає засоби їх технологічного перероблення і принципи конструювання апаратів. Тому під час вивчення загальних закономірностей хімічної технології прийнято поділяти процеси і відповідні їм реактори насамперед за агрегатним (фазовим) станом взаємодіючих речовин. За цією ознакою всі системи і відповідні їм технологічні процеси діляться на однорідні (гомогенні) і неоднорідні або гетерогенні.

Гомогенними називаються такі системи, у яких усі речовини, що реагують, перебувають в одній якійсь фазі: газовій (Г), рідкій (Р), твердій (Т). У гомогенних системах реакції відбуваються звичайно швидше, ніж у гетерогенних, механізм усього технологічного процесу простіший і відповідно керування процесом легше. Тому на практиці часто прагнуть до гомогенних процесів: переводять тверді реагуючі речовини, або принаймні одну з них, у рідкий стан плавленням або розчиненням; абсорбують або конденсують гази.

Гетерогенні системи включають дві або більшу кількість фаз. Існують такі двофазові системи: газ – рідина; газ – тверде тіло; рідина – рідина (що не змішуються); рідина – тверде тіло і тверде тіло – тверде тіло. У виробничій практиці переважно зустрічаються системи Г – Р, Г – Т, Р – Т. Нерідко виробничі процеси відбуваються у багатофазових гетерогенних системах, наприклад Г – Р – Т, Г – Т – Т, Р – Т – Т, Г – Р – Т – Т і т.п. Гетерогенні процеси більш поширені в промисловості, ніж гомогенні. При цьому, як правило, гетерогенний етап процесу (масопередача) має дифузійний характер, а хімічна реакція відбувається гомогенно в газовому або рідкому середовищі. Проте в низки виробництв відбуваються гетерогенні реакції на межі Г – Т, Г – Р, Р – Т, що зазвичай і визначає загальну швидкість процесу. Гетерогенні реакції відбуваються, зокрема, в процесах горіння (окиснення) твердих речовин і рідин, розчинення металів і мінералів у кислотах та лугах.

За значеннями параметрів технологічного режиму процеси можна розділити на низько- і високотемпературні, каталітичні і некаталітичні, що відбуваються під вакуумом, за нормального чи високого тиску, із високою чи низькою концентрацією вихідних речовин і таке інше.

За характером перебігу процесу у часі відповідні апарати та здійснювані в них процеси розділяють на періодичні і безупинні. Безперервно діючі реактори називаються проточними, тому що через них постійно протікають потоки реагуючих мас.

За гідродинамічним режимом розрізняють два граничних випадки перемішування реагуючих компонентів із продуктами реакції:

– повне змішування, під час якого турбулізація настільки сильна, що концентрація реагентів у проточному реакторі однакова у всьому об'ємі апарату від точки введення початкової суміші до відведення продукції;

– ідеальне витіснення, під час якого початкова суміш не змішується з продуктами реакції, а проходить ламінарним потоком всією довжиною або висотою апарату. У таких реакторах спостерігається постійний градієнт концентрацій у кожному перетині апарату і плавна зміна концентрацій у напрямку потоку реагентів, тоді як у реакційному об'ємі реактора повного змішання немає градієнту концентрацій. У промислових проточних реакторах ступінь перемішування завжди менша, ніж в апаратах повного змішання, і більше, ніж в апаратах ідеального витіснення. У деяких типах реакторів режим перемішування близький до одного з граничних випадків.

За температурним режимом проточні реактори і процеси, що відбуваються в них, розділяють на ізотермічні, адіабатичні і політермічні (програмно-регульовані).

В ізотермічних реакторах температура постійна в усьому реакційному об'ємі, тому що тепло екзотермічних реакцій рівномірно розподіляється в системі, а теплові витрати на ендотермічні процеси цілком компенсуються підведенням тепла. Ідеально-ізотермічний режим

можливий лише в реакторах повного змішування.

В адіабатичних реакторах немає відведення або підведення теплоти, вся теплота реакції акумулюється потоком реагуючих речовин. Ідеально-адіабатичний режим можливий лише в реакторах ідеального витіснення у разі повної ізоляції від зовнішнього середовища. У таких реакторах температура потоку уздовж осі прямо або зворотно пропорційна ступеню перетворення вихідної речовини в продукт.

В політермічних реакторах теплота лише частково відводиться із зони реакції або компенсується підведенням для ендотермічних процесів відповідно до розрахунку (проекту) апарату. Унаслідок цього температура вздовж (або за висотою) реакційного об'єму змінюється нерівномірно, і температурний режим виражається різноманітними кривими, вид яких відповідає попередньому розрахунку (програмі) і регулюється зміною параметрів технологічного режиму. Промислові реактори мають у більшості політермічний температурний режим, але іноді наближаються до ізотермічного або адіабатичного режиму.

Хімічні перетворення речовин супроводжуються в тій або іншій мірі тепловими процесами. За тепловим ефектом процесів їх поділяють на екзотермічні та ендотермічні. Такий розподіл має особливо важливе значення під час визначення впливу теплового ефекту на рівновагу і швидкість оборотних реакцій. Тепловий ефект реакцій у низки випадків визначає технологічну схему виробництва і конструкцію реактора. У гетерогенних системах розрізняють прямиотечійні, протитечійні і перехресні процеси. Такий вид класифікації необхідний для визначення характеру зміни рушійної сили процесу за висотою (вздовж) реактора.

Отже, навіть спрощена класифікація процесів, що прийнята в хімічній технології, досить складна, оскільки вона відображає усебічний підхід до вивчення різноманітних хіміко-технологічних процесів, які існують у промисловості.

Основні об'єкти, що досліджуються в хімічній технології, – рівновага і швидкість хіміко-технологічних процесів. Закономірності, що управляють рівновагою і швидкістю, сильно розрізняються в гомогенних і гетерогенних системах. Ці показники настільки важливі для хімічної технології, що їх слід розглядати більш ретельно.

3.3 Показники хіміко-технологічних процесів

До головних показників хіміко-технологічного процесу належать ступінь перетворення, вихід продукту, селективність і швидкість реакції.

Ступінь перетворення (x_A) – це частка вихідного реагенту, який вступив у хімічну реакцію. Він визначається відношенням кількості (маси) реагенту (кг, кмоль тощо), що вступив в реакцію, до його початкової кількості (маси):

$$x_A = \frac{G_A^0 - G_A}{G_A^0}, \quad (3.1)$$

де G_A^0 – початкова кількість (маса) реагенту;

G_A – кількість (маса) реагенту, який у хімічну реакцію не вступив.

Для оборотних реакцій використовують такий показник, як **рівноважний ступінь перетворення** x_A^* , який дорівнює відношенню кількості (маси) реагенту, що перетворився у процесі досягнення стану рівноваги, до початкової кількості цього реагенту:

$$x_A^* = \frac{G_A^0 - G_A^*}{G_A^0}, \quad (3.2)$$

де G_A^* – маса реагенту, який не прореагував, в стані рівноваги.

Ступінь перетворення характеризує ефективність здійснення процесу лише з погляду використання вихідної сировини. Але у випадку перебігу паралельних або послідовних реакцій частина реагенту перетворюється в побічні продукти. Тому використовують ще один показник ефективності процесу – **вихід продукту**, який характеризує досконалість виробництва з погляду перетворення сировини в цільовий продукт. Розрізняють три види виходу продукту: повний,

рівноважний і вихід від теоретичного.

Повний вихід продукту (x_L) – це відношення кількості (маси) реально одержаного продукту до максимально можливої (теоретичної) його кількості (маси).

$$x_L = \frac{G_L}{G_L^{\max}}, \quad (3.3)$$

де G_L – маса реально одержаного продукту;

G_L^{\max} – маса продукту, яку можна одержати теоретично.

Теоретична кількість продукту розраховується за стехіометричними рівняннями реакцій.

Рівноважний вихід продукту – відношення маси продукту, який утворився на момент досягнення стану рівноваги G_L^* , до максимально можливої (теоретичної) маси продукту:

$$x_L^* = \frac{G_L^*}{G_L^{\max}}. \quad (3.4)$$

Вихід від рівноважного – відношення маси продукту, що реально утворився, до маси продукту, який може утворитись на момент досягнення стану рівноваги:

$$x_L^m = \frac{G_L}{G_L^*}. \quad (3.5)$$

Якщо продукт утворюється внаслідок взаємодії двох чи більше реагентів, то можна визначити вихід продукту за кожним із реагентів. Переважно цей показник визначають за основним (ціннішим) реагентом. У цьому випадку вихід продукту за конкретним реагентом визначається відношенням маси практично одержаного продукту до його теоретично можливої маси, яку можна одержати із цього реагенту.

Селективність (вибірковість). За допомогою цього показника дається кількісна характеристика використанню реагента для одержання цільового продукту у випадку перебігу паралельних або послідовних реакцій, внаслідок яких частина реагенту витрачається на утворення побічних продуктів.

Розрізняють два види селективності – повну (інтегральну) та миттєву (диференційну).

Повна (інтегральна) селективність – це відношення кількості (маси) вихідного реагенту, який витрачено на цільову реакцію, до загальної кількості реагенту, що прореагував з утворенням цільових та побічних продуктів:

$$s_i = \frac{G_{A \rightarrow L}}{G'_A} = \frac{G_{A \rightarrow L}}{G_{A \rightarrow L} + G_{A \rightarrow M}}, \quad (3.6)$$

де $G_{A \rightarrow L}$ – кількість (маса) реагенту А, що перетворився в цільовий продукт L;

G'_A – кількість (маса) реагенту А, що вступив у всі хімічні перетворення;

$G_{A \rightarrow M}$ – кількість (маса) реагенту А, що перетворився в побічний продукт М.

Миттєва (диференційна) селективність – це відношення швидкості перетворення реагенту в цільовий продукт до сумарної швидкості перетворення цього реагенту:

$$s_{\text{dif}} = \frac{u_{A \rightarrow L}}{u_A} = \frac{u_{A \rightarrow L}}{u_{A \rightarrow L} + u_{A \rightarrow M}}, \quad (3.7)$$

де $u_{A \rightarrow L}$ – швидкість перетворення реагенту А, що перетворився в цільовий продукт L;

u_A – сумарна швидкість перетворення реагенту А;

$u_{A \rightarrow M}$ – швидкість перетворення реагенту А у побічний продукт М.

Швидкість хімічного процесу визначається кількістю реагенту, що вступив у реакцію, або утворився в результаті реакції в одиниці об'єму за одиницю час:

$$u_A = -\frac{1}{V} \cdot \frac{dG_A}{d\tau}; \quad (3.8)$$

$$u_L = \frac{1}{V} \cdot \frac{dG_L}{d\tau} \quad (3.9)$$

Якщо хімічний процес відбувається без зміни об'єму реакційного середовища, то швидкість реакції можна виразити через зміну концентрації реагуючих речовин в часі:

$$u_A = -\frac{\frac{dG_A}{V}}{d\tau} = -\frac{dC_A}{d\tau}; \quad (3.10)$$

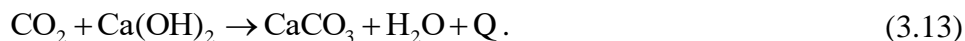
$$u_L = \frac{dC_L}{d\tau}. \quad (3.11)$$

Швидкість хімічного процесу можна також виразити через зміну ступеня перетворення в часі. Оскільки $C_A = C_A^0 \cdot (1 - x_A)$, то:

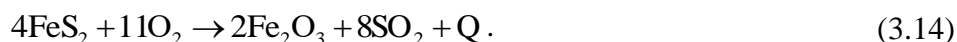
$$u_A = -\frac{dC_A}{d\tau} = \frac{d(C_A^0 \cdot (1 - x_A))}{d\tau} = C_A^0 \cdot \frac{dx_A}{d\tau}. \quad (3.12)$$

3.4 Рівновага хіміко-технологічних процесів

Хімічні процеси поділяються на оборотні та необоротні. Необоротні процеси перебігають лише в одному напрямку. Хімічні реакції, як правило, оборотні в тому відношенні, що в залежності від умов вони можуть перебігати як у прямому, так і в зворотному напрямках. Проте в типових виробничих умовах багато хімічних реакцій практично необоротні. Так, наприклад, реакція очищення газових сумішей від CO_2 промиванням їх вапняним молоком практично необоротна:



Необоротні складні реакції, що являють собою сукупність низки стадій, наприклад, реакція випалювання піриту:



В гетерогенних системах оборотними називають такі процеси, у яких можливий перехід речовини або тепла як з однієї фази в другу, так і зворотно.

Всі оборотні хіміко-технологічні процеси прагнуть до рівноваги, за якої швидкості прямого і зворотного процесів зрівнюються, внаслідок чого співвідношення компонентів у взаємодіючій системі залишається незмінним, поки не зміняться зовнішні умови. У разі ж змінювання температури, тиску або концентрації одного з компонентів рівновага порушується, й в системі самочинно відбуваються дифузійні і хімічні процеси, які приводять до встановлення рівноваги в нових умовах. До хімічної рівноваги застосовується другий закон термодинаміки в його загальному вигляді, тобто однією з умов хімічної рівноваги в ізольованій системі є максимум ентропії S . Подальшого збільшення ентропії, обов'язкового для всіх самочинних процесів, у стані рівноваги не відбувається, тобто $dS = 0$.

Кількісно стан хімічної рівноваги характеризує константа рівноваги, що є відношенням добутку рівноважних концентрацій продуктів реакції до добутку концентрацій вихідних речовин у степенях, що відповідають їх стехіометричним коефіцієнтам у рівнянні реакції.

За значенням константи рівноваги хімічної реакції і складом вихідної реакційної суміші можна визначити склад суміші після реакції та ступінь перетворення вихідних речовин.

Згідно із законом діючих мас швидкість хімічної реакції пропорційна добутку концентрацій реагуючих речовин. Так, для реакції



швидкість прямої і зворотної реакції запишеться так:

$$u_1 = k_1 \cdot C_A^a \cdot C_B^b; \quad (3.16)$$

$$u_2 = k_2 \cdot C_R^r \cdot C_S^s, \quad (3.17)$$

де k_1 і k_2 – константи швидкості прямої і зворотної реакцій;

C_A, C_B, C_R, C_S – концентрації реагуючих компонентів.

Константа рівноваги K обчислюється як відношення констант швидкості прямої реакції до зворотної в умовах рівноваги, тобто у разі рівності u_1 та u_2 :

$$k_1 \cdot (C_A^*)^a \cdot (C_B^*)^b = k_2 \cdot (C_R^*)^r \cdot (C_S^*)^s ; \quad (3.18)$$

$$K = \frac{k_1}{k_2} = \frac{(C_R^*)^r \cdot (C_S^*)^s}{(C_A^*)^a \cdot (C_B^*)^b} \quad (3.19)$$

де $C_A^*, C_B^*, C_R^*, C_S^*$ – рівноважні концентрації реагуючих компонентів.

Рівняння слухне тільки для реакції в умовах рівноваги.

Позначення і розмірність константи рівноваги залежить від того, в яких одиницях виражається концентрація реагуючих речовин:

K_C – якщо концентрації реагуючих речовин виражені в моль/дм³

$$K_C = \frac{C_R^r \cdot C_S^s}{C_A^a \cdot C_B^b} \quad (3.20)$$

K_p – якщо концентрації реагуючих речовин виражені в парціальних тисках

$$K_p = \frac{P_R^r \cdot P_S^s}{P_A^a \cdot P_B^b} \quad (3.21)$$

K_n – якщо концентрації реагуючих речовин виражені кількістю молей

$$K_n = \frac{n_R^r \cdot n_S^s}{n_A^a \cdot n_B^b} \quad (3.22)$$

K_N – якщо концентрації реагуючих речовин виражені в мольних, а у випадку газів – об'ємних частках

$$K_N = \frac{N_R^r \cdot N_S^s}{N_A^a \cdot N_B^b} \quad (3.23)$$

Константи рівноваги зв'язані між собою:

$$K_p = K_C \cdot (R \cdot T)^{\Delta n} = K_n \cdot \left(\frac{R \cdot T}{V}\right)^{\Delta n} = K_N \cdot P^{\Delta n} \quad (3.24)$$

Найбільше практичне використання для розрахунків реакцій між газами має константа рівноваги K_p . Розраховуючи рівноважні стани в рідкій фазі, користуються константами K_C або K_n .

За певної температури константа рівноваги для кожної реакції є величиною сталою. Отже, за її значенням можна розрахувати кількість речовин, що реагують, у момент рівноваги, а звідси – рівноважний ступінь перетворення, який є максимальних для цих умов.

Залежність константи рівноваги від температури за сталого тиску визначають за рівнянням ізобари Вант-Гоффа

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = -\frac{Q}{RT} \quad (3.25)$$

У випадку ендотермічних реакцій ($Q < 0$) похідна завжди набуває позитивних значень, а отже, підвищення T зумовлює збільшення значення K_p (рис. 3.2, крива 1). Для екзотермічних реакцій до збільшення константи рівноваги приведе зниження температури (рис. 3.2, крива 2).

Вплив тиску на значення константи рівноваги визначають за другим рівнянням Вант-Гоффа:

$$\frac{d \ln K_N}{dP} = -\frac{\Delta V}{RT}, \quad (3.26)$$

де ΔV – зміна мольного об'єму реакційної суміші.

Для реакцій, які відбуваються зі збільшенням газового об'єму ($\Delta V > 0$), похідна є величиною від'ємною і зі збільшенням тиску зменшуватиметься значення K_N (рис. 3.3, крива 2).

Для реакцій, які відбуваються зі зменшенням газового об'єму константа рівноваги зростає з підвищенням тиску (рис. 3.3, крива 1).

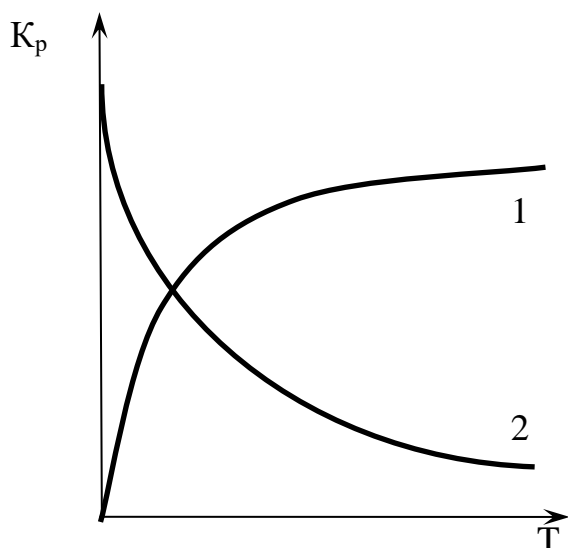


Рис. 3.2 – Залежність K_p від температури для ендотермічної (1) та екзотермічної (2) реакцій

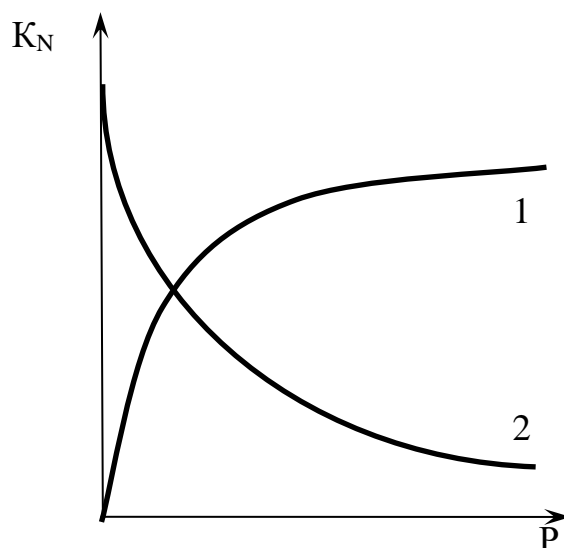


Рис. 3.3 – Залежність K_N від тиску для реакцій, які відбуваються зі зменшенням (1) і збільшенням (2) газового об'єму

Якісно вплив основних параметрів технологічного режиму на рівновагу в системах визначається принципом Ле-Шательє: якщо система виведена зі стану рівноваги дією зовнішнього чинника, то в ній, відбуваються процеси, спрямовані на послаблення дії цього чинника.

Принцип Ле Шательє використовують для того, щоб принципово визначити способи зміщення рівноваги ХТП у бік одержання цільових продуктів, тобто для конкретного технологічного процесу зміну тих параметрів технологічного режиму, що дадуть можливість покращити технологічні показники процесу: ступінь перетворення сировини, селективність процесу, вихід продукту.

На стан рівноваги впливають температура, тиск та концентрації реагуючих речовин.

Температура. Синтез аміаку відбувається за реакцією:

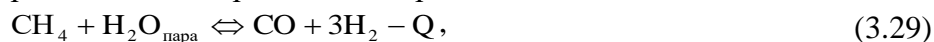


Пряма реакція є екзотермічною. У стані рівноваги швидкості прямої та зворотної реакції однакові, відповідно кількість теплоти, яка виділиться, дорівнює кількості теплоти, що поглинеться. Отже для стану рівноваги правильним є такий запис реакції:



Якщо збільшити температуру, тобто, підвести енергію у формі теплоти, то система послаблюватиме зовнішній вплив, поглинаючи частину теплоти. При цьому відбуватиметься ендотермічна реакція, яка є зворотною. Відповідно рівновага зміститься у бік вихідних речовин та їх ступінь перетворення зменшиться. Тому для усунення рівноваги у бік цільового продукту необхідно теплоту відводити.

У системі, в якій пряма реакція є ендотермічною, наприклад,

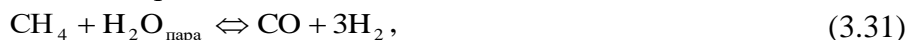


для зміщення рівноваги в бік цільових продуктів потрібно підвищувати температуру, тобто підводити теплоту.

Вплив **тиску** оцінюють за наявності газоподібних компонентів. За стехіометричним рівнянням реакції визначають кількість молей газоподібних речовин до і після реакції (об'єм системи).

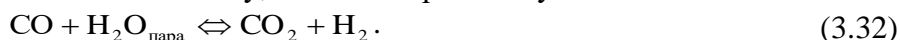


Реакція синтезу аміаку відбувається із зменшенням газового об'єму. Якщо збільшити тиск, то система прагнуче його знизити, що можливо лише зменшуючи кількість молей. Отже, для зміщення рівноваги у бік аміаку необхідно підвищувати тиск. Якщо в системі внаслідок реакції збільшується кількість молів газоподібних речовин:



то зміщення рівноваги праворуч досягають зменшенням тиску.

Якщо реакція відбувається за сталого об'єму, то тиск на рівновагу не впливає.



Концентрації реагентів. Введення будь-якої із речовин у систему, що знаходиться в рівновазі, змістить цю рівновагу. Якщо вводити вихідний реагент – праворуч, продукт – ліворуч.

Наприклад, в процесі парової конверсії метану (3.31) вводять надлишок пари.

Інший спосіб зміщення рівноваги зміною концентрацій в бік продукту є його виведення із реакційного середовища (наприклад під час окиснення SO_2 до SO_3).

Каталізатор на стан рівноваги не впливає, оскільки однаково пришвидшує пряму та зворотну реакції. У його присутності рівноважний стан встановлюється швидше.

У реальних виробничих процесах, обґрунтовуючи значення параметрів технологічного режиму, беруть до уваги також технологічні та економічні показники процесів (зокрема, продуктивність, ступінь перетворення, вихід продукту, витратні коефіцієнти за сировиною та енергією тощо). Тому часто рекомендацій, які випливають із принципу Ле-Шательє, не дотримуються або їх застосовують тільки для певних умов здійснення технологічного процесу. Наприклад, для зміщення рівноваги екзотермічної реакції



відповідно о принципу Ле-Шательє, її необхідно здійснювати за якомога нижчих температур. Але із задовільною для промисловості швидкістю і відповідно продуктивністю ця реакція відбувається тільки на ванадієвому каталізаторі, температура запалення якого 420°C . А вже тоді для зміщення рівноваги праворуч із реакційного середовища теплоту відводять, але так, щоб значення температури не було нижчим за 420°C .

Цю саму реакцію, яка відбувається зі зменшенням газового об'єму, відповідно до принципу Ле-Шательє, необхідно здійснювати за підвищеного тиску. З економічного погляду реакцію проводять за атмосферного тиску, оскільки окиснення здійснюють повітрям, то значна частина енергії витрачається на стиснення азоту.

Інший процес – конверсію карбону(II) оксиду водяною парою за реакцією (3.32) здійснюють за підвищеного тиску, хоча він на стан рівноваги не впливає. Підвищенням тиску досягають пришвидшення процесу на початкових його стадіях, бо в гомогенних реакціях, збільшення тиску в системі спричиняє зростання концентрацій речовин, що реагують. Окрім того, застосування підвищеного тиску дає змогу зменшити об'єм реакційної апаратури.

Запитання для самоконтролю

1. Укажіть послідовність стадій ХТП.
2. Проаналізуйте перебіг системи процесів на різних рівнях ХТП.
3. Для яких рівнів ХТП складають балансові матеріально-теплові рівняння?
4. На якому рівні аналізу ХТП здійснюють вибір структури елементів хімічного реактора та їх взаємне розташування?
5. Наведіть класифікацію ХТП.
6. Пов'яжіть класифікацію ХТП із їх рівневою структурою.
7. Дайте визначення основним показникам ХТП.
8. Чим визначається положення рівноваги в ХТП?
9. Сформулюйте принцип Ле-Шательє та вкажіть головні чинники, які впливають на зміщення положення рівноваги.
10. Поясніть, як впливає каталізатор на положення рівноваги.

11. Наведіть приклади промислових ХТП, в яких висновків та рекомендацій, що впливають із принципу Ле-Шательє, не дотримуються; поясніть чому.

4 ГОМОГЕННІ ХТП ТА РЕАКТОРИ ДЛЯ ЇХ ЗДІЙСНЕННЯ

4.1 Характеристика гомогенних хімічних процесів

Гомогенні процеси, тобто ті, що відбуваються в однорідному середовищі (рідкофазові або газофазові суміші, які не мають поверхонь розділу, що відмежують частини систем одну від іншої), порівняно рідко зустрічаються в промисловості. Чисто гомогенну систему одержати важко. Будь-яка речовина містить сліди різних домішок, що перебувають в іншій фазі. Наприклад, 1 мл дистильованої води має від 20000 до 30000 частинок пилу.

Для багатьох промислових процесів (окиснення, горіння та ін.) повітря вважається гомогенним середовищем, а для процесу окиснення аміаку на платиновому катализаторі те ж повітря через наявність в ньому пилюнок, крапельок вологи і т. п. є гетерогенним середовищем. Початкова сировина, що використовується в промисловості, завжди має домішки. При цьому природні домішки часто впливають на хід процесу як катализатори і інгібітори. Тому лише умовно можливо прийняти за гомогенні ті виробничі процеси, які відбуваються в газовій або рідкій фазі. Межа між гомогенними і гетерогенними системами проходить колоїдами і тонкими аерозолями, які називають мікрогетерогенними системами. І хоч не можна знайти різкого розмежування між гетерогенними і колоїдними, з однієї сторони, між колоїдними і істинними розчинами з іншої, все ж умовно це розділення можна провести за величиною частинок дисперсної фази. Так, грубодисперсні системи (суспензії, емульсії), які можна віднести до гетерогенних, мають частинки діаметром більше 0,1 мкм; у колоїдних систем розмір частинок коливається від 1 до 0,2 мкм. Істинні розчини (молекулярно- і монодисперсні системи), до яких належать розчини солей, кислот, гідроксидів і т.п., містять частинки менше 1 мкм.

Зменшення розмірів колоїдних частинок до молекул наближає мікрогетерогенні колоїдні розчини з максимально розвиненою поверхнею до істинних, тобто їх можна вважати гомогенною системою, тоді як суспензії (наприклад, глина, збаламучена у воді, вапняне молоко) і емульсії (наприклад, найдрібніші краплі масла у воді) відносяться вже до гетерогенних систем. В гомогенних системах реакції, як правило, проходять набагато швидше, ніж в гетерогенних. Навіть за ретельного перемішування двох рідин, що не змішуються, кількість зіткнень молекул взаємодіючих речовин незрівнянно менше, ніж в гомогенних системах. Тому багато промислових процесів включають як етап гомогенний хімічний процес (реакцію) в газовій або рідкій фазі. За останні роки створені нові технологічні процеси з високоефективними гомогенними катализаторами, які дають змогу значно прискорити хімічні реакції.

Для гомогенізації системи у промисловості часто використовують поглинання газів або конденсацію пари, розчинення або плавлення твердих матеріалів і одержують рідке середовище, в якому швидко перебігають реакції.

Гомогенні процеси в газовій фазі широко використовують в технології органічних речовин та горінні газоподібного (пароподібного) палива. Для здійснення цих процесів органічна речовина випаровується і потім її пара обробляється газоподібним компонентом: хлором, сульфур(IV) оксидом, киснем (повітрям), нітроген оксидами і т.п. Хлорування вуглеводнів або їх похідних здійснюється для одержання органічних розчинників, отрухохімікатів і різноманітних продуктів органічного синтезу. Сульфохлорування, тобто одночасна дія сульфур(IV) оксиду і хлору на граничні вуглеводні, використовується для виробництва миючих засобів. Гомогенно (в рідкій або паровій фазі) здійснюються і процеси нітрування. Під час парофазового нітрування вихідні реагенти можна змішувати в будь-яких співвідношеннях і процес ведеться за високих температур (400...420 °С). При цьому зростає швидкість реакції, більш повно використовується нітратна кислота або нітроген оксиди і різко знижується вихід полінітросполук. В газовій фазі одержують нітроген(II) оксид в умовах низькотемпературної (близько 10000 °С) плазми або в полум'ї електричної дуги:



Друга стадія виробництва нітратної кислоти – окиснення NO до NO₂ теж відбувається в газовій фазі за сумарним рівнянням реакції:



Гомогенні процеси в рідкій фазі характеризуються більшою інтенсивністю, ніж у газовій. З більшого числа процесів, що виконуються в рідкій фазі, можна віднести до гомогенних процеси нейтралізації водного розчину кислоти водним розчином лугу в технології мінеральних солей в початковий період їх взаємодії до утворення твердої солі. Наприклад, одержання амоній сульфату в процесі взаємодії амонійної води і сульфатної кислоти. За таким же принципом перебігають і деякі обмінні реакції в розчинах ($\text{KCl} + \text{NaNO}_3 \leftrightarrow \text{NaCl} + \text{KNO}_3$), утворення складних ефірів, процеси гідролізу етилсульфатної кислоти, ізопропілсульфату, хлорпентанів та ін. В рідкій фазі проводиться лужне плавлення бензолсульфокислоти з утворенням фенолу, виробництво етиленгліколю, простих і змішаних ефірів зі спиртів, одержання адипінової кислоти. Такі ефіри целюлози, як етилцелюлоза і триацетатцелюлоза, одержують на деяких заводах за гомогенним методом. В рідкій фазі здійснюється сульфатнокислотна гідратація етилену, одержання вінілстеарату, калій персульфату ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$), полімеризація вінілацетату.

4.2 Основні закономірності гомогенних процесів

Розглянемо закономірності хімічної технології стосовно до гомогенних процесів, тобто вплив концентрацій реагуючих речовин, температури, тиску і перемішування на швидкість процесів в газовій і рідкій системах. Гомогенні процеси, як правило, перебігають в кінетичній області, тобто загальна швидкість процесу визначається швидкістю хімічної реакції, тому закономірності, встановлені для реакцій, стосуються і процесів, що проходять в газовому або рідкому середовищі.

З погляду кінетики хімічні реакції можна класифікувати за молекулярністю, тобто за числом молекул, що одночасно беруть участь в елементарному акті хімічного перетворення, і за порядком реакції. Порядок реакції рівний сумі показників ступенів за концентрацій реагуючих речовин в кінетичному рівнянні реакції. Частіше за все порядок реакції не співпадає з її молекулярністю, оскільки сумарне стехіометричне рівняння, як правило, не може показати дійсний механізм реакції, яка зазвичай перебігає через ряд послідовних стадій. За молекулярністю реакції поділяються на моно-, бі- та тримолекулярні (рис. 4.1).

Зіткнення трьох молекул буває дуже рідко, особливо в газовій фазі. Кожному з перерахованих вище типів реакцій відповідає своє кінетичне рівняння, яке зв'язує концентрації реагентів з часом.

Згідно з законом діючих мас за сталої температури швидкість хімічних реакцій пропорційна до концентрації речовин, що реагують, - і для хімічної реакції



матиме такий вигляд:

$$u_{\text{A}} = -\frac{dC_{\text{A}}}{d\tau} = k_{\text{A}} \cdot C_{\text{A}}^a \cdot C_{\text{B}}^b; \quad (4.4)$$

$$u_{\text{B}} = -\frac{dC_{\text{B}}}{d\tau} = k_{\text{B}} \cdot C_{\text{A}}^a \cdot C_{\text{B}}^b; \quad (4.5)$$

$$u_{\text{R}} = \frac{dC_{\text{R}}}{d\tau} = k_{\text{R}} \cdot C_{\text{R}}^r \cdot C_{\text{S}}^s; \quad (4.6)$$

$$u_{\text{S}} = \frac{dC_{\text{S}}}{d\tau} = k_{\text{S}} \cdot C_{\text{R}}^r \cdot C_{\text{S}}^s. \quad (4.7)$$

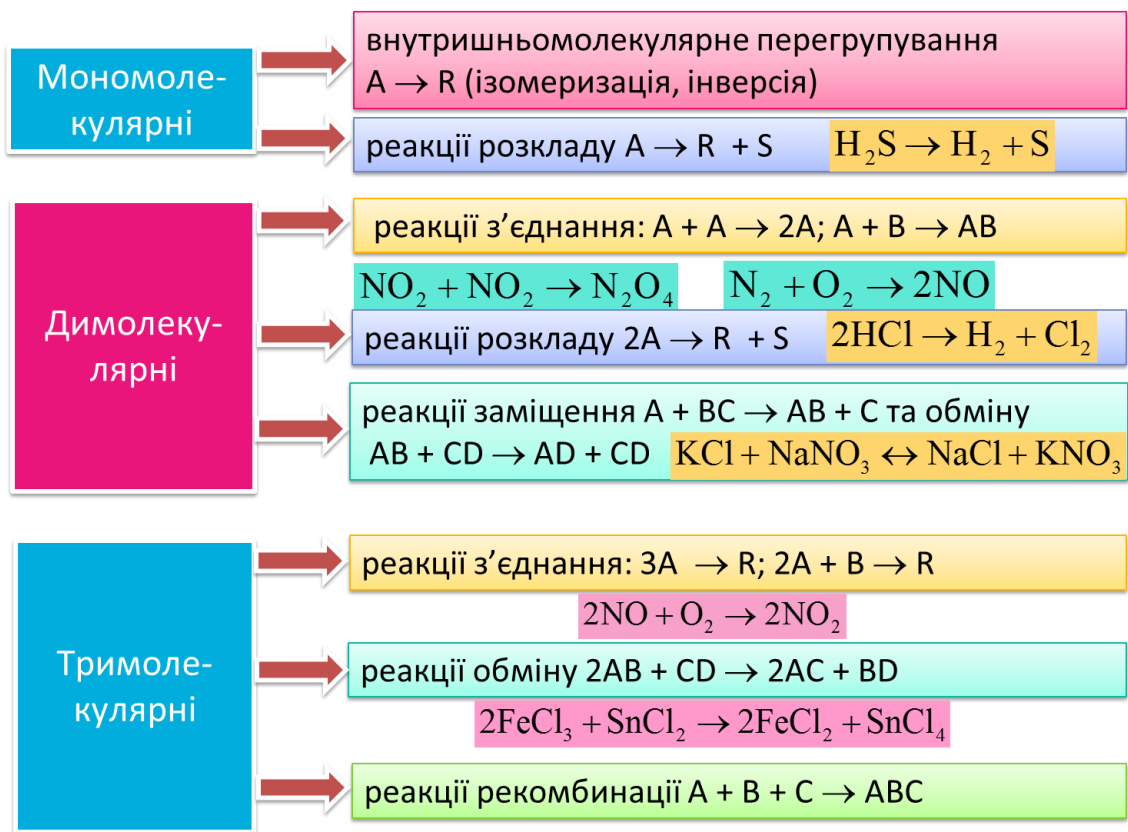


Рис. 4.1 – Молекулярність реакцій

У цих формулах концентрації речовин записують у показниках степенів, що відповідають стехіометричним коефіцієнтам у рівнянні реакції. Для реальних процесів показники степенів здебільшого відрізняються від коефіцієнтів та їх визначають експериментально. Тому введено поняття – порядок реакції. Порядок реакції – це сума показників степенів біля концентрацій реагуючих речовин у кінетичному рівнянні реакції. Отже, кінетичні рівняння матимуть вигляд:

$$u_A = -\frac{dC_A}{d\tau} = k_A \cdot C_A^{a'} \cdot C_B^{b'}; \quad (4.8)$$

$$u_B = -\frac{dC_B}{d\tau} = k_B \cdot C_A^{a'} \cdot C_B^{b'}; \quad (4.9)$$

$$u_R = \frac{dC_R}{d\tau} = k_R \cdot C_R^{r'} \cdot C_S^{s'}; \quad (4.10)$$

$$u_S = \frac{dC_S}{d\tau} = k_S \cdot C_R^{r'} \cdot C_S^{s'}. \quad (4.11)$$

Сума $(a' + b')$ – це порядок прямої реакції, а сума $(r' + s')$ – порядок зворотної реакції. Розрізняють реакції нульового, першого, другого, третього та дробового порядку

У реакціях нульового порядку швидкість реакції не залежить від концентрації і дорівнює константі швидкості.

$$u = -\frac{dC_A}{d\tau} = k \cdot C_A^0 = k. \quad (4.12)$$

Швидкість реакції першого порядку:

$$u = -\frac{dC_A}{d\tau} = k \cdot (C_{A_0} - C_{A_x}); \quad (4.13)$$

$$k = \frac{1}{\tau} \ln \frac{C_{A_0}}{(C_{A_0} - C_{A_x})}; \quad (4.14)$$

$$u = \frac{dx}{dt} = k \cdot (1 - x_A); \quad (4.15)$$

$$k = \frac{1}{\tau} \ln \frac{1}{1 - x_A}, \quad (4.16)$$

де C_{A0} – початкова концентрація речовини А, кмоль/м³;

C_{Ax} – зменшення концентрації речовини А за час реакції τ , кмоль/м³.

Швидкість реакції другого порядку:

$$u = -\frac{dC_A}{d\tau} = k \cdot (C_{A0} - C_{Ax}) \cdot (C_{B0} - C_{Bx}); \quad (4.17)$$

$$k = \frac{1}{\tau(C_{A0} - C_{B0})} \ln \frac{C_{A0}(C_{B0} - C_{Bx})}{C_{B0}(C_{A0} - C_{Ax})}, \quad (4.18)$$

де C_{B0} – початкова концентрація речовини В, кмоль/м³;

C_{Bx} – зменшення концентрації речовини В за час реакції τ , кмоль/м³.

Якщо вихідні речовин реагують в еквімолекулярних кількостях ($C_{A0} = C_{B0}$):

$$u = \frac{dC_x}{d\tau} = k \cdot (C_{A0} - C_{Ax})^2; \quad (4.19)$$

$$u = \frac{dx_A}{d\tau} = k \cdot (1 - x_A)^2; \quad (4.20)$$

$$k = \frac{1}{\tau} \cdot \frac{1}{1 - x_A}. \quad (4.21)$$

За типом реакцій другого порядку відбувається взаємодія простих молекул в газовому середовищі:



За типом реакцій другого порядку перебігають реакції окиснення формальдегіду гідроген пероксидом, взаємодія бромів з жирними кислотами, перетворення ароматичних амінів в діазосполуки, одержання та омилення складних ефірів в розчинах та ін.

Швидкість реакції третього порядку, якщо вихідні речовин реагують в еквімолекулярних кількостях:

$$u = \frac{dx_A}{d\tau} = k \cdot (1 - x_A)^3; \quad (4.23)$$

Внаслідок низької швидкості реакції третього порядку зазвичай не мають практичного значення.

Швидкість газофазних некаталітичних процесів залежить від температури, концентрації речовин і тиску:

$$u_A = f(T, P, C). \quad (4.24)$$

Швидкість рідкофазних некаталітичних процесів залежить лише від температури та концентрації речовин:

$$u_A = f(T, C). \quad (4.25)$$

Вплив температури. Для простої необоротної реакції $A \rightarrow R \pm Q$, незалежно від її теплового ефекту, підвищення температури призводить до збільшення швидкості процесу (рис. 4.2) і ступеня перетворення (рис.4.3).

У випадку перебігу оборотного екзотермічного процесу $A \rightleftharpoons R + Q$ з підвищенням температури зменшується значення константи рівноваги, тобто понижується рівноважний вихід продукту. Зі збільшенням температури швидкість процесу спочатку зростає, досягаючи максимального значення. Потім у міру наближення до рівноважного стану вона зменшується, оскільки починає переважати швидкість зворотної реакції (рис. 4.4.a). Значення температури, яке відповідає точці екстремуму, є оптимальною температурою. Лінію, яка проходить через ці екстемуми за різних ступенів перетворення, називають лінією оптимальних температур (рис.

4.4.6).

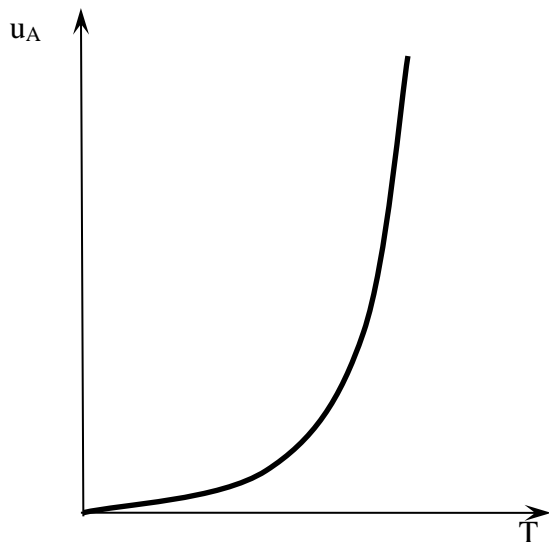


Рис. 4.2 – Залежність швидкості реакції від температури для простої необоротної реакції

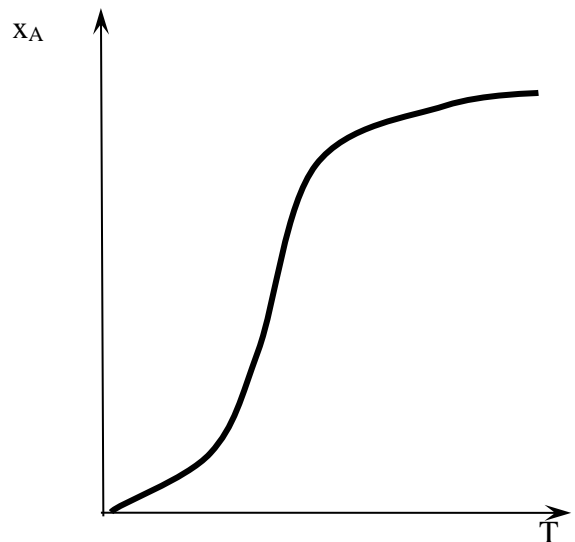


Рис. 4.3 – Залежність ступеня перетворення від температури для простої необоротної реакції

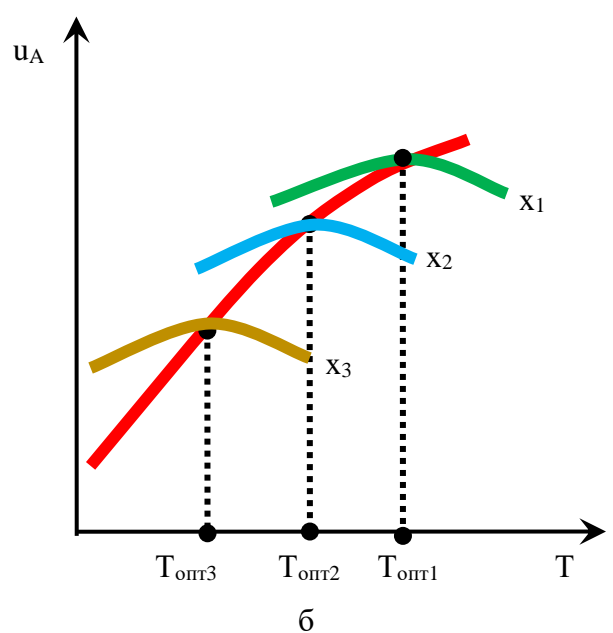
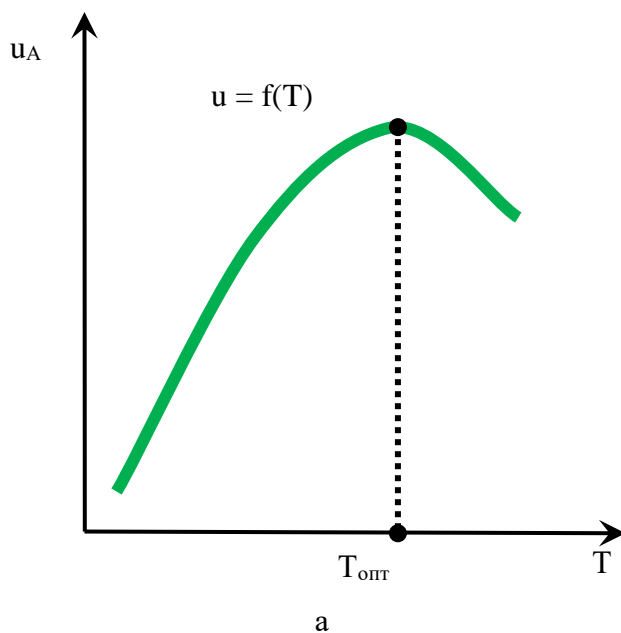


Рис. 4.4 – Залежність швидкості простої оборотної екзотермічної реакції від температури ($X_1 < X_2 < X_3$)

Залежність ступеня перетворення від температури в оборотній екзотермічній реакції також має екстремальний вигляд (рис. 4.5.а). На початкових стадіях процесу ступінь перетворення закономірно зростає, бо швидкість прямої реакції збільшується. Але за деякої температури T_i починає зростати швидкість зворотної реакції. Унаслідок цього частина одержаного продукту перетворюється на вихідну речовину – приріст ступеня перетворення при цьому зменшується. Подальший перебіг процесу призводить до ще більшого підвищення температури і відповідно пришвидшення зворотної реакції – система наближається до стану рівноваги, який характеризується рівноважною кривою $x^* = f(\tau)$. Якщо процес продовжується, то температура набуває значень, за яких рівновага зміщується ліворуч, а ступінь перетворення зменшується. Крива АВ, яка проходить через максимуми (рис. 4.5.б), відображає залежність ступеня перетворення від температури – її називають лінією оптимальних температур (ЛОТ). Вона показує, що для оборотної екзотермічної реакції існує не чітко визначена оптимальна

температура, а певна температурна послідовність, яка забезпечує максимальну швидкість процесу.

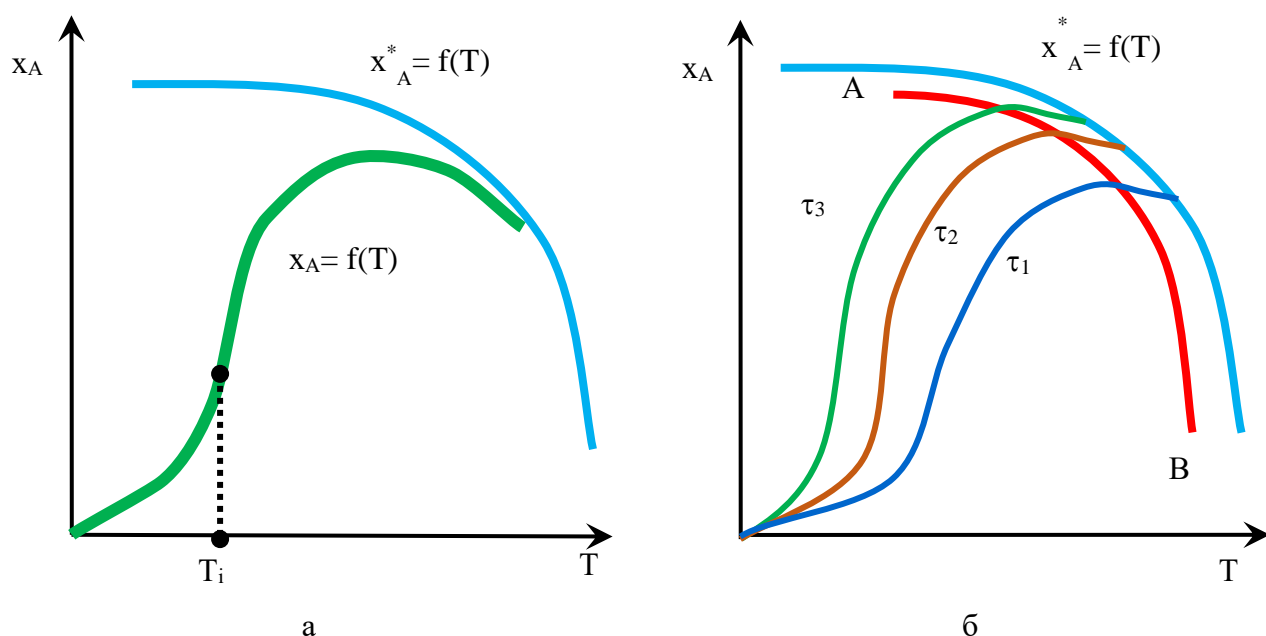


Рис. 4.5 – Залежність ступеня перетворення від температури для простої оборотної екзотермічної реакції ($\tau_1 < \tau_2 < \tau_3$)

Для простої оборотної ендотермічної реакції $A \rightleftharpoons R - Q$ вплив температури на ступінь перетворення є однозначним як за кінетикою, так і за термодинамікою процесу. З підвищенням температури збільшується швидкість реакції, а також рівноважний (x_A) і фактичний (x_ϕ) ступені перетворення (рис. 4.6, 4.7).

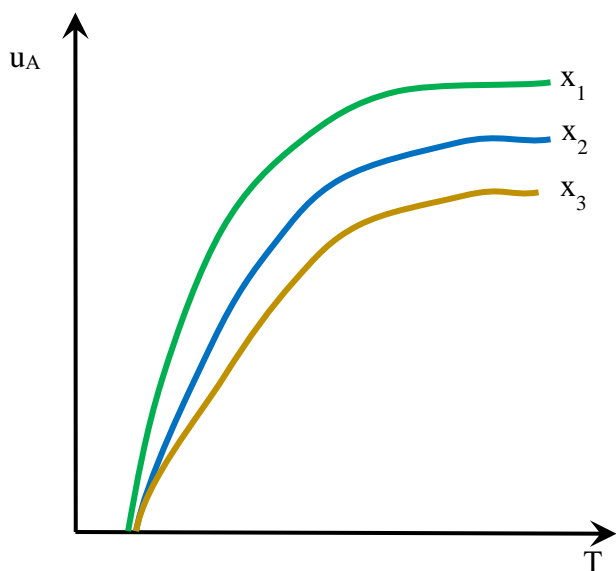


Рис. 4.6 – Залежність швидкості простої оборотної ендотермічної реакції від температури ($x_1 < x_2 < x_3$)

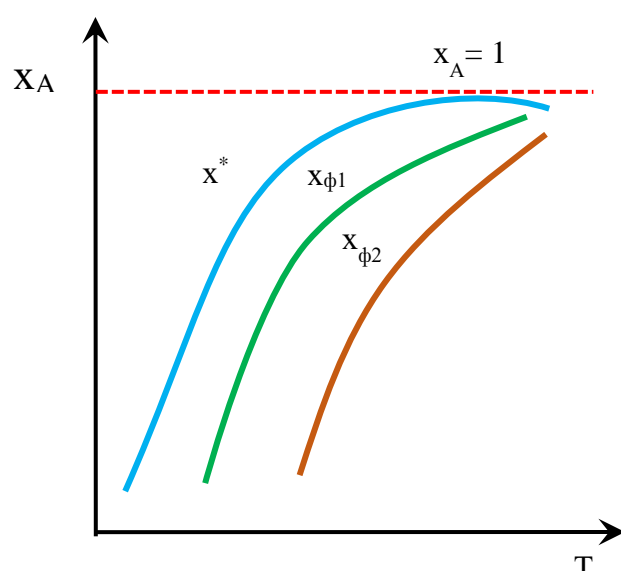


Рис. 4.7 – Залежність ступеня перетворення від температури для простої оборотної ендотермічної реакції ($\tau_1 < \tau_2 < \tau_3$)

Деколи, особливо в технології органічних речовин, з підвищенням температури відбуваються побічні реакції з більшими температурними коефіцієнтами, ніж в основній. Вихід продукту за цих умов може дуже знижуватися, ще не наближаючись до стану рівноваги. Така

залежність спостерігається під час синтезу метанолу, вищих спиртів та ін.

Отже, температура є потужним чинником, але ним не завжди можна користуватись для покращення показників хіміко-технологічних процесів. Так, деколи підвищення температури обмежується:

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

Отже, вибір температури – складне завдання. Оптимальні температури процесів залежать від природи реагентів та їх концентрацій, необхідного ступеня перетворення вихідних речовин, тиску, поверхні контакту фаз, що реагують, інтенсивності їх перемішування, а також активності каталізатора.

Вплив концентрації реагентів. Концентрація реагентів істотно впливає на швидкість реакцій усіх типів, крім нульового.

Для простої необоротної реакції $A \rightarrow R$ зміна концентрації вихідних реагентів і продуктів реакції характеризуються кривими, наведеними на рис. 4.8.

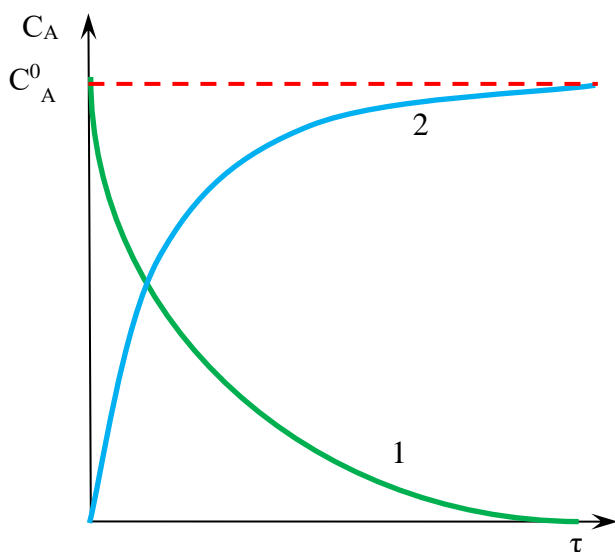


Рис. 4.8 – Зміна концентрації реагенту А (1) і продукту R (2) для простої мономолекулярної необоротної реакції

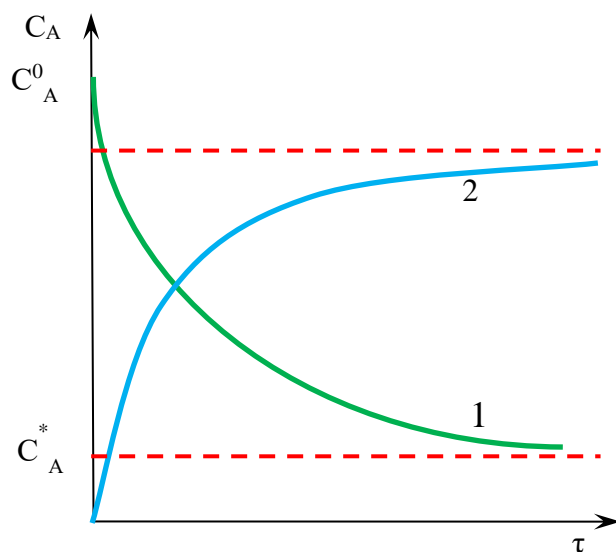


Рис. 4.9 – Зміна концентрації реагенту А (1) і продукту R (2) для простої мономолекулярної оборотної реакції

Концентрація реагенту А зменшується в часі від початкового значення практично до нуля, а концентрація продукту зростає від нуля до досягнення майже повного перетворення реагенту в продукт. Вплив концентрації є тим більшим, чим вищий порядок реакції. Тому концентруванням сировини можна значно збільшити швидкість реакції.

У випадку мономолекулярної оборотної реакції $A \leftrightarrow R$ концентрація вихідного реагенту зменшується до рівноважної (за даних умов), а концентрація продукту зростає і досягає рівноважного значення, якому відповідає рівноважний ступінь перетворення (рис. 4.9).

Для підвищення концентрацій реагентів в гомогенних системах застосовуються такі методи:

- а) для газів: виділення із газової суміші в більш концентрованому вигляді, стиснення або зрідження та розчинення газів для проведення реакції в розчині;
- б) для рідин: випаровування, виморожування, що дає змогу одержати розчин більш насичений реагентами, або додаткове введення реагентів в розчин (особливо у разі циркуляції

слабких розчинів).

Вплив тиску. Тиск впливає на збільшення швидкості як прямої, так і зворотної реакції пропорційно числу реагуючих молекул. Отже, тиск впливає понад збільшення концентрацій реагентів, що практично відноситься до реакцій, які перебігають в газовому середовищі, особливо із зменшенням об'єму. Тиск зсуває рівновагу реакції, якщо вона перебігає зі зміною об'єму (за принципом Ле-Шательє), і прискорює реакції із-за збільшення густини і, отже, концентрації реагуючих речовин. Якщо не лімітує рівновага, то вплив тиску залежить від порядку реакції:

$$u = \beta \cdot P^n, \quad (4.26)$$

де β – коефіцієнт, що залежить від константи швидкості реакції і концентрацій реагуючих речовин;

P – безрозмірний тиск, тобто відношення фактичного тиску до нормального (0,1 МПа);

n – порядок реакції.

Отже, чим вище порядок реакції і чим чистіше початкова газова суміш, тим доцільніше підвищувати тиск. Крім того, застосування тиску дає змогу зменшити діаметр трубопроводів, розміри апаратів, але при цьому збільшується товщина їх стінок. На швидкість реакцій в розчинах тиск впливає дуже мало, але із збільшенням тиску швидко зростає в'язкість рідин, що може привести до переходу реакції з кінетичної в дифузійну область. За тім, як впливає тиск на рідкофазові гомогенні реакції, їх можна розбити на три групи:

- 1) мономолекулярні реакції розкладання, що сповільнюються тиском;
- 2) нормальні бімолекулярні реакції, що прискорюються тиском;
- 3) повільні бімолекулярні реакції, що значно прискорюються тиском.

Перемішування прискорює процеси, що відбуваються в дифузійній області, внаслідок заміни повільної молекулярної дифузії швидким конвективним перенесенням реагентів в зону реакції. Особливо ефективно перемішування рідких гомогенних систем, в яких молекулярна дифузія відбувається повільніше, ніж в газових. Наприклад, для миттєвих реакцій в розчинах (реакція електростатичної взаємодії і нейтралізації зарядів за типом $H^+ + OH^- \rightarrow H_2O$) швидкість процесу визначається підведенням реагентів і, отже, перемішування таких розчинів збільшує константу швидкості та загальну швидкість процесу.

Перемішування впливає на швидкість процесів, що перебігають в кінетичній області, в залежності від типу процесу. Для більшості газових реакцій перемішування не впливає на швидкість, оскільки кожна молекула газу за звичайних умов і без перемішування витримує близько 10^{10} зіткнень за секунду. У проточних же реакторах швидкість реакції за інших рівних умов знижується зі збільшенням ступеня перемішування внаслідок зниження середньої рушійної сили процесу аж до досягнення повного змішання реагентів з продуктами реакції.

4.3 Реактори для гомогенних процесів

Для проведення гомогенних процесів застосовуються всі основні типи реакторів. Конструкція таких апаратів простіша, ніж реакторів для гетерогенних процесів, в зв'язку з легкістю перемішування. Всі реальні реактори займають проміжне положення між апаратами ідеального витіснення і повного змішання. Рушійна сила процесу в реальних реакторах менше, ніж в апаратах ідеального витіснення. Отже, в реакторах для гомогенних процесів перемішування необхідно посилювати тільки до переходу процесу з дифузійної області в кінетичну, подальше ж посилення перемішування знижує швидкість процесу. У деяких випадках буває необхідно посилення перемішування і в кінетичній області, наприклад, для усунення місцевих перегрівів реакційної суміші, для посилення теплопередачі між реакційною сумішшю і теплообмінними поверхнями і т.п. Конструкції реакторів залежать від характеру середовища (газ, рідина), параметрів процесу і властивостей речовин, що беруть участь в реакціях.

Фактично у всіх реакторах в більшій або меншій мірі йде перемішування, що знижує рушійну силу процесу і відповідно загальну його швидкість. Найбільш істотно впливає на

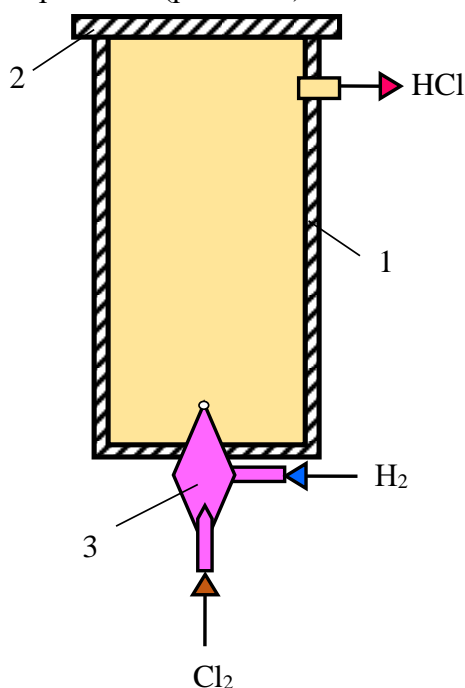
швидкість процесу перемішування вздовж або за висотою апарату, а перемішування в напрямі, перпендикулярному потоку, впливає менше. Якщо перемішування сильно зменшує рушійну силу процесу, а для кількісного розрахунку його немає необхідних даних, апарати розраховують за формулами, що характеризують повне змішання. Швидкість реакції в рідкій фазі, віднесена до одиниці об'єму, в тисячі разів більше, ніж в газовій, а коефіцієнти молекулярної дифузії в тисячі разів менше. Тому процеси в рідкій фазі частіше проходять в дифузійній області, і саме для інтенсифікації рідко фазових процесів перемішування має вирішальне значення. Крім того, воно забезпечує також одержання однорідних фізичних сумішей і інтенсифікацію теплообміну.

Для газових гомогенних процесів застосовують переважно камерні і трубчасті реактори (табл. 4.1). Для змішування газу застосовуються порівняно прості пристрої: сопло, ежектор, відцентровий лабіринтовий і каскадний змішувач та ін.

Таблиця 6.1 – Типи деяких гомогенних газових процесів і реакторів

Схеми основних реакцій для одержання цільового продукту	Реактор	
$\text{CH}_4 + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	–	камерного типу
$\text{H}_2 + \text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{HCl}$	–	камерного типу
$\text{C}_2\text{H}_6 + \text{O}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \dots$	–	камерного типу
$\text{CH}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2 + \text{H}_2$	трубчастого типу	камерного типу
$\text{C}_n\text{H}_{2n+2} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4$	трубчастого типу	камерного типу
$\text{CH}_4 \rightarrow \text{C} + 2\text{H}_2$	трубчастого типу	камерного типу
$\text{RH} + \text{SO}_2 + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{R} - \text{SO}_2\text{Cl} + \text{HCl}$	трубчастого типу	камерного типу
$\text{C}_3\text{H}_6 + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_2\text{Cl}$	–	камерного типу
$\text{S} + \text{O}_2 \rightarrow \text{SO}_2$	–	камерного типу
$\text{N}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}$	–	камерного типу
$\text{NO} + 0,5\text{O}_2 \rightarrow \text{NO}_2$	–	камерного типу

Камерні реактори – це циліндричні порожнисті апарати, всередині футеровані термостійкою або кислотостійкою керамікою (рис. 4.10).

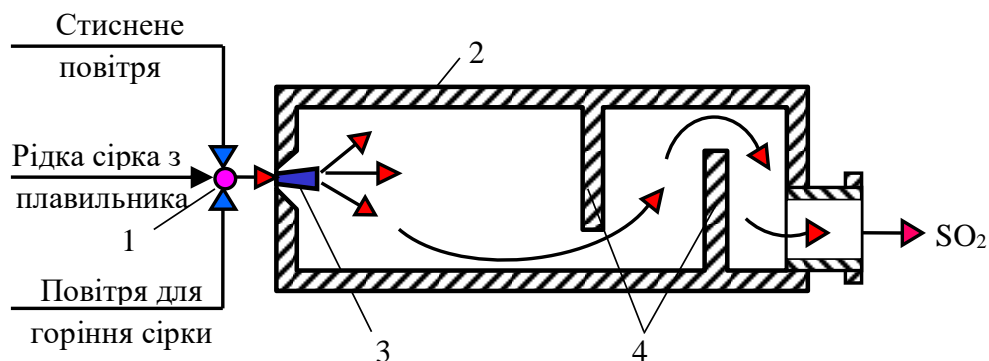


1 – футерований корпус; 2 – кришка реактора; 3 – ежектор.

Рис. 4.10 – Схема камерного реактора з ежекторним змішуванням реагентів

Змішувальні пристрої та пальники у цих реакторах виготовляють із легованих сталей або спеціальних металів (наприклад, для змішування водню та хлору в синтезі HCl ежектор виготовляється з танталу).

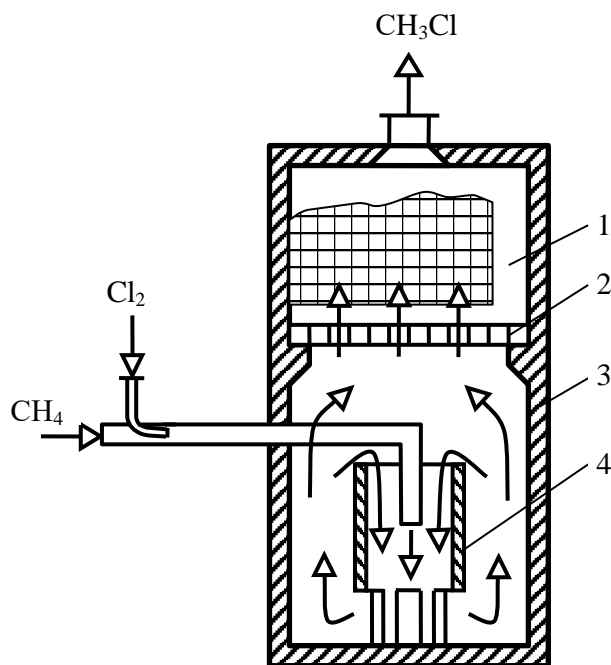
Для інтенсифікації процесів і вирівнювання температурного поля в реакторі часто використовують перегородки, кільцеву насадку, тангенційне подавання газової суміші тощо. Так, для ефективного спалювання сірки її спочатку випаровують, пари сірки змішують з повітрям, а реакцію здійснюють в об'ємі (рис. 4.11) з перегородками, які необхідні для подовження шляху реагентів, тобто для збільшення часу перебування реагентів в апараті.



1 – змішувач; 2 – корпус; 3 – форсунка; 4 – перегородки.

Рис. 4.11 – Схема камерної печі з перегородками

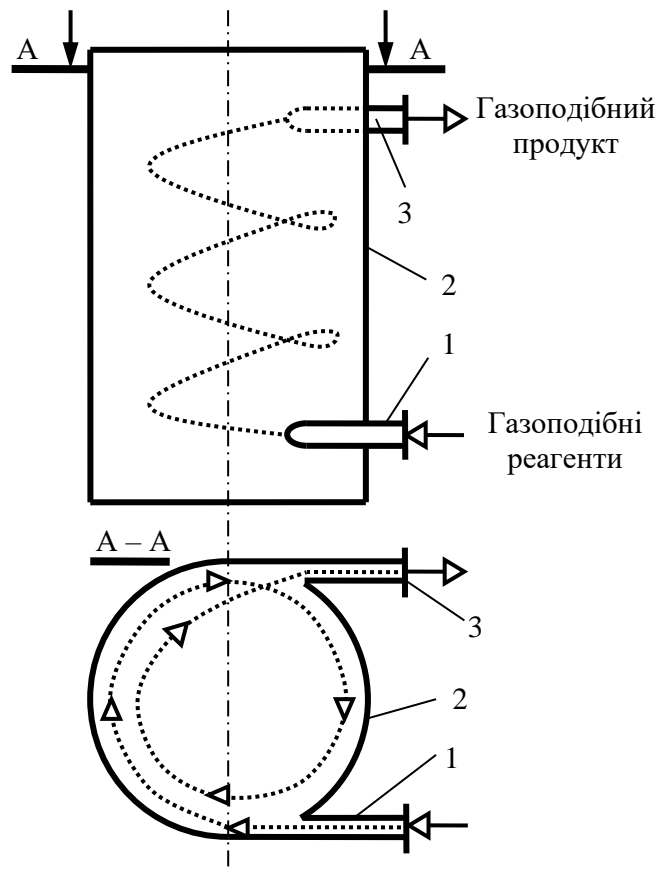
Для хлорування метану використовують реактор, верхня частина якого заповнена насадкою з фарфорових кілець, що забезпечує рівномірний перебіг реакції (рис. 4.12).



1 – насадка; 2 – колосникові ґрати; 3 – корпус; 4 – пристрій для циркуляції газу.

Рис. 4.12 – Схема реактора для хлорування метану

Усе ширше використовують тангенційне подавання суміші газів у порожнисті колонні апарати (рис. 4.13). Наприклад, у виробництві сульфатної кислоти для спалювання сірки використовують більш інтенсивні циклонні печі, реакційний простір яких розділений однією або двома перегородками.



1 – штуцер для подавання реагентів; 2 – корпус; 3 – штуцер для виведення продуктів.
Рис. 4.13 – Колонний порожнистий реактор з тангенційним введенням реагентів

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

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

Трубчасті реактори за конструкційними особливостями поділяють на два типи: "кожухотрубний теплообмінник" і "труба в трубі".

У трубчастому реакторі типу "кожухотрубний теплообмінник" (рис. 4.14) газофазові реагенти подаються трубним, а теплоносій – міжтрубним простором.

Реактори типу "труба в трубі" (рис. 4.15) зазвичай використовують для реакцій, що відбуваються з великим тепловим ефектом. Кількість труб, розміщених послідовно і з'єднаних колінами, може досягати 15 і більше – разом вони утворюють секцію. У реакторах великої потужності встановлюють десятки секцій, які об'єднують колекторами.

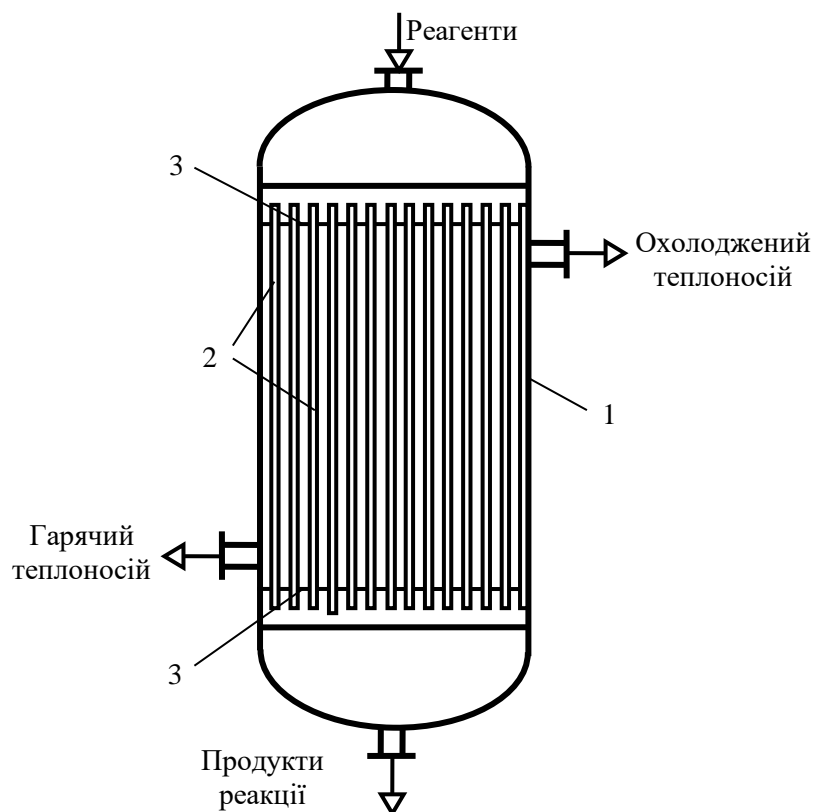
Трубчасті реактори за гідродинамічним режимом наближаються до реакторів ідеального витіснення, за тепловим режимом – переважно політермічні, за рухом потоків – зазвичай прямотечійні.

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

Більшість реакторів із перемішувальними пристроями – це циліндричні порожнисті апарати, перемішування в яких здійснюється механічними мішалками (рис. 4.16) чи пневматично за допомогою струменеві-ежекторного пристрою.

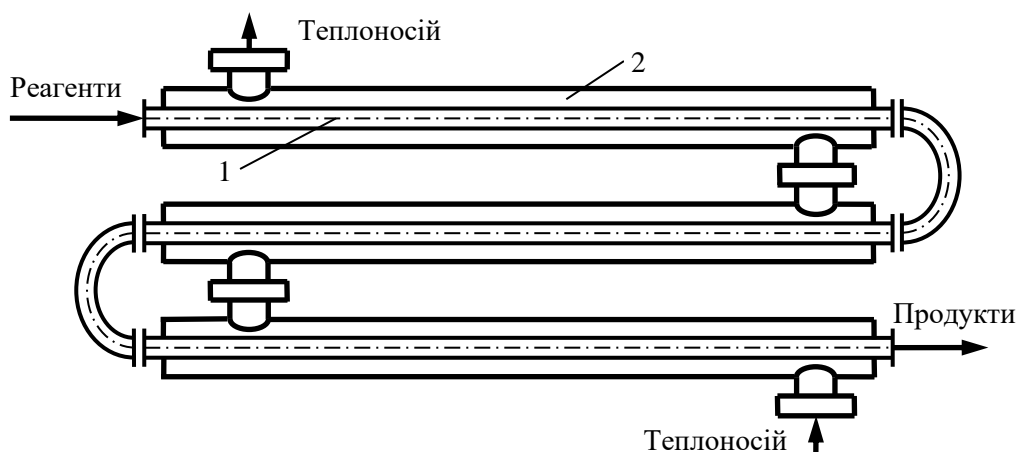
Вид мішалки, яку застосовують для перемішування певного реакційного середовища, залежить від його густини і в'язкості, а також розмірів апарата. До найпоширеніших видів механічних мішалок належать пропелерні, лопатеві, рамні, якірні, турбінні тощо. Значно рідше

застосовують мішалки шнекового типу.



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

Рис. 4.14 – Схема трубчастого реактору типу "кожухотрубний теплообмінник"

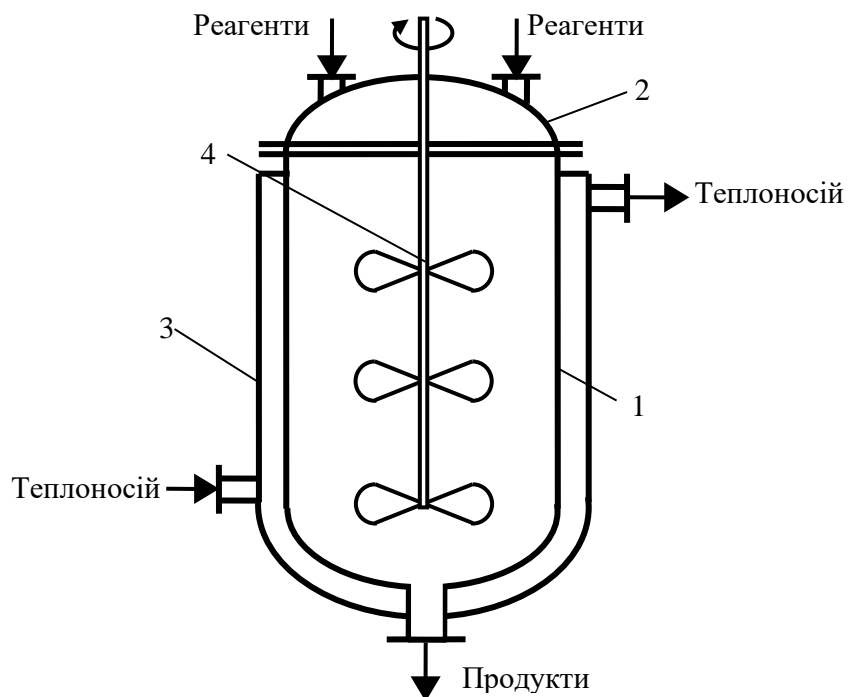


1 – внутрішня реакційна труба; 2 – зовнішня труба – оболонка.

Рис. 4.15 – Схема реактору типу "труба в трубі"

У реакторах з пневматичним перемішуванням воно здійснюється внаслідок барботування через шар рідини повітря або іншого газу (рис. 4.17), що подається через перфорований барботер.

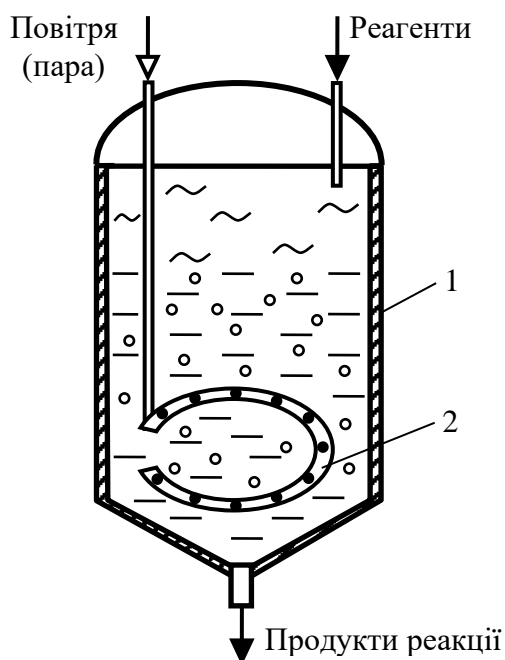
Струменево-ежекторне перемішування здійснюється так: у внутрішню трубку ежектора меншого діаметра (дифузори) подають суміш реагентів, яка, виходячи з нього, створює потужний циркулюючий струмінь (рис. 4.18). Інтенсифікація процесу в цьому випадку досягається як внаслідок інтенсивного перемішування реагентів, так і їх циркуляції в реакційному об'ємі.



1 – корпус; 2 – кришка; 3 – теплообмінна оболонка; 4 – мішалка.

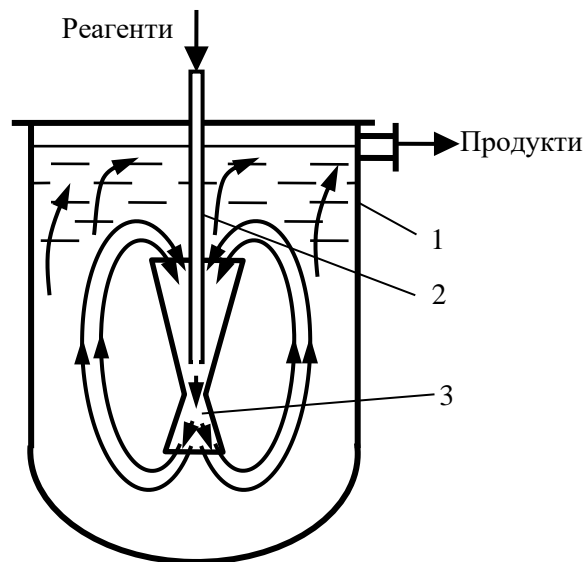
Рис. 4.16 – Схема реактора з механічним перемішуванням

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



1 – корпус; 2 – перфорований барботер.

Рис. 4.17 – Схема реактора з пневматичним перемішуванням

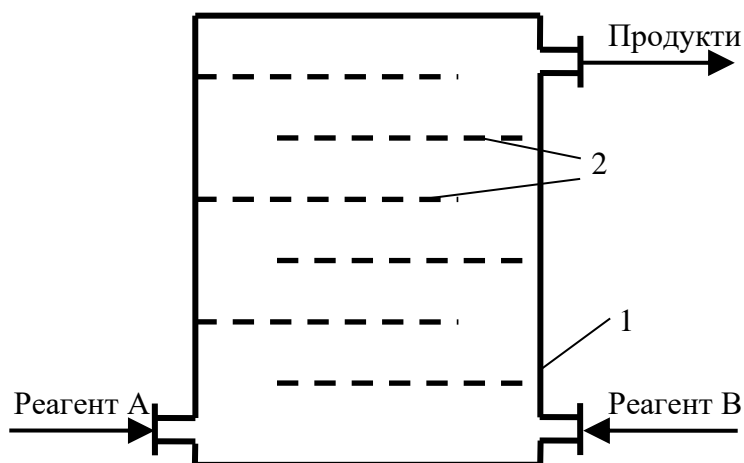


1 – корпус; 2 – центральна труба для введення реагентів; 3 – ежектор.

Рис. 4.18 – Схема реактора із струменеві-ежекторним перемішуванням

З метою збільшення ступеня перетворення і відповідно виходу продукту, використовують багатоступеневі каскади реакторів з перемішувальними пристроями. Вони зазвичай є ізотермічними або політермічними, а рух фаз у них – проточний.

Камерні реактори для рідкофазових процесів – це переважно колонні апарати із вмонтованими теплообмінними елементами, робота яких за гідродинамічним режимом наближається до реакторів ідеального витіснення, тепловий режим – адіабатичний, а рух потоків – проточний. Для перемішування реакційної суміші і вирівнювання температури реакційний простір у таких апаратах деколи розділяють на секції ґратами або перфорованими перегородками. (рис. 4.19).



1 – корпус; 2 – перфоровані перегородки.

Рис. 4.19 – Схема реактора з перфорованими перегородками

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

В табл. 4.2 наведено приклади рідкофазових реакцій та типи реакторів для їх здійснення.

Таблиця 4.2 – Типи деяких гомогенних рідкофазових процесів і реакторів

Схеми основних реакцій для одержання цільового продукту	Реактор		
	трубчастий	камерний	з перемішуванням
$KCl + NaNO_3 \leftrightarrow NaCl + KNO_3$	–	+	+
$CH_2Cl_2 + Cl_2(h\nu) \rightarrow CCl_4 + H_2$	–	+	+
$CH_2 - O - CH_2 + H_2O \rightarrow HO-CO_2 - CH_2OH$	–	+	–
$C_2H_5OSO_2OH + H_2O \rightarrow C_2H_5OH + H_2SO_4$	–	+	–
Рідкофазовий крекінг	–	+	–
Полімеризація вінілацетату	–	+	–
$(NH_4)_2S_2O_8 + 2KHSO_4 \rightarrow K_2S_2O_8 + 2NH_4HSO_4$	–	–	+

Запитання для самоконтролю

1. Яка система називається гомогенною?
2. Наведіть приклади газофазових та рідкофазових гомогенних процесів.
3. Що таке молекулярність реакції? Класифікація реакцій за молекулярністю.
4. Вкажіть чинники, які впливають на швидкість гомогенних ХТП.
5. Як впливає температура на ступінь перетворення реагентів та швидкість гомогенних екзо- та ендотермічних ХТП?

6. Як впливає зміна тиску на ступінь перетворення реагентів та швидкість гомогенних ХТП, що відбуваються зі зміною газового об'єму?

7. Як впливає перемішування на швидкість гомогенних ХТП?

8. Охарактеризувати реактори камерного типу для здійснення газофазових та рідкофазових гомогенних процесів.

9. Охарактеризувати реактори трубчастого типу для здійснення газофазових та рідкофазових гомогенних процесів.

5 ГЕТЕРОГЕННІ НЕКАТАЛІТИЧНІ ХТП ТА РЕАКТОРИ ДЛЯ ЇХ ЗДІЙСНЕННЯ

5.1 Стадії гетерогенного ХТП

Гетерогенні хіміко-технологічні процеси ґрунтуються на реакціях між реагентами, що перебувають в різних фазах. Більшість промислових хіміко-технологічних процесів відносяться до гетерогенних, тому різноманітність їх величезна. Відповідно до прийнятої класифікації некаталітичні гетерогенні процеси ділять за фазовим станом реагентів на процеси в системах, Г – Р, Р – Т, Г – Т. Гетерогенні процеси є значно складнішими, бо ускладнюються перенесенням речовин в об'ємі фаз та через поверхню їх розділу. Саме ця ознака загальна для усіх гетерогенних процесів: хімічної взаємодії передують перенесення реагенту в об'ємі однієї фази до поверхні розділу фаз із подальшою дифузійною в об'ємі іншої фази. Здатність реагенту (або продукту хімічної реакції) проникати з об'єму однієї фази через поверхню розділу в об'єм іншої залежить від агрегатного стану і фізичних параметрів фаз. Що менша густина та в'язкість фази, то інтенсивніше у ній відбуватимуться дифузійні процеси, тобто вона буде рухливішою. Компоненти рухливішої фази дифундують в об'єм іншої, отже, така фаза передає реагент іншій – передавальна фаза. Приймальна фаза – та, в об'єм якої переходить реагент з передавальної фази.

Загалом гетерогенний некаталітичний процес, в якому відбувається реакція, наприклад $A_r + B_r \rightarrow R_r + S_r$ (де A_r – газоподібний реагент як компонент передавальної фази, B_r – твердофазовий реагент як компонент приймальної фази; R_r – газоподібний цільовий продукт; S_r – твердофазовий побічний продукт) охоплює такі послідовні стадії (рис. 5.1):

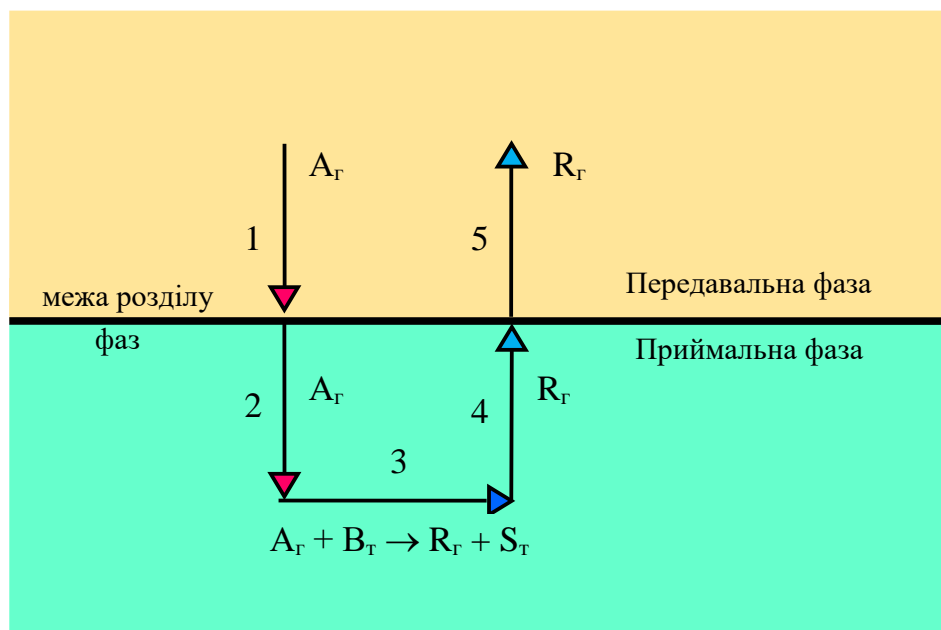


Рис. 5.1 – Схема гетерогенного процесу

1. Дифузія реагенту в об'ємі передавальної фази до поверхні поділу фаз.
2. Дифузія реагенту в об'ємі приймальної фази.

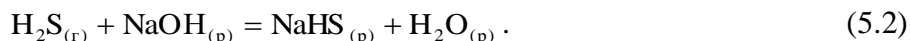
3. Хімічна взаємодія реагентів передавальної та приймальної фаз.
4. Дифузія продукту реакції в об'ємі приймальної до поверхні розділу фаз.
5. Дифузія продукту реакції в об'ємі передавальної фази.

Наведену схему гетерогенного ХТП називають повною, бо вона охоплює всі основні стадії процесу. Такою повною схемою описують, наприклад, горіння вугілля, яке складається з органічної та негорючої мінеральної частин, в середовище повітря. Кисень дифундує до поверхні частинки вугілля, адсорбується її поверхнею, дифундує в об'єм частинки порами та тріщинками до зустрічі з хімічно активним карбоном, унаслідок чого відбувається хімічна реакція:



За реакцією утворюється газоподібний продукт, який унаслідок різниці парціальних тисків усередині твердої частинки та над нею в газовій фазі дифундує через шар мінеральної негорючої частини назовні, а потім – в об'єм повітря.

Але далеко не всі гетерогенні процеси є повними, тобто охоплюють усі 5 стадій. Якщо внаслідок хімічної взаємодії утвориться речовина, що за фазовим станом належить до приймальної фази або розчиняється в ній, то гетерогенний процес складається з 3 або 4 стадій. Зокрема, під час поглинання з повітря сірководню водним розчином натрію гідроксиду відбувається реакція

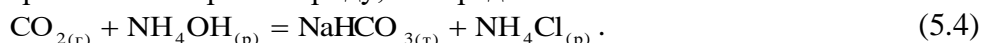


Натрію гідрогенсульфід, що утворився, дуже добре розчинний у воді, тому він дифундує лише в розчині, але у гащову фазу – ні. Отже, такий процес є чотирістадійним.

Якщо в системі Г – Т або Р – Т утворюється твердий продукт, який не дифундує в об'ємі твердої речовини, то гетерогенний процес складається із трьох перших стадій:



Якщо передавальна фаза є монокомпонентною і складається лише з речовини, що реагує, а продукт залишається в об'ємі приймальної фази, то відсутня перша стадія. Прикладом такого процесу є стадія карбонізації амонізованого розсолу у виробництві кальцинованої соди, в якому CO₂ абсорбується водним розчином натрію хлориду, попередньо насиченим аміаком:



Цільовий продукт – натрію гідрогенкарбонат утворюється у вигляді твердої фази, яка залишається в об'ємі розчину.

5.2 Швидкість гетерогенного ХТП

Оскільки гетерогенний ХТП є складним, багатостадійним, то загальна його швидкість залежатиме від швидкостей кожної зі стадій і виражатиметься рівнянням:

$$u = k \cdot F \cdot \Delta C, \quad (5.5)$$

де k – константа швидкості процесу; F – площа поверхні контакту фаз; ΔC – рушійна сила процесу.

За суттю цей вираз є рівнянням масоперенесення. Коефіцієнт швидкості процесу є складною величиною, яка описує дифузійні та кінетичні явища гетерогенного процесу. Величина, обернена до константи швидкості – $1/k$, характеризує опір системи перебігу гетерогенного процесу:

$$\frac{1}{k} = \frac{1}{k_D} + \frac{1}{k_p}, \quad (5.6)$$

де k_D – константа швидкості дифузійних стадій процесу (константа масоперенесення); $1/k_D$ – дифузійний опір процесу; k_p – константа швидкості хімічної реакції; $1/k_p$ – кінетичний опір процесу.

Але дифузія може відбуватись як у передавальній, так і у приймальній фазах, тому в загальному випадку

$$\frac{1}{k_D} = \frac{1}{k_{D1}} + \frac{1}{k_{D2}}, \quad (5.7)$$

де k_{D1} – константа швидкості дифузії у передавальній фазі; k_{D2} – константа швидкості дифузії у приймальній фазі.

Отже, швидкість гетерогенного ХТП описують таким загальним рівнянням:

$$u = \frac{1}{\frac{1}{k_{D1}} + \frac{1}{k_p} + \frac{1}{k_{D2}}} \cdot F \cdot \Delta C. \quad (5.8)$$

У реальних гетерогенних ХТП швидкості окремих стадій, переважно, істотно відрізняються. Результируюча швидкість усього процесу буде визначатись перебігом найповільнішої стадії, яка називається лімітуючою стадією процесу.

Якщо найповільнішими є дифузійні процеси (1, 2, 4 або 5 стадії), то він лімітується дифузійними явищами, процес відбувається у дифузійній області. При цьому, якщо найповільніше відбувається дифузія у передавальній фазі (1 або 5 стадія), то процес відбувається у зовнішньодифузійній області. Якщо найповільнішою є дифузія в об'ємі приймальної фази (2 або 4 стадія), то процес відбувається у внутрішньодифузійній області.

У випадку, коли найповільнішою стадією є хімічна взаємодія (3 стадія), процес відбувається у кінетичній області, бо залежить від кінетичних чинників.

Якщо швидкості усіх стадій є сумірними, то процес відбувається у перехідній (змішаній) дифузійно-кінетичній області. У цьому випадку загальна швидкість процесу дорівнює сумі швидкостей усіх стадій.

Для встановлення кінетичної області перебігу процесу застосовують зміну температури.

Розрізняють області перебігу гетерогенного процесу за впливом температури на інтенсивність кінетичних чи дифузійних явищ (рис. 5.2).

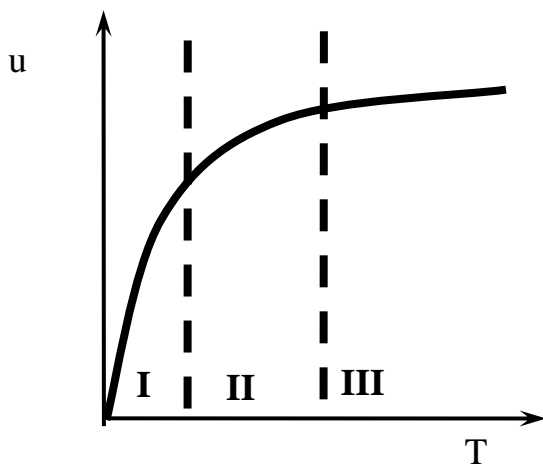


Рис. 5.2 – Залежність швидкості гетерогенного ХТП від температури. Области перебігу процесу: I – кінетична; II – перехідна; III – дифузійна.

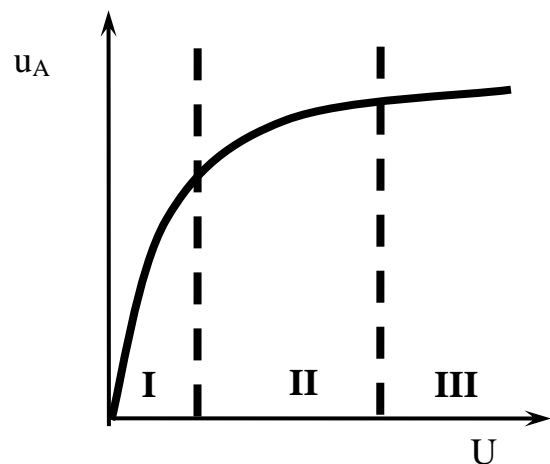


Рис. 5.3 – Залежність швидкості гетерогенного ХТП від лінійної швидкості руху передавальної фази. Области перебігу процесу: I – зовнішньодифузійна; II – перехідна; III – кінетична.

На першій ділянці спостерігається різке зростання швидкості процесу із підвищенням температури: отже, процес лімітується хімічною взаємодією. Збільшення коефіцієнта швидкості реакції внаслідок інтенсифікації дифузії є порівняно незначним.

$$k_p \gg k_D; \frac{1}{k_p} \ll \frac{1}{k_D}. \quad (5.9)$$

Третя ділянка відповідає температурному інтервалу, в якому приріст температури незначно впливає на швидкість процесу. У цій області швидкість процесу залежить лише від

зміни фізичних параметрів середовища, передусім, в'язкості. Зменшення її призводить до збільшення коефіцієнта дифузії компонентів системи. Тому цю область називають дифузійною.

Зміну швидкості руху передавальної фази (швидкості потоку) щодо приймальної фази застосовують для виявлення зовнішньодифузійної області перебігу процесу. У разі збільшення швидкості руху потоку відбувається його турбулізація, внаслідок чого інтенсифікуються дифузійні явища у цій фазі, константа швидкості дифузії у передавальній фазі зростає, а дифузія реагенту у приймальній фазі і швидкість хімічної взаємодії залишаються незмінними. Графічну залежність швидкості гетерогенного ХТП від лінійної швидкості потоку наведено на рис. 5.3.

За впливом розмірів частинок приймальної фази на швидкість процесу визначають наявність внутрішньодифузійної області. Якщо найповільнішою стадією гетерогенного ХТП є дифузія реагенту або продукту через шар приймальної фази (твердої частинки, краплі рідини), то із збільшенням її розмірів процес буде сповільнюватись, бо час, необхідний для проникнення реагенту всередину частинок або для зворотної дифузії продукту, буде зростати (рис. 5.4).

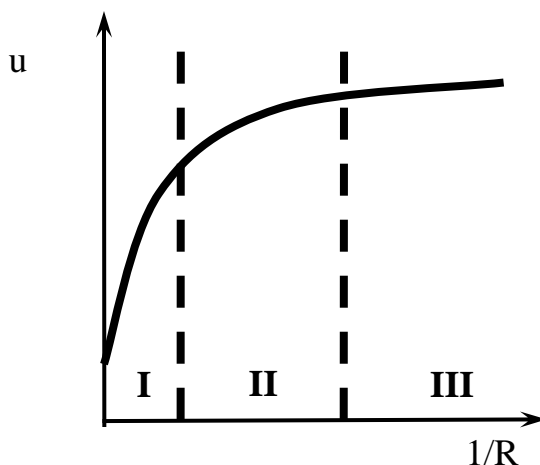


Рис. 5.4 – Залежність швидкості гетерогенного ХТП від розмірів частинок приймальної фази. Области перебігу процесу: I – внутрішньодифузійна; II – перехідна; III – кінетична.

Якщо на цій залежності можна виділити ділянку, де спостерігається істотний приріст швидкості процесу із зменшенням розмірів частинки, то у системі лімітуючою стадією є внутрішня дифузія.

5.3 Загальні принципи інтенсифікації гетерогенних ХТП

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

Якщо процес відбувається у зовнішньодифузійній області, то для його прискорення необхідно збільшувати швидкість руху передавальної фази. Але часом (процес у системі Р-Т у реакторі з мішалкою) швидкість руху рідини має оптимальне значення. Подальше її збільшення понад це значення може призвести до захоплення твердих частинок потоком рідини, які розпочнуть рухатись разом із нею. Відносна швидкість руху частинок щодо рідини може зменшитись до нуля. Відтак товщина приграничної плівки з боку рідкої фази зростає, а разом з нею збільшиться загальний дифузійний опір системи. Отже, збільшення швидкості руху рідини у реакторі не завжди означає збільшення швидкості передавальної фази щодо приймальної. Разом з тим, це дає підставу для вибору типу реактора для здійснення процесу, що лімітується зовнішньою дифузією.

Якщо гетерогенний процес лімітується опором приймальної фази, тобто відбувається у внутрішньодифузійній області, то необхідно зменшувати розміри частинок приймальної фази.

Окрім того, зменшення розмірів частинок за однакової маси конденсованої речовини (рідини чи твердого тіла) призведе до збільшення їх кількості, а отже, і до зростання сумарної площі поверхні контакту фаз у гетерогенній системі. Це дає змогу збільшити коефіцієнт швидкості та площу поверхні у рівнянні 5.8. Отже, подрібнення приймальної фази у будь-якому випадку повинне сприяти збільшенню швидкості процесу.

Проте є певні застереження щодо можливості досягнення мінімальних розмірів частинок:

- подрібнення речовини потребує значних витрат енергії;
- через дуже малі розміри тверді частинки можуть утворювати агрегати, внаслідок чого площа поверхні зменшується;
- дрібнодисперсні частинки легко виносяться з реактора з рухливішою фазою, що призводить до їх втрат;
- дрібнодисперсні тверді частинки можуть створювати дуже великий гідравлічний опір у реакторах, що працюють у режимі ідеального витиснення.

5.4 Система газ – рідина

Процеси, які ґрунтуються на взаємодії газоподібних і рідких реагентів, широко використовуються в хімічній технології. До таких процесів ставляться абсорбція й десорбція газів, випарювання рідин, перегонка рідких сумішей (дистиляція і ректифікація), піроліз рідин з випарюванням продуктів піролізу, асоціація газових молекул з утворенням рідин, полімеризація в газовій фазі з утворенням рідких полімерів і т.п. У хімічних гетерогенних процесах Г–Р реакції перебігають переважно в рідкій фазі, причому реакції попереджує підведення газоподібного реагенту дифузійною його в газі і розчиненням у рідині. Для системи Г–Р найбільш характерні абсорбційні та десорбційні процеси.

Абсорбцією називається поглинання газу (або компонента газової суміші) рідиною з утворенням розчину. Якщо абсорбція супроводжується хімічними реакціями в рідкій фазі, то такі процеси називають хемосорбційними.

Десорбція – процес, зворотний абсорбції, полягає у виділенні з рідини розчиненого в ній газу. В процесі десорбції перехід компонентів з розчину в газ відбувається або внаслідок нагрівання рідини, або в потоці інертного газу або водяної пари.

Рівновага в системі Р–Г характеризується правилом фаз, що вказують необхідні умови існування даної кількості фаз, законом розподілення компонента між фазами й константою рівноваги хімічних реакцій. Для процесів абсорбції й десорбції рівновага між газами і їхніми розчинами виражається законом розподілення у формі закону Генрі:

$$p^* = \psi \cdot C_p^*, \quad (5.10)$$

де p^* – рівноважний, парціальний тиск компонента, що поглинається, у газі;

C_p^* – рівноважна розчинність компонента в рідині;

ψ – постійна Генрі.

Абсорбційну рівновагу можна зрушити в сторону збільшення розчинності газу зниженням температури, у результаті чого зменшується рівноважна пружність газу над розчином і підвищенням концентрації компонента, що поглинається, у газі або підвищенням загального тиску, що рівносильно збільшенню концентрації. Для цього охолоджують газ і рідкий поглинач перед абсорбцією в різноманітних теплообмінниках і відводять теплоту абсорбції за допомогою внутрішніх холодильників, розміщених в абсорбері, або охолоджують зовні абсорбційний апарат. Іноді відведення теплоти проводять без охолодження, використовуючи цю теплоту для випарювання води й концентрування продукту в самому абсорбері. Оскільки десорбція є процесом протилежним абсорбції, то й прийоми зрушення рівноваги протилежні. Витягу газу з рідини сприяє підвищення температури й зниження тиску. Для цього застосовують обігрів десорберів глухою або гострою парою й у деяких випадках здійснюють десорбцію під вакуумом.

Найчастіше загальну швидкість процесів абсорбції й десорбції та розміри реакторів визначають фізичні дифузійні стадії. Для процесів у дифузійній області кінетичні рівняння в

найбільш загальному вигляді записуються так:

$$u = k_r \cdot F \cdot (p - p^*); \quad (5.11)$$

$$u = k_p \cdot F \cdot (C^* - C), \quad (5.12)$$

де p^* – парціальний тиск компонента, рівноважний з рідиною;

p – парціальний тиск компонента, що поглинається;

C – концентрація розчиненого газу в рідині;

C^* – концентрація розчиненого газу в рідині, рівноважна з газом;

k_r , k_p – коефіцієнт масопередачі, виражений відповідно в одиницях парціального тиску або концентрації рідкої фази.

Під час дослідження та описування абсорбційно-десорбційних процесів прийнято ділити гази на добре-, середньо- й важкорозчинні. Ця класифікація враховує швидкість розчинення їх у рідинах і концентрацію насичених розчинів. До добрерозчинних газів ставляться швидко взаємодіючі з рідиною, що утворюють із нею сполуки, швидко дифундуючи усередину рідини від поверхні розділу. Лімітуючим актом абсорбції добре розчинних газів є підведення (дифузія) компонента, що поглинається, у газі до поверхні розділу. В процесі абсорбції середньорозчинних газів швидкості дифузії в газовій і рідкій фазах і хімічних реакціях (для хемосорбції) порівнянні. Швидкість абсорбції важкорозчинних газів визначається швидкістю фізико-хімічної взаємодії з рідиною (гідратація, сольватація) або швидкістю дифузії одержаної сполуки в рідкій фазі. При цьому повільним актом є відведення продукту із зони взаємодії.

Методи інтенсифікації процесів абсорбції й десорбції залежать від того, у якій області йде процес. Якщо абсорбція відбувається в кінетичній області, тобто супроводжується хімічними реакціями, швидкість яких менше швидкостей дифузії, то основними методами інтенсифікації є звичайні прийоми збільшення швидкості хімічних реакцій: підвищення температури, концентрації реагентів, тиску, а також застосування каталізаторів. Для прискорення абсорбційних процесів у дифузійній і перехідній областях застосовують такі методи:

1. максимальне розвинення поверхні контакту фаз;
2. турбулізація та інтенсивне перемішування потоків рідини й газу для збільшення коефіцієнта масопередачі;
3. підвищення температури для зменшення p^* й відповідно збільшення рушійної сили;
4. підвищення початкової концентрації компонента, що поглинається, у газі або збільшення загального тиску.

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

Залежно від конструкції, режиму руху та методів організації контакту фаз розрізняють колонні, пінні та трубчасті реактори.

Колонні реактори поділяються на плівкові (насадкові, трубчасті та пластинчаті), барботажні (з ситоподібними або ковпачковими тарілками) з розпилюванням рідини (порожниста колонна, циклонний скрублер, реактор типу "труба Вентурі" тощо). За режимом руху фаз ці реактори можуть бути протічними, протитічними та із перехресним рухом фаз.

У колонних плівкових реакторах контакт фаз відбувається на поверхні насадки, якою рідина стікає тонкою плівкою. Плівковий реактор – це циліндрична колона, в нижній частині якої розміщена опорна тарілка (колосник). На ній насипом або впорядкованими рядами вкладають насадку, що зрошується рідиною, яка подається зверху через спеціальні зрошувальні пристрої. За гідродинамічним режимом ці реактори наближаються до РІВ; працюють переважно у протічній режимі; за тепловим режимом – адіабатичні.

Насадкові колони дуже широко використовують для абсорбційно-десорбційних процесів, зокрема у виробництві сульфатної, нітратної кислот, переробленні коксового газу, в процесах органічного синтезу тощо.

До плівкових колонних апаратів належать також реактори з листовою насадкою і трубками. У цих реакторах розвиток поверхні контакту фаз здійснюється розподілом рідини

поверхнею пластин або труб, яка тонкою плівкою стікає донизу протитечійно до руху газу. За гідродинамічним режимом ці апарати наближуються до РІВ, за температурним режимом – адіабатичні або (рідше) ізотермічні.

Колонні плівкові листові та трубчасті реактори в промисловості використовуються значно рідше ніж насадкові.

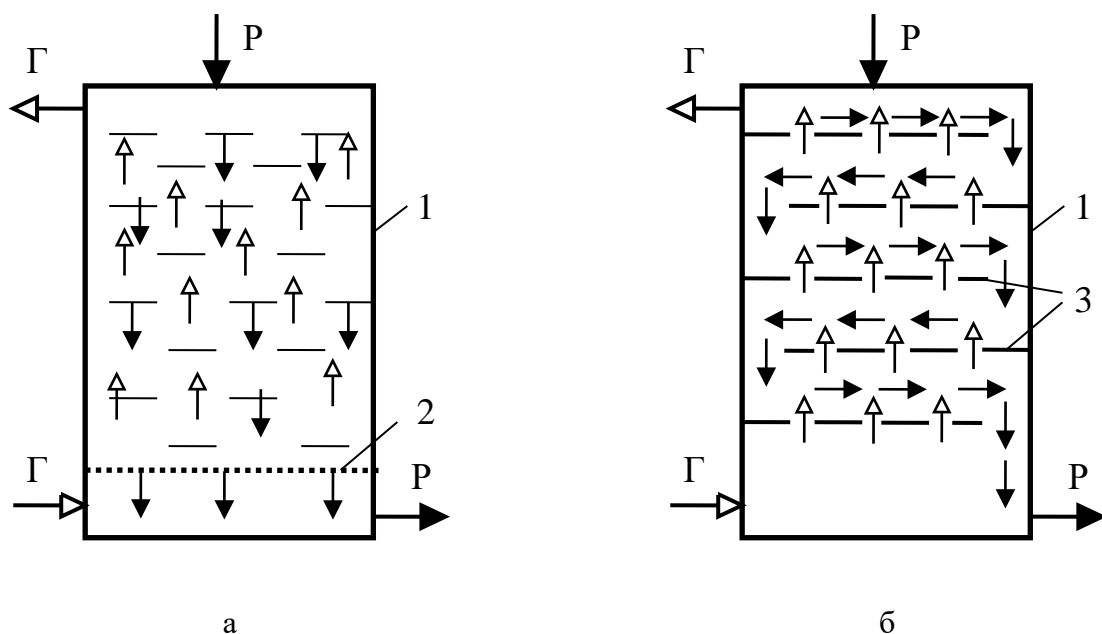
Переваги колонних плівкових апаратів: конструктивно прості, надійні в роботі, легко керовані, мають стійкі режими роботи, невеликі енерговитрати за газом.

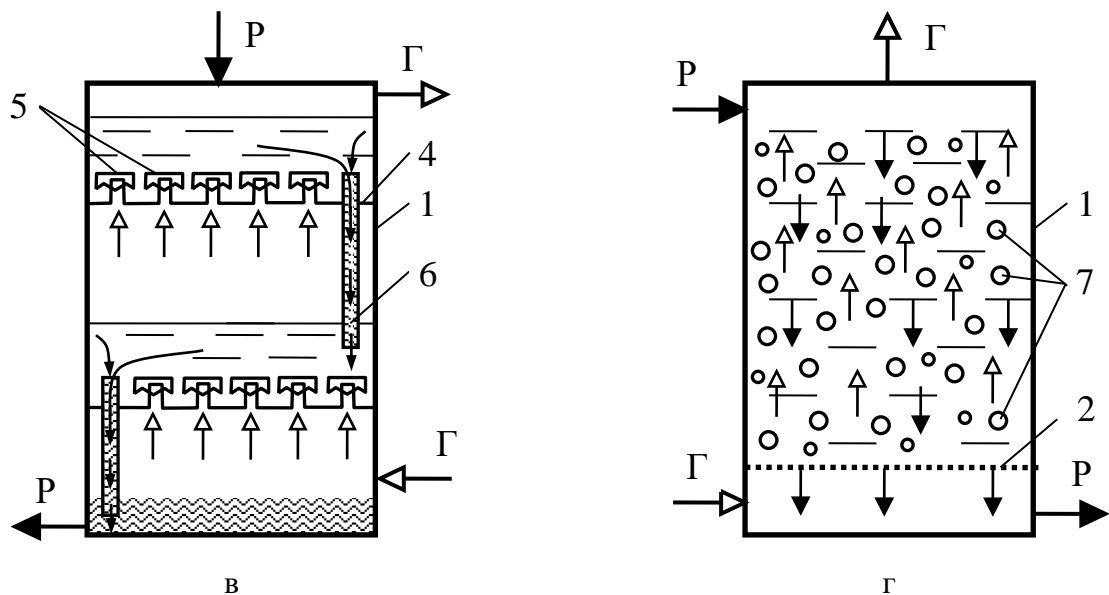
Недоліки колонних плівкових реакторів: порівняно невисока інтенсивність роботи, значна витрата енергії за рідиною, велика витрата металу на їх виготовлення, громіздкість, труднощі з відведенням теплоти.

Принцип роботи барботажних реакторів полягає в барботажі газу через шар рідини та диспергуванні бульбашок у цьому шарі. Поверхня масообміну в барботажних апаратах, де рідина є однорідним середовищем, а газ – дисперсною фазою, еквівалентна сумарній поверхні бульбашок газу. Залежно від способу створення міжфазної поверхні барботажні реактори поділяють на апарати із суцільним барботажним шаром, тарілчастого типу, з плаваючою рухомою насадкою та з механічним перемішуванням рідини.

Реактори із суцільним барботажним шаром (рис. 5.5.а) – це порожнисті циліндричні апарати, у нижній частині яких знаходиться перфорована тарілка (ґрати), яка призначена для розподілу потоку газу на окремі струмені чи бульбашки. На тарілці знаходиться шар рідини, через який барботує газ – при цьому утворюється суцільний барботажний шар. Недоліком таких реакторів є порівняно невисока швидкість руху газу (0,3...0,4 м/с) і наявність повздовжнього перемішування рідини, що зменшує інтенсивність масопередачі.

Значно вищі інтенсивність роботи та селективність процесу мають тарілчасті апарати (рис. 5.5.б, в). За допомогою тарілок досягається збільшення площі контакту газової та рідкої фаз. Залежно від конструкції тарілок і швидкості проходження газу через шар рідини розрізняють три гідродинамічні режими роботи барботажних апаратів: бульбашковий, пінний і струменевий (цівковий). За способом організації відносного руху газу і рідини розрізняють тарілки з перехресним (ковпачкові, ситоподібні, клапанні, з S-подібними елементами і ковпачкові-ситоподібні тарілки), прямотечійним (тарілки струминні, лускуваті, пластинчаті та з відбійними елементами) і протитечійним (провальні тарілки) рухом фаз.





а – із суцільним барботажем шаром; б – тарілчастий із ситоподібними тарілками; в – тарілчастий з ковпачковими тарілками; г – с плаваючою насадкою.

1 – корпус; 2 – ґрати; 3 – ситоподібні тарілки; 4 – тарілка; 5 – ковпачки; 6 – переливний пристрій; 7 – плаваюча насадка.

Рис. 5.5 – Схеми барботажних реакторів

У нижній частині реактора з плаваючою (рухомою) насадкою (рис. 5.5.г) встановлено перфоровану тарілку з розміщеною на ній насадкою, яка внаслідок висхідного руху потоку розчину набуває плавучості. Найефективнішою є кульова насадка з полімерних матеріалів, що легко переходить у завислий стан. Перевагою апаратів цього типу є висока ефективність за помірного гідравлічного опору.

Принцип роботи реакторів з розпилюванням рідкої фази полягає у диспергуванні рідини в потоці газу. У цьому випадку суцільною фазою є газовий потік, а дисперсною – рідина. Поверхня масообміну дорівнює сумарній поверхні крапель, що утворюються внаслідок розбризкування рідини.

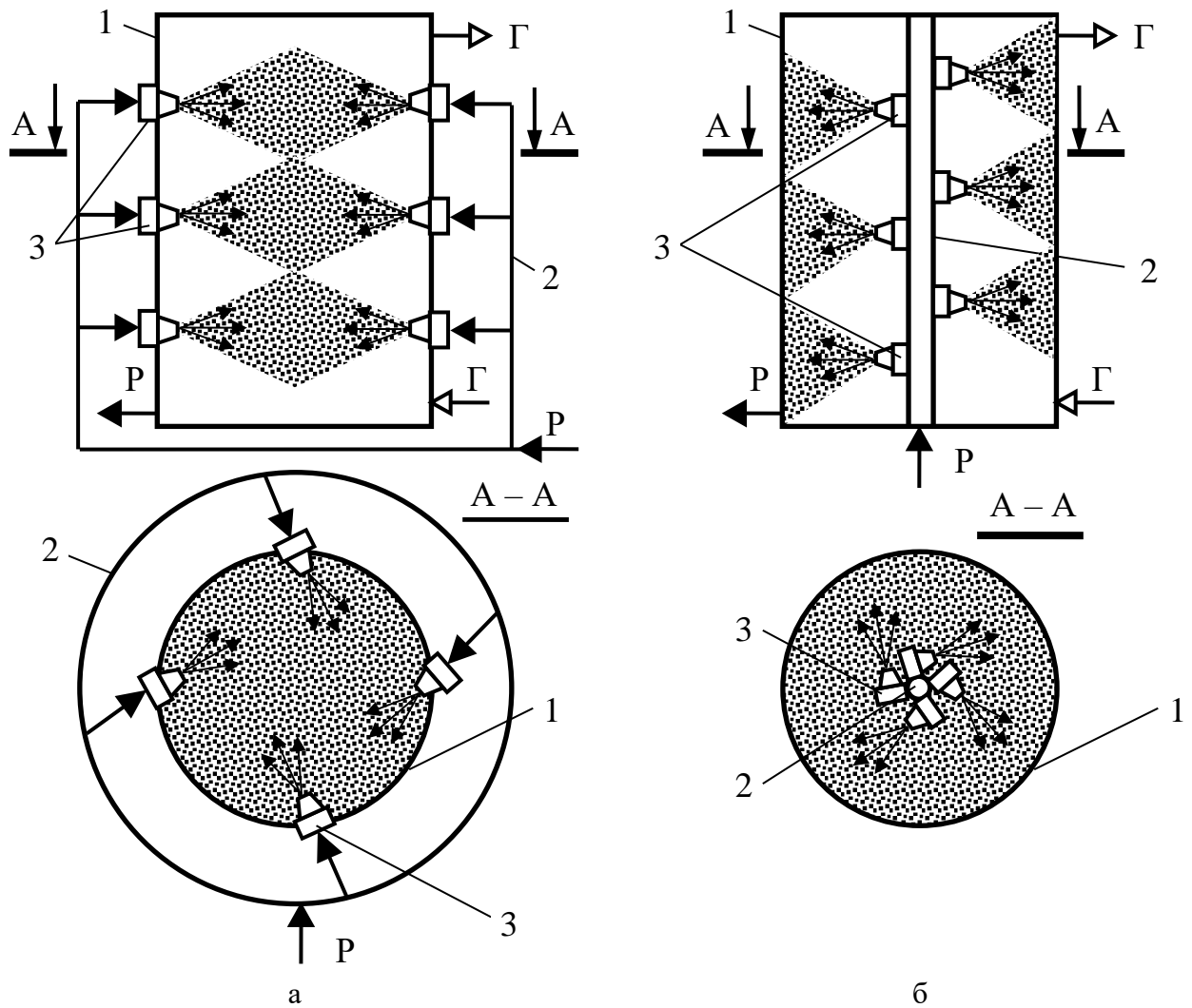
За способом створення міжфазної поверхні реактори з розпиленням рідини поділяють на форсункові, швидкісні прямотечійні та механічні.

У реакторах з форсунковими розпилювачами (рис. 5.6) міжфазна поверхня формується внаслідок розпилення рідини в реакційному об'ємі форсунками.

Установлення форсунок у реакторі і напрям факелу розпилювання може бути найрізноманітнішим: рух фаз може бути перехресним, прямо- або протитечійним з радіальним, тангенціальним або осьовим введенням газу в апарат. Гідродинамічний режим роботи таких апаратів наближається до РІВ за газом і РПЗ за рідиною, тепловий режим – переважно адіабатичний.

У прямотечійних розпилювальних реакторах диспергування рідини здійснюють за допомогою газового потоку. За способом створення міжфазної поверхні швидкісні прямотечійні розпилювальні реактори поділяються на два типи:

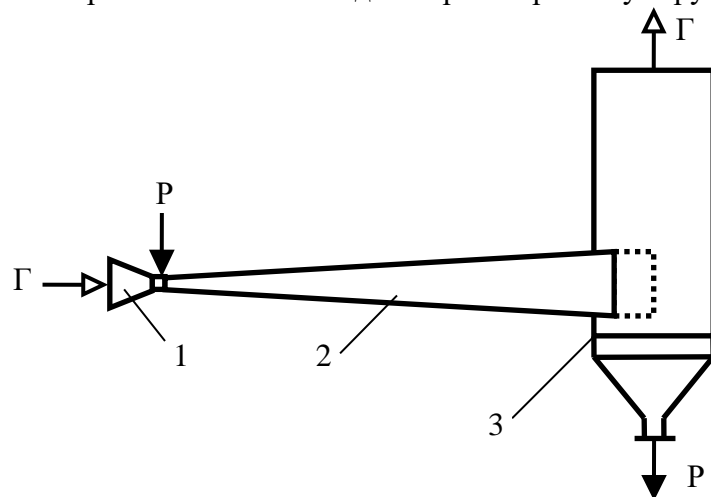
- рідина розпилюється газовим потоком за плівкового, струменевого чи форсункового введення рідини;
- рідина розпилюється внаслідок ударання газового потоку об поверхню рідини.



а – форсунки на внутрішній поверхні корпусу; б – форсунки на центральному колекторі.
1 – корпус; 2 – колектор; 3 – форсунки.

Рис. 5.6 – Схеми реакторів з розпиленням рідини

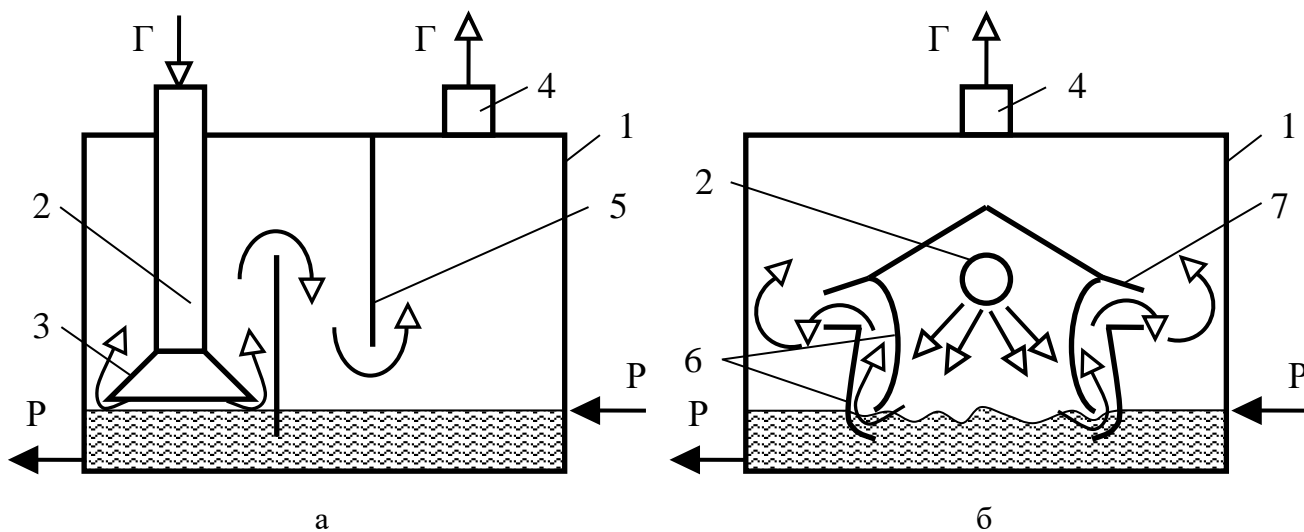
До першої групи апаратів належать швидкісні реактори типу "труба Вентурі" (рис. 5.7).



1 – конфузор; 2 – дифузор; 3 – сепаратор.
Рис. 5.7 – Схема реактору "труба Вентурі"

Велика швидкість газу на виході з дифузора спричиняє тонке диспергування рідини з утворенням розвиненої поверхні масообміну в конфузурі. Захоплені газовою фазою краплі рідини відділяються внаслідок зміни напрямку руху газу.

Апарати другої групи, наприклад, скруббер Дойля (рис. 5.8.а) – це ємність з перегородками, в яку введені труби з конічними соплами. Різновидом апаратів, що працюють за аналогічним принципом, є ротоклон типу N (рис. 5.8.б): газ захоплює рідину і затуляє її поміж лопатки. Рідина при цьому диспергується до крапель, плівок, цівок, утворюючи суцільний шар піни.



а – скруббер Дойля; б – ротоклон типу N.

1 – корпус; 2 – штуцер для введення газу; 3 – конічне сопло; 4 – штуцер для виведення газу; 5 – перегородка; 6 – напрямні; 7 – краплевідбійник.

Рис. 5.8 – Схеми скрубберів ударної дії

Характерною особливістю реакторів з механічним розпиленням рідини є наявність розпилювального пристрою, наприклад, ротора, диска, ковшів тощо. У цих апаратах досягається дуже інтенсивний масообмін. Переваги реакторів з розпиленням рідини: простота конструкції, висока продуктивність, низький гідравлічний опір, легка керованість, відсутність забивання під час очищення газів, які містять тверду фазу, низька витрата матеріалів на їх виготовлення, здатність працювати в широкому діапазоні навантажень за газом і рідиною. Недоліки реакторів з розпиленням рідкої фази: підвищене бризковинесення, що вимагає встановлення додаткових краплеуловлювачів. Крім того, в таких апаратах важче досягнути рівномірного руху газового і рідинного потоків. До недоліків у роботі більшості реакторів з механічним диспергуванням рідини належить наявність рухомих частин.

5.5 Система газ – тверда речовина

Найбільш типовими технологічними процесами за участю газоподібних і твердих реагентів є адсорбція газів твердими адсорбентами й десорбція адсорбованих газів, реакції компонентів газової фази на твердих каталізаторах, сублимація та конденсація пари твердих речовин, піроліз твердого палива, різноманітні види випалювання твердих матеріалів і т.п. Найхарактернішими для системи Г–Т є випалювання твердих речовин а також адсорбційні процеси.

Випалюванням називають багато високотемпературних хіміко-технологічних процесів за участю твердих і газоподібних реагентів. У процесі випалювання твердих матеріалів можуть відбуватися різноманітні процеси, у тому числі сублимація, піроліз, дисоціація, кальцинація, які пов'язані з хімічними реакціями. У процесі випалювання нерідко відбувається часткове плавлення твердого матеріалу; з'являється рідка фаза, також взаємодіюча з іншими. Одним з

основних фізико-хімічних явищ, що відбуваються під час випалювання твердих матеріалів, буде їхня термічна дисоціація, тобто розкладання молекул на простіші. Дисоціація твердих речовин супроводжується зазвичай утворенням газоподібних продуктів: карбон(IV) оксиду, сульфур(IV) оксиду, водяної пари. Іноді випалювання ведуть за участю газу, що містить кисень, хлор і т.п. Газова фаза в процесах піролізу і випалювання твердих матеріалів є не тільки реагентом, але також і теплоносієм (напівкоксування, кальцинація) або, навпаки, охолоджуючим агентом – для охолодження продуктів випалювання (випалювання сульфідів у сульфатнокислотному виробництві та кольоровій металургії, газифікація палива, виробництво силікатних матеріалів). Залежно від складу газу, що подається на випалювання, відбуваються різноманітні реакції між газом і твердим матеріалом. За типом цих реакцій випалювання поділяють на окисне і відновне.

Адсорбція – поглинання газів, пари або розчинених речовин з розчинів твердими тілами (сорбентами) Розрізняють фізичну адсорбцію, за якої не відбувається хімічної взаємодії, і хемосорбцію, що супроводжується утворенням поверхневих хімічних сполук адсорбенту з адсорбатом.

Велике значення мають адсорбційні процеси для тонкого очищення від шкідливих домішок відхідних газів різних виробництв.

У процесах за участю газової і твердої фаз взаємодія відбувається на поверхні твердого реагенту. Відповідно до цього в процесах, що починаються з адсорбції, рівновага характеризується законом розподілу газового реагенту між газовою фазою і твердою поверхнею, а також адсорбційною здатністю твердої речовини за даних умов. Ці закони визначають рівноважну концентрацію газового компонента на поверхні твердої речовини. Адсорбційна рівновага характеризується рівнянням ізотерми адсорбції:

$$G_a = f(p^*), \quad (5.13)$$

де p^* – рівноважний парціальний тиск газу, що адсорбується;

G_a – кількість речовини, що поглинулося масовою (або об'ємною) одиницею адсорбенту.

Однієї з найпростіших ізотерм адсорбції є ізотерма Ленгм'юра:

$$G_a = \frac{A \cdot B \cdot p^*}{1 + A \cdot p^*}, \quad (5.14)$$

де A , B – константи, що залежать від властивостей адсорбенту та адсорбату.

Рівноважний і фактичний вихід продукту фізичної адсорбції можна збільшити підвищенням концентрації адсорбуємого компонента в газі або підвищенням загального тиску, проводячи процес за порівняно низьких температур. Для збільшення фактичного виходу продукту хемосорбції необхідно підвищувати температуру до оптимального значення. Найважливішим фактором збільшення рівноважного і фактичного виходу в процесі адсорбції є розвинення поверхні твердого адсорбенту (застосування високопористих тіл), а також застосування адсорбентів, що мають високу адсорбційну здатність.

Для процесів, супроводжуваних оборотною хімічною реакцією між твердими і газоподібними реагентами, рівноважні концентрації і рівноважний вихід продукту визначаються за допомогою константи рівноваги, розрахованої за концентраціями або парціальними тисками газоподібних реагентів і газоподібних продуктів реакції. В процесі розрахунку константу рівноваги виражають тільки через рівноважні концентрації компонентів газової фази, оскільки парціальні тиски насиченої пари твердих речовин малі й майже не змінюються. Якщо реакція перебігає без зміни числа молей газу, рівновага залежить тільки від температури. Для взаємодії твердих і газоподібних речовин, що відбувається зі зміною числа молей газу, рівновага залежить також і від тиску.

Для більшості високотемпературних ендотермічних процесів випалювання і газифікації твердих матеріалів рівновага практично повністю зрушена у бік кінцевих продуктів і вивчають тільки кінетичні закономірності.

Під час розглядання кінетики процесів у системі Г–Т, зокрема високотемпературних процесів випалювання твердих матеріалів, можна взяти за основу модель сферичної частинки з ядром, що непрореагувала. Ця модель припускає, що реакція спершу перебігає на твердій

поверхні, причому зона реакції поступово проникає вглиб частинки з утворенням газоподібних і пористих твердих продуктів реакції. У центрі частинки залишається ядро, яке не прореагувало. Реакція починається на зовнішній поверхні твердої частинки, при цьому формується фронт реакції. Лише після того, як твердофазний реагент у цьому шарі повністю прореагує, фронт реакції переміститься до наступного тонкого шару. За фронтом реакції залишається зола, що складається з твердофазного продукту реакції та інертної речовини, що входить до початкового складу реагенту.

В процесі аналізу цієї моделі можна виділити такі елементарні стадії процесу:

- 1) дифузія газоподібного реагенту з потоку газу до твердої поверхні;
- 2) дифузія газоподібного реагенту через шар твердих продуктів реакції;
- 3) хімічна реакція на поверхні твердого реагенту;
- 4) дифузія газоподібних продуктів реакції через шар твердих продуктів реакції;
- 5) дифузія газоподібного продукту в ядро газового потоку.

Загальне кінетичне рівняння взаємодії Г–Т для розглянутої моделі можна одержати, визначаючи середню швидкість процесу за час, необхідний для просування реакції до центра частинки:

$$u = k \cdot F \cdot \Delta C = \frac{1}{\frac{1}{k_r} + \frac{1}{k_3} + \frac{1}{k_T}} \cdot F \cdot \Delta C, \quad (5.15)$$

де k_r – коефіцієнт масопередачі ($\frac{1}{k_r}$ – опір прикордонної газової плівки), м/год;

k_r – константа швидкості хімічної реакції, віднесена до одиниці твердої поверхні м/год;

$\frac{1}{k_3}$ – опір шару продуктів реакції за його середньої товщини, рівної половині радіуса частинки;

$$\frac{1}{k_r} = \frac{r_q}{2 \cdot D};$$

r_q – радіус частинки;

D – коефіцієнт дифузії газу в порах шару продуктів реакції.

Оскільки всі елементарні стадії взаємодії Г–Т проходять послідовно, то загальна швидкість процесу визначається швидкістю самої повільної (лімітуючої) стадії.

Знаючи лімітуючу стадію процесу в системі Г–Т, можна чітко визначити вплив режимних умов і вибрати найбільш раціональні методи інтенсифікації процесу під час його реалізації (рис. 5.9).

Переважає більшість некаталітичних процесів у системі Г–Т відбувається за високих температур, тому відповідні хімічні реактори мають загальну назву – печі.

Теплота в печі підводиться внаслідок:

- згоряння палива;
- перебігу екзотермічних реакцій;
- перетворення електричної енергії в теплову.

Особливістю промислових печей є суміщення в одному агрегаті і хімічного реактора (здійснення основного виробничого процесу), і енергетичного пристрою (виділення і використання теплоти). Тому до сучасних промислових печей висуваються такі вимоги:

1. висока продуктивність;
2. забезпечення якомога інтенсивнішої теплопередачі від джерела енергії до матеріалу, виробу або реакційної суміші;
3. якомога вищий коефіцієнт використання теплоти;
4. максимальний вихід продукту з високою якістю;
5. простота, механічна міцність і термічна стійкість конструкції;
6. стабільність технологічного режиму;

7. механізація та автоматизація роботи печі.

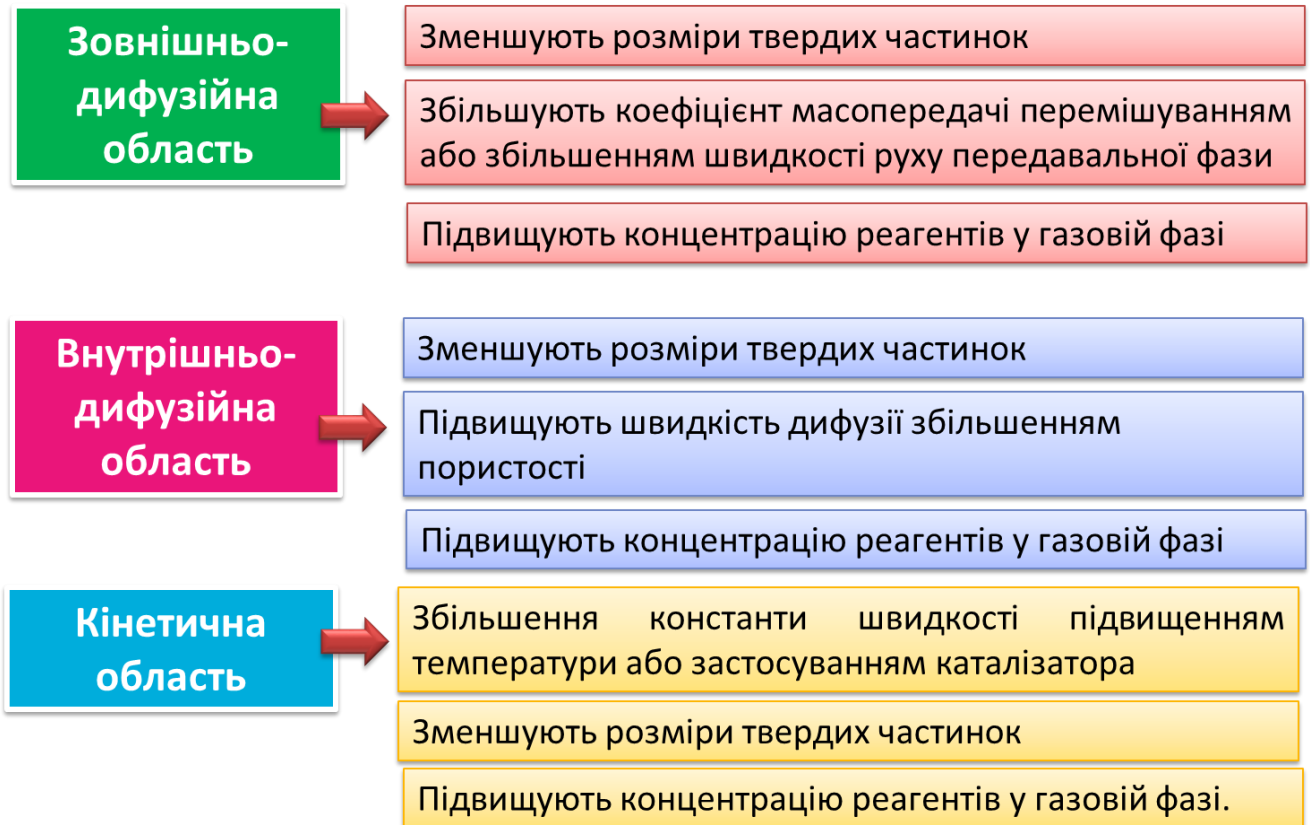


Рис. 5.9 – Методи інтенсифікації процесів в системі Г – Р залежно від лімітуючої стадії

Промислові печі класифікують за такими ознаками:

- джерелом теплової енергії;
- способом нагрівання;
- технологічним призначенням;
- способом завантаження.

За джерелом теплової енергії розрізняють:

- 1) паливні печі, в яких теплота виділяється внаслідок згоряння палива;
- 2) електричні печі, в яких електрична енергія перетворюється в теплову;
- 3) печі, в яких необхідна температура досягається внаслідок теплоти екзотермічної реакції, що відбувається в апараті.

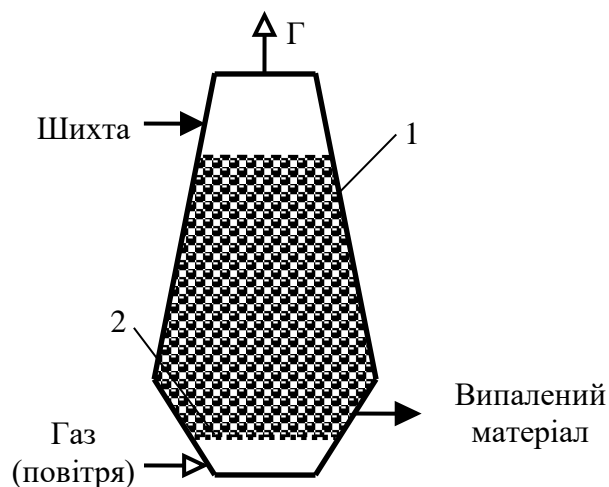
За способом нагрівання розрізняють печі прямого нагрівання та печі непрямого нагрівання, в яких теплота від джерела теплової енергії передається до матеріалу, що нагрівається, через стінку (наприклад, печі півкоксування і коксування із зовнішнім обігрівом, ретортні, тигельні, муфельні та трубчасті печі).

Печі прямого нагрівання поділяють на:

- 1) печі, в яких джерело теплової енергії безпосередньо контактує з матеріалом (цементні печі, печі кальцинації у виробництві глинозему, електродугові печі);
- 2) печі, в яких теплова енергія виділяється безпосередньо в матеріалі, що нагрівається (шахтні печі, в яких випалюється шихта з паливом, в процесах випалювання колчедану та термоокиснювального піролізу метану);
- 3) печі, в яких теплота від джерела теплової енергії передається до матеріалу, що нагрівається, гарячим повітрям або топковими газами;
- 4) печі, в яких основна частина теплової енергії надходить внаслідок випромінювання розжареними твердими тілами (тунельні печі, печі відбиття).

- За технологічним призначенням розрізняють такі печі:
- для виділення вологи з твердих матеріалів, які називають сушарками;
 - печі нагрівання – апарати для нагрівання матеріалів без зміни їх агрегатного стану (термічне оброблення металів, відпалювання скла);
 - плавильні печі для розтоплення матеріалу (електропечі, вагранки);
 - випалювальні печі для випалювання мінеральної сировини і виробів із неї (випалювання колчедану, вапняку, кераміки);
 - печі піролізу для термічного перероблення палива без доступу повітря.
- Печі, призначені для здійснення хіміко-технологічних процесів, класифікують за конструктивними особливостями і переміщенням реагентів на такі:
- шахтні;
 - поличкові;
 - з розпиленням твердого матеріалу;
 - печі киплячого шару.

Шахтні печі (рис. 5.10) – це паливні печі прямого нагрівання. Виділення теплоти відбувається в самому матеріалі, що нагрівається, внаслідок окиснення твердого палива (коксу), яке входить до складу шихти – суміші твердої сировини та палива. Робочий простір шахтних печей витягнутий вздовж вертикальної осі і утворює реакційний об'єм круглого або прямокутного перерізу.

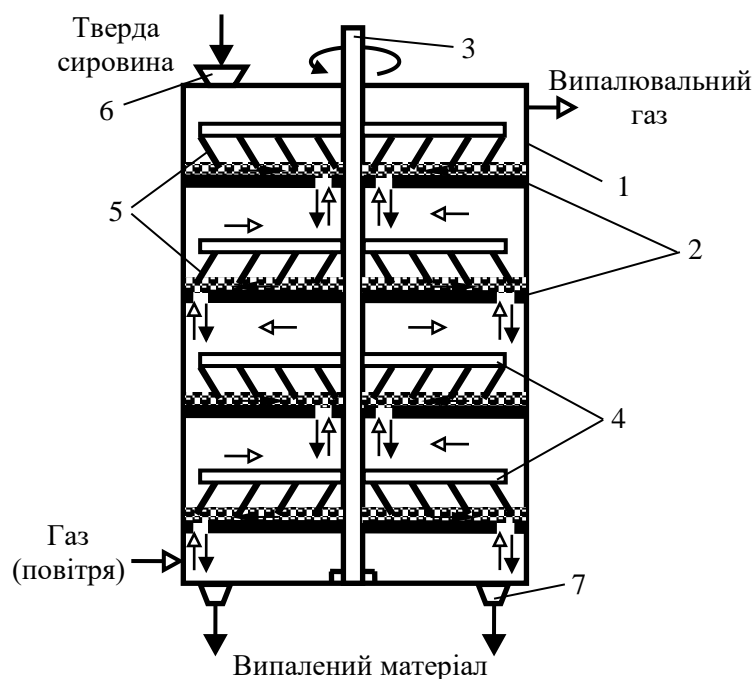


1 – корпус; 2 – кошик.
Рис. 5.10 – Схема шахтної печі

Шахта заповнена шихтою, яка утворює високий фільтрувальний шар. Твердий матеріал повільно рухається вниз протитечією до газів, що реагують з твердим матеріалом на поверхні і в його порах. Обидві фази рухаються в режимі, близькому до ідеального витиснення. Шахтні печі дуже розповсюджені в промисловості і використовуються для випалювання вапняку і сульфідних руд, газифікації твердого палива, півкоксування вугілля та торфу тощо. Працюють шахтні печі в політермічному режимі. Вони мають великі розміри і велику продуктивність, порівняно прості конструктивно і легкі в обслуговуванні. Працюють безперервно, повністю механізовані і значною мірою автоматизовані. Інтенсифікації тепло- і масообміну в шахтних печах досягають використанням протитечії реагентів, високою швидкістю дуття (подачі газового потоку), збагаченням дуття киснем. Для інтенсифікації процесу твердо фазову сировину попередньо збагачують або використовують пористий твердий матеріал.

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

матеріал на полицях печі (рис. 5.11).



1 – корпус; 2 – полиця; 3 – вал; 4 – скребки; 5 – зубці; 6 – пристрій для завантаження сировини; 7 – пристрій для вивантаження прожареного матеріалу.

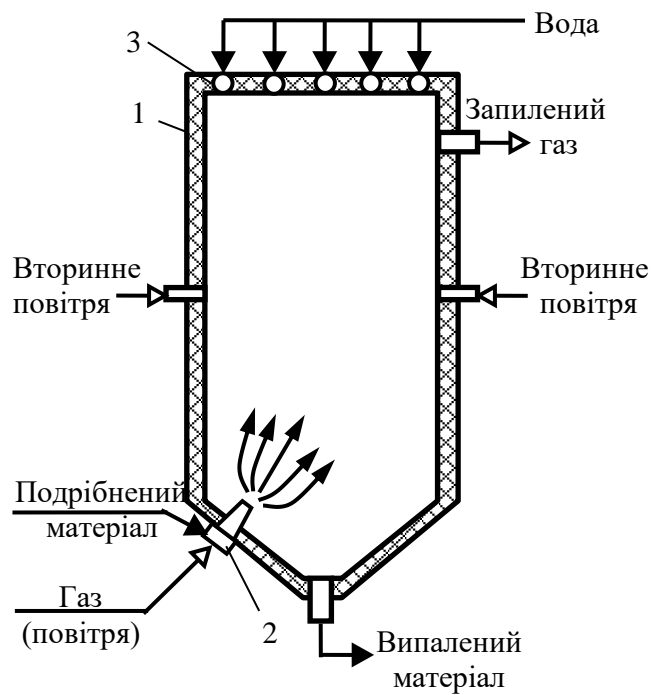
Рис. 5.11 – Схема механічної полицкової печі

Механічні полицкові працюють за принципом протитечії; за газовою фазою вони наближуються до РІВ, за тепловим режимом – політермічні.

Механічні полицкові печі використовують для випалювання колчедану та інших сульфідних руд у кольоровій металургії, одержання магній оксиду із магній гідроксиду і карбонату, прожарювання фосфатів з одержанням натрій триполіфосфату тощо. Ці печі є складними за конструкцією порівняно з іншими печами і мають низьку інтенсивність, хоча вони характеризуються усталеністю технологічного режиму і надійністю в роботі.

Печі пилоподібного випалювання (ППВ) належать до печей прямого нагрівання, в яких використовується теплота екзотермічних реакцій.

У цих печах (рис. 5.12) тонкоподрібнений матеріал, що випалюється, розпилюється форсунками в реакційному об'ємі. Площа поверхні взаємодії твердого матеріалу з газом набагато більша, ніж у печах інших типів. ППВ – це сталевий циліндричний апарат, футерований шамотною цеглою з форсунками (соплом) для розпилення матеріалу, штуцерами для введення і виведення газу (повітря) і твердого залишку. Сухий подрібнений матеріал з первинним повітрям вдувається через форсунку всередину розжареної печі. Під напором струменя повітря пилоподібний матеріал підіймається у верхню частину печі, попередньо змішуючись із вторинним повітрям, яке вдувається в піч для повного випалювання твердо фазової сировини. Процес триває всього декілька секунд. Внаслідок значної екзотермічності процесів, що відбуваються у зоні випалювання, частинки твердого матеріалу сплавляються. Для того, щоб уникнути налипання розплавленого матеріалу на кришці печі розташовано екранні охолоджувальні труби, через які протікає вода. Випалений матеріал падає донизу і виводиться з печі через нижній штуцер.

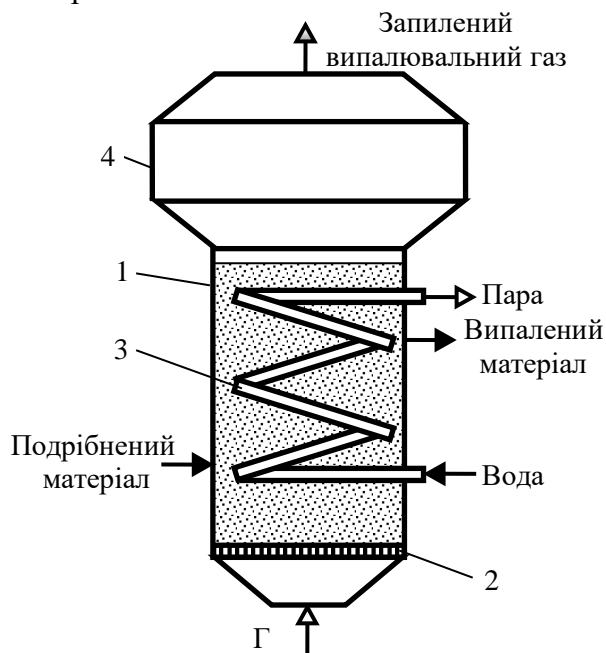


1 – корпус; 2 – форсунки; 3 – екраніруючі охолоджувальні труби.
Рис. 5.12 – Схема печі пилоподібного випалювання

За характером перемішування ППВ наближується до реактора повного змішання за обидвома фазами, переміщення реагентів здійснюється прямотечійно, температурний режим – ізотермічний. Такі печі використовують, наприклад, для випалювання сульфідів металів.

ППВ прості за конструкцією, високоефективні, але характеризуються високим пиловинесенням і нестійкою роботою, а твердий матеріал, який подається у піч, повинен бути сухим, тонкоподрібненим і монодисперсним.

У печах киплячого шару (КШ) (рис. 5.13) частинки подрібненого матеріалу безперервно подаються на колосник, під який вдувається повітря або топкові гази з швидкістю, яка дає змогу утворити псевдозріджений шар.



1 – корпус; 2 – колосник; 3 – теплообмінник; 4 – сепаратор.
Рис. 5.13 – Схема печі киплячого шару

У печах КШ поверхня твердих частинок повністю омивається газом, тобто максимально бере участь у процесі. Велика турбулентність двофазового середовища і мінімальний дифузійний опір підвищує коефіцієнти тепло- і масопередачі в реакційній системі. Завдяки перехресному рухові реагентів в таких печах забезпечується висока рушійна сила переносу, внаслідок чого швидкість перебігу процесу є максимальною. Час контактування в печах КШ дорівнює декілька секунд, тоді як у механічних печах він вимірюється годинами. Печі КШ інтенсивніші від механічних поличкових в 10 разів і в 1,5...2 рази – від ППВ.

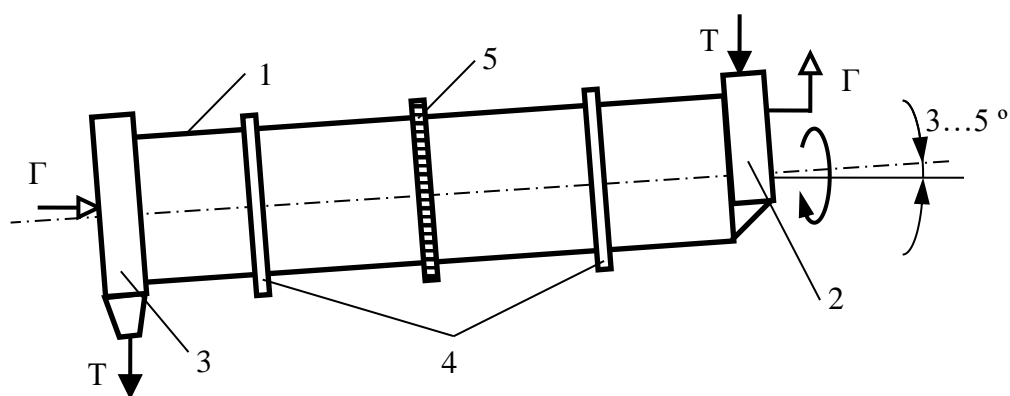
Піч КШ працює у режимі РІЗ як ізотермічний реактор – для цього в зоні киплячого шару розміщують змійовики з охолоджувальною водою або парові труби котла-утилізатора. З метою інтенсифікації роботи розроблено конструкції печей, які комбінуються з циклонами. У таких печах швидкість газу вища від швидкості винесення частинок, але винесені частинки вловлюються в циклоні і повертаються в шар. Ці печі мають найвищу інтенсивність роботи. Недоліком печей КШ є висока запиленість пічного газу (до 200 г/м^3).

Печі КШ широко використовують у промисловості, зокрема, для випалювання колчедану, сульфідних руд кольорових металів, вапняку, спалювання і газифікації твердого палива, розкладу мірабіліту ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) тощо.

Барабанна обертова піч – це сталевий, футерований вогнетривкою цеглою барабан (рис. 5.14), який встановлений на опорних роликах під невеликим нахилом щодо горизонту ($3...4^\circ$) в бік вивантаження випаленого твердого матеріалу.

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

Барабанні печі – паливні, прямого або непрямого нагрівання, з великою рушійною силою процесу. Гідродинамічний режим наближений до ідеального витіснення, температурний режим роботи – політермічний.

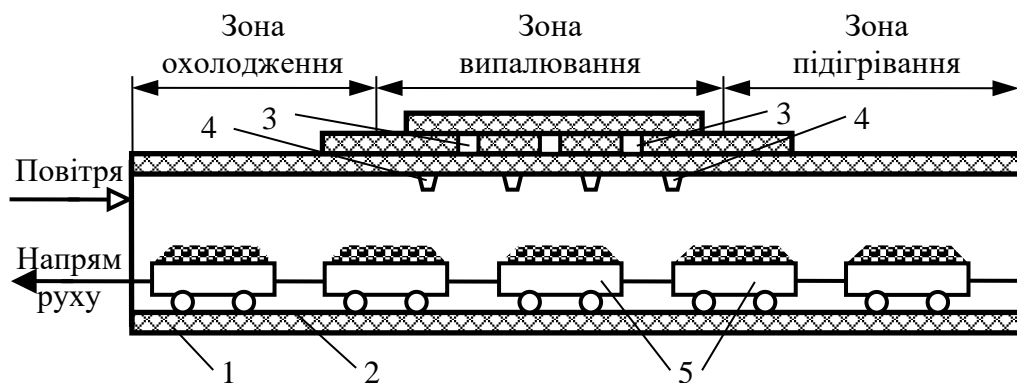


1 – циліндричний корпус; 2 – завантажувальний пристрій; 3 – розвантажувальний пристрій; 4 – бандажі; 5 – вінцева (привідна) шестерня.

Рис. 5.14 – Схема барабанної обертової печі

Барабанні обертові печі мають великі розміри, високу продуктивність, прості за конструкцією і в обслуговуванні, стійкі в роботі, універсальні за дією. Тому вони мають дуже широке використання в найрізноманітніших виробництвах, а саме: цементу та інших силікатних матеріалів, глинозему, кальцинованої соди, солей тощо.

Тунельні (каналні) печі – це апарати завдовжки до 200 м, викладені або футеровані вогнетривкою цеглою (рис. 5.15).



1 – корпус печі; 2 – рейки; 3 – канали для подавання повітря; 4 – пальники; 5 – ваонетки.
Рис. 5.15 – Схема тунельної печі

Усередині каналу рейками рухаються вагонетки з матеріалом або виробами, що випалюються, назустріч потоку гарячого повітря або газу. Тунельні печі – це паливні апарати прямого нагрівання, за гідродинамічним режимом наближаються до РІВ, за температурним режимом – політермічні. Працюють у безперервному режимі, мають високу продуктивність, прості в обслуговуванні, надійні в експлуатації. Їх використовують для випалювання вогнетривів та інших керамічних виробів, напівкоксування сланців, сухої перегонки дерева, азотування кальцій карбиду тощо.

Камерні печі – це закриті камери різної форми. Залежно від галузі хімічної промисловості, де вони використовуються, печі розрізняють за умовами роботи, конструкцією і способом нагрівання. Розміри камерних печей змінюються в широких межах. Ці печі найпростіші за конструкцією, а тому використовуються дуже часто. За гідродинамічним режимом вони наближаються до РІВ, за температурним режимом – адіабатичні. Камерні печі часто використовуються в багатотоннажних виробництвах, наприклад, для коксування кам'яного вугілля та перероблення інших видів твердого палива, випалювання силікатних виробів, у виробництві солей тощо.

Ваннами називаються печі, в яких твердий матеріал топиться і вже у рідкому стані вступає у хімічні реакції. Це паливні печі прямого нагрівання: теплота може передаватися матеріалу, що нагрівається, конвективно або випромінюванням від факела горіння палива в робочому просторі печі, а також від розжарених стін і стелі. За гідродинамічним режимом вони наближені до РІВ, за температурним режимом – адіабатичні. Ванні печі характеризуються високою інтенсивністю.

Найдосконалішим типом ванної печі є регенеративні печі відбиття (полум'яні), робочий простір яких має заглиблений под (підлогу). У цих печах розтоп безперервно тече вздовж ванни, максимальна кількість теплоти передається випромінюванням від факела і кладки печі, що значно збільшує коефіцієнт тепловіддачі.

До печей відбиття належать мартенівські печі, конвертори чорної і кольорової металургії, а також печі для варіння скла великої потужності.

Трубчасті печі являють собою камери горіння, у яких розташовано велика кількість труб як над вогневим простором, у якому згоряє паливо, так і в потоці гарячих димових газів. Загальна довжина труб, розміщених у печі, досягає декількох кілометрів. У трубчастих печах здійснюється непряме нагрівання. Рідинна або газова суміш, що нагрівається, швидко рухається трубами протитією до топок, що обігрівають зовнішню поверхню труб. Трубчасті печі мають високу потужність і інтенсивність, стійкість в роботі, порівняльну простоту конструкції. Трубчасті печі широко застосовуються для хімічного перероблення палива й в органічному синтезі. У цих печах для обігріву використовують газоподібне або рідке паливо. Існує багато способів розташування труб, топкових пристроїв і схем руху сировини, що переробляється.

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

використовують переважно змінний електричний струм з напругою 50...130 В.

Нагрівання електричним струмом порівняно з іншими видами нагрівання має такі переваги:

- 1) можливість досягнення високих температур;
- 2) велика швидкість нагрівання;
- 3) можливість отримання вищого теплового ККД установок;
- 4) виділення теплоти безпосередньо в самому матеріалі, що нагрівається;
- 5) запобігання забруднення речовини продуктами горіння палива;
- 6) полегшення автоматизації виробничого процесу.

Завдяки цьому нагрівання електричним струмом широко використовується у різних виробництвах. Велике поширення одержали електротермічні процеси в металургії для виробництва спеціальних сталей, феросплавів, кольорових і рідких металів. Також в електричних печах одержують кальцій карбід, кальцій ціанамід, силіцій карбід, бор карбід, електрокорунд, фосфор, озон, ацетилен, кварцове скло, графіт і т.п. Всі електротермічні виробництва є дуже енергоємними.

5.6 Система рідина – тверда речовина

Процеси за участю твердих і рідких реагентів є основою багатьох хімічних виробництв. До таких процесів ставляться розчинення твердих речовин і кристалізація з розчинів, екстрагування та вилуговування, плавлення твердих тіл і кристалізація з розплавів, полімеризація в середовищі рідких мономерів з утворенням твердих високомолекулярних продуктів, коагуляція в колоїдних системах, диспергування твердих часток у рідині, адсорбція розчинених у рідині речовин і десорбція їх, йонний обмін між рідинами й йонообмінними смолами, каталіз у рідкій фазі на твердих каталізаторах і т.п.

Розчинення твердих речовин у рідині можна орієнтовно розмежувати на фізичне та хімічне. Фізичне розчинення, в процесі якого відбувається лише руйнування кристалічної решітки зворотне. Хімічне необоротне розчинення супроводжується такими взаємодіями розчиненої речовини з розчинником або з хімічно активними речовинами, що є у розчині, під час яких змінюється природа розчиненої речовини і її кристалізація в первісному вигляді неможлива. Найбільше застосування в хімічній промисловості має виборче розчинення твердих речовин – екстрагування або вилуговування.

Екстрагуванням, або екстракцією, називається розподілення твердих або рідких сумішей обробленням їхніми розчинниками, у яких компоненти суміші розчиняються неоднаково. Тверді речовини екстрагують із суміші органічними розчинниками, мінеральними кислотами, лугами та водою тощо. Процеси розчинення, екстрагування та вилуговування на практиці найчастіше супроводжуються кристалізацією з розчинів, тобто виділенням з розчину у твердому стані розчинених твердих речовин, їх гідроксидів або нових сполук, одержаних унаслідок хімічних реакцій у розчині. Кристалізація служить для відокремлення речовин з водяних розчинів, а також для очищення цих речовин. Кристалізацію твердих речовин (наприклад, солей) з водяних розчинів здійснюють різними способами пересичення розчинів; залежно від цих способів розрізняють кілька видів кристалізації.

Політермічна кристалізація здійснюється охолодженням насичених розчинів і застосовується для речовин, розчинність яких за підвищених температур вище, ніж за низьких.

Ізотермічна кристалізація, що здійснюється випарюванням води з розчинів за сталої температури, використовується для солей, розчинність яких мало залежить від температури. Іноді кристалізацію здійснюють введенням у розчин речовин, що знижують розчинність основної солі. Такий тип кристалізації називається висалюванням. Кристалізація з розчинів – типовий процес хімічної технології, особливо характерний для виробництва солей і мінеральних добрив, гідрометалургійних процесів, а також для виробництва ряду органічних напівпродуктів і продуктів.

Рівновага в системі Р–Т ґрунтується на правилі фаз і виражається за допомогою діаграм

фазового стану, що визначають залежність стану системи й фазових рівноваг у ній від її складу або зовнішніх умов. Аналіз таких діаграм дає змогу визначати рівноважний вихід продукту та умови максимального наближення реального виробничого процесу до рівноваги.

Кінетика взаємодії в системі Р–Т розглядається на прикладі процесів розчинення та вилуговування. Зазвичай процеси розчинення перебігають у дифузійній або перехідній області. В процесі фізичного зворотного розчинення руйнується кристалічна решітка і частинки твердої речовини переходять у розчин. Швидкість фізичного розчинення для даної пари реагентів (Р–Т) визначається переважно законами дифузії і поверхнею зіткнення фаз, тобто поверхнею кристалів. Швидкість розчинення зменшується у разі підвищення концентрації розчиненої речовини в рідкій фазі відповідно до кінетичного рівняння, характерного для режиму неповного змішання:

$$u = k \cdot F \cdot (C_{\text{нас}} - C), \quad (5.16)$$

де k – коефіцієнт швидкості розчинення.

Кінетика розчинення, що супроводжується хімічними реакціями, визначається двома взаємозалежними стадіями, що перебігають водночас:

1) процеси на поверхні твердої речовини, що залежать від фізико-хімічних і хімічних параметрів;

2) дифузійний процес, тобто транспортування розчинених частинок і продуктів реакції від поверхні твердої речовини в основну масу розчину.

Швидкість хімічного розчинення виражається залежно від характеру рушійної сили процесу й переважного впливу на коефіцієнт швидкості розчинення хімічних реакцій або фізико-хімічних факторів: констант швидкостей хімічних реакцій на поверхні твердої речовини або в розчині, товщини дифузійного шару, коефіцієнтів дифузії, енергії кристалічної решітки і т.п. Швидкість хімічного розчинення виражають за допомогою рівняння (5.16). При цьому вплив хімічних і фізико-хімічних параметрів враховується величиною k .

Інтенсифікацію процесів розчинення, вилуговування, екстрагування здійснюють збільшенням поверхні зіткнення фаз, здрібнюванням твердої речовини, збільшенням її пористості і повним омиванням поверхні кристалів рідиною, підвищенням відносної швидкості переміщення твердої і рідкої фаз (перемішування). Підвищення температури також може бути одним з найефективніших прийомів прискорення процесів розчинення та вилуговування як у кінетичній, так і у дифузійній області. Підвищення температури збільшує швидкість руйнування кристалічної решітки, хімічних реакцій, зменшує в'язкість розчину й, отже, дифузійний опір, збільшує концентрацію насичення та відповідно рушійну силу фізичного розчинення. Для процесів розчинення в дифузійній області переважним прийомом інтенсифікації може бути інтенсивне перемішування, що прискорює дифузію, вирівнює концентрацію, а у разі хімічного розчинення сприяє видаленню твердих продуктів реакції з поверхні речовини, що розчиняється. Для хімічного розчинення, що відбувається в кінетичній області, інтенсивність перемішування має підлеглу роль і найбільше прискорює процес підвищення температури. У процесі вилуговування для підвищення середньої рушійної сили і зниження втрат зі шламом застосовують протитечію твердого матеріалу і розчинника. Найважливішим прийомом інтенсифікації вилуговування є застосування пористих твердих матеріалів для розвитку поверхні контакту фаз і прискорення стадії внутрішньої дифузії.

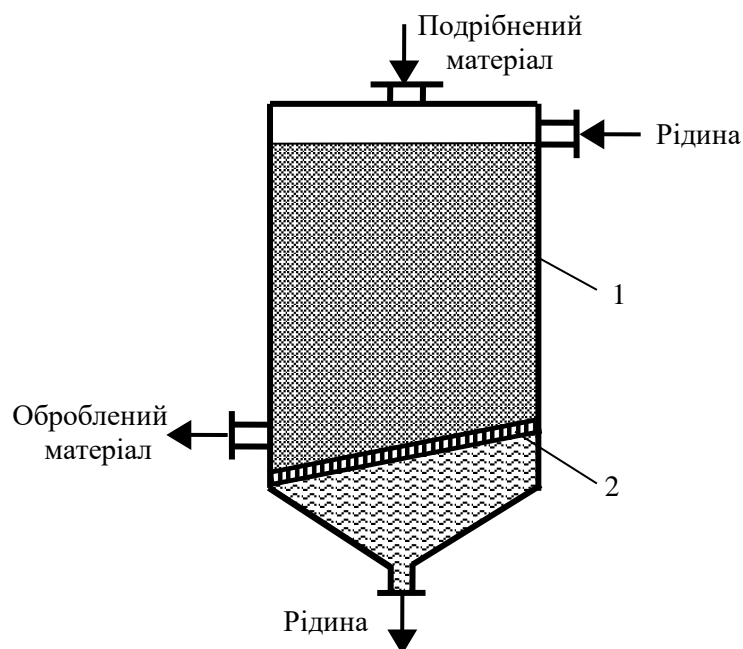
Реактори для здійснення процесів у системі Р–Т поділяють залежно від того, як інтенсифікують процес, на такі, в яких:

- 1) забезпечується висока лінійна швидкість рідини відносно твердої фази;
- 2) відбувається перемішування.

Реактори першого типу охоплюють апарати з фільтрувальним шаром і з псевдозрідженим ("киплячим шаром") твердого матеріалу.

Реактори с фільтрувальним шаром (рис. 5.16) – це циліндричні апарати, в нижній частині яких горизонтально або похило встановлена ситоподібна чи ковпачкова тарілка. На тарілці розміщений шар пористого твердого матеріалу, через який пропускають рідину. Чим більша пористість твердого матеріалу, тим більша величина міжфазової твердої поверхні. Головний опір дифузії рідкого компонента створюють внутрішні канали пор, тобто у системі Р–

Т процеси переважно відбуваються у внутрішньодифузійній області.



1 – корпус; 2 – сітоподібна тарілка.

Рис. 5.16 – Схема реактора з фільтрувальним шаром твердого матеріалу

Напрямок руху потоку та його швидкість залежать від висоти фільтрувального шару та розмірів частинок твердого матеріалу. У більшості апаратів рідину подають зверху вниз. За гідродинамічним режимом ці апарати наближаються до РІВ, за тепловим режимом – адіабатичні.

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

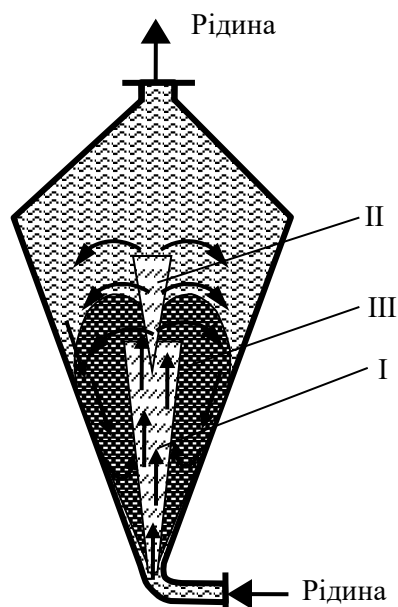
Реактори з фільтрувальним шаром мають такі переваги: простота конструкції, стабільність технологічного режиму, низькі енерговитрати. Головним недоліком цих реакторів є низька інтенсивність роботи.

Реактори з псевдозрідженим шаром твердого зернистого матеріалу в рідині застосовують тоді, коли рідкий і твердий реагенти істотно відрізняються за густиною, а зерна мають великі розміри. Конструкція такого апарата є аналогічною до апарата для реалізації процесів у системі Г–Т (рис. 5.13).

Якщо різниця між густинами фаз є невеликою, а розміри твердих частинок малими, то використовують реактори з фонтануючим шаром (рис. 5.17). Вони є різновидом апаратів з псевдозрідженим шаром. У реакторі з фонтануючим шаром лінійна швидкість рідини на два порядки перевищує її величину у псевдозрідженому шарі. Тому реактор з фонтануючим шаром є значно інтенсивнішим і продуктивнішим.

За гідродинамічними умовами обидва реактори наближаються до повного змішування, за тепловим режимом вони є ізотермічними або адіабатичними. У цих апаратах рух фаз є назагал перехресним, але в ядрі фонтануючого потоку реалізується проточний.

Реактори із псевдозрідженим і фонтануючим шаром твердого реагенту характеризуються високою інтенсивністю, порівняно невисокими енерговитратами, простотою конструкції, безперервністю роботи (реактори КШ), легкістю в керуванні та автоматизації. Серед недоліків цих апаратів варто зазначити певну нестабільність технологічного процесу і періодичність роботи (реактори з фонтануючим шаром).



I – фонтануюче ядро; II – фонтан; III – щільний нисхідний потік.
Рис. 5.17 – Схема реактора з фонтануючим шаром

Реактори з механічним і пневматичним перемішуванням широко використовуються для процесів в системі Р–Т, зокрема, для розчинення, екстрагування, вилуговування, полімеризації, у технології солей, гідрометалургії виробництві органічних речовин. Ці реактори за конструкцією є такими самими, як і для здійснення гомогенних процесів. Вибір типу мішалки залежить від в'язкості реакційного середовища. Для перемішування рідин з незначною в'язкістю використовують пропелерні мішалки, а також пневматичне перемішування. За середнього значення в'язкості рідини використовують лопатеві мішалки, а за підвищеної в'язкості – якірні. Поодинокі реактори з мішалками можуть працювати як періодично, так і безперервно. Для збільшення ступеня перетворення твердої речовини застосовують каскади реакторів з мішалками.

До недоліків таких реакторів належать значна ерозія стінок реактора та мішалки, високі енерговитрати, недостатня надійність у роботі.

Реактори із струменеві-циркуляційним змішуванням реагентів як за принципом роботи, так і головними характеристиками наближаються до апаратів, які застосовують для гомогенних систем Г–Р.

Усі зазначені вище реактори наближаються до реакторів ідеального змішування, переважно прямиотечійні; за тепловим режимом – ізотермічні.

Для здійснення деяких процесів у системі Р–Т застосовують реактори з перемішуванням на полицях, які за конструкцією та принципом дії є схожими на механічні поличкові печі, однак, тверда і рідка фази подаються зверху і рухаються прямиотечійно згори донизу. За гідродинамічним режимом цей реактор наближається до ідеального витіснення, за тепловим режимом – адіабатичний. Використовується, наприклад, для одержання ацетилену із кальцій карбїду. Ці апарати мають низьку інтенсивність, складні конструктивно в обслуговуванні.

Реактори із шнековим перемішуванням мають коритоподібний корпус, в якому до горизонтального вала кріпиться шнек, що переміщує твердий реагент з рідкою фазою і транспортує реакційну масу вздовж осі апарата. Ці реактори наближаються до РІВ, за характером руху фаз – проти- або прямиотечійні, за тепловим режимом – ізотермічні або політермічні. Вони використовуються для розчинення, вилуговування і характеризуються високою продуктивністю та безперервністю роботи. Недоліки – низька інтенсивність, значні енерговитрати, складність конструкції.

Для здійснення процесів у системі Р–Т використовуються також трубчасті (барабанні)

реактори, які за конструкцією подібні до обертових барабанних печей. Забезпечення необхідного температурного режиму досягається теплообміном, для чого ці реактори оснащують зовнішньою оболонкою, куди подається теплоносії (холодоагент). За гідродинамічним режимом ці апарати наближаються до РІВ, за рухом потоків – прямо- або протитечійні, за температурним режимом – адіабатичні, ізотермічні чи політермічні (якщо мають теплообмінні елементи). Вони використовуються переважно як кристалізатори. Барабанні реактори є безперервними, мають просту конструкцію, надійні у роботі, однак мають низьку інтенсивність.

Запитання для самоконтролю

1. Наведіть конкретні приклади гетерогенних ХТП за участю реагентів, що перебувають в різних фазах.
2. Які критерії покладено в основу поділу окремих фаз гетерогенного процесу на приймальну та передавальну?
3. Проаналізуйте стадії гетерогенного ХТП.
4. Від чого залежить кількість стадій гетерогенного ХТП? Наведіть конкретні приклади, коли стадій п'ять, чотири, три.
5. Що розуміють під "областю перебігу" гетерогенного ХТП?
6. Як визначити область перебігу гетерогенного ХТП?
7. Наведіть загальне рівняння швидкості гетерогенного ХТП та проаналізуйте вплив кожного із членів рівняння на швидкість процесу.
8. Які загальні принципи інтенсифікації гетерогенних ХТП?
9. Яку головну модель застосовують для аналізу перебігу гетерогенних процесів у системах Г–Т і Р–Т?
10. Дайте визначення абсорбції та десорбції.
11. Наведіть рівняння закону Генрі та рівняння рівноважної швидкості процесів абсорбції та десорбції.
12. Опишіть методи інтенсифікації процесів в системі Г–Р.
13. Наведіть класифікацію реакторів для здійснення гетерогенних процесів у системі Г–Р.
14. Порівняйте інтенсивність роботи реакторів різних конструкцій, в яких здійснюють процеси в системі Г–Р.
15. Наведіть класифікацію реакторів для здійснення гетерогенних процесів у системі Г–Т.
16. Які з реакторів для здійснення гетерогенних процесів у системі Г–Т належать до ізотермічних, а які – до політермічних?
17. Які методи інтенсифікації процесів в системі Р–Т?
18. Охарактеризуйте реактори для здійснення процесів в системі Р–Т.

6 КАТАЛІТИЧНІ ХТП ТА РЕАКТОРИ ДЛЯ ЇХ РЕАЛІЗАЦІЇ

Каталіз – найефективніший і раціональніший засіб прискорення хімічних реакцій. Каталітичні процеси застосовуються в промисловості у великому масштабі, причому область їх використання прогресивно росте. Переважна більшість нових виробництв, освоєних за останні роки хімічною промисловістю, включає каталітичні процеси. Каталітичні реакції підкоряються загальним законам хімії і термодинаміки, але дія каталізаторів значно полегшує перебіг низки хімічних реакцій. У присутності каталізаторів ці реакції прискорюються в тисячі і мільйони разів, перебігають за більш низьких температур, що економічно вигідно. Ряд промислових процесів вдалося здійснити тільки завдяки використанню каталізаторів.

Каталіз застосовується в процесі одержання найважливіших неорганічних продуктів основної хімічної промисловості: водню, аміаку, сульфатної і нітратної кислот. Особливо велике і різноманітне застосування каталізу в технології органічних речовин, передусім в органічному синтезі – в процесах окиснення, гідрування, дегідрування, гідратації, дегідратації та інше. За допомогою каталізаторів одержують основні напівпродукти для синтезу високополімерів.

Безпосереднє одержання високомолекулярних з'єднань полімеризацією і поліконденсацією мономерів також здійснюється з участю каталізаторів. На застосуванні каталізаторів ґрунтується багато методів перероблення нафтопродуктів: каталітичний крекінг, риформінг, ізомеризація, ароматизація і алкілірування карбоногідрогенів. Рідке моторне паливо з твердого (зрідження твердого палива) одержують за допомогою каталізаторів.

6.1 Сутність, види та механізми каталізу

Каталізом називається зміна швидкості хімічних реакцій або їх збудження внаслідок впливу речовин-каталізаторів, які беруть участь у реакції, вступаючи в проміжну хімічну взаємодію з реагентами, але відновлюють свій хімічний склад по закінченні каталітичного акту.

Каталізаторами можуть бути різні речовини: гази, рідини і тверді тіла. За принципом фазового стану реагентів і каталізатора каталітичні процеси розділяють на дві основні групи: гомогенні і гетерогенні. У особливу групу потрібно виділити мікрогетерогенні, зокрема ферментативні, каталітичні процеси.

У разі гомогенного каталізу каталізатор і реагуючі речовини перебувають в одній фазі – газі або розчині. Під час гетерогенного каталізу реагент і каталізатор перебувають в різних фазах. Мікрогетерогенний каталіз відбувається в рідкій фазі з участю колоїдних часток в якості каталізатора. В процесі ферментативного каталізу, який відбувається в рослинних і тваринних клітинах, каталізаторами є колоїдно-розчинені білкові частки – ферменти, які прискорюють складні органічні процеси живої природи. Якщо в присутності каталізатора реакції прискорюються, то це явище називають позитивним каталізом і це поняття часто дорівнюють загальному поняттю "каталіз".

Існують і застосовуються речовини, що сповільнюють, гальмують хімічні реакції, – антикаталізатори та інгібітори. Це явище іноді називають негативним каталізом. У промисловій практиці позитивний каталіз має незрівнянно більше значення, ніж негативний.

Сутність позитивного каталізу однакова для всіх його видів: гомогенного, гетерогенного, ферментативного. Кожний з цих видів має свої особливості. У загальному випадку дія каталізаторів на збільшення швидкості принципово відрізняється від дії інших чинників, що інтенсифікують хімічні реакції: температури, тиску, радіаційного впливу, дії світла і т.п. Підвищення температури, наприклад, прискорює реакцію збільшенням енергетичного рівня реагуючих молекул, активацією їх внаслідок теплоти, що вводиться зовні.

У разі внесення каталізаторів енергетичний рівень реагуючих молекул не змінюється. Дія каталізатора не зміщає рівноваги простої реакції, а лише прискорює досягнення рівноваги за певної температури. Оскільки каталізатор не впливає на рівновагу, то він є м'яким прийомом інтенсифікації хімічних реакцій, що не має обмежень, характерних, наприклад, для застосування високих температур або тиску.

Для процесів, що перебігають в кінетичній області за незначного осьового переміщення швидкість визначається за формулою:

$$u = \frac{dx}{d\tau} = k \cdot \Delta C. \quad (6.1)$$

Дія каталізаторів полягає в необмеженому підвищенні константи швидкості реакції без впливу на рушійну силу.

Прискорювальна дія каталізаторів становиться в зниженні енергії активації хімічної реакції унаслідок зміни реакційного шляху за участю каталізатора або унаслідок здійснення реакції за ланцюговим механізмом під час ініціюючої дії каталізатора.

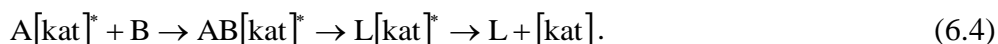
Застосування каталізаторів сильно підвищує константу швидкості реакції, не змінюючи рушійну силу процесу ΔC . Каталізатори прискорюють хімічні реакції внаслідок заміни одностадійного процесу, що потребує великої енергії активації E , дво- або більш стадійним процесом, коли у кожній послідовній стадії потрібна енергія активації E_1, E_2 , значно менша, ніж E . Схему каталітичного синтезу можна уявити такими рівняннями. Без каталізатору реакція відбувається повільно в одну стадію, яка потребує великої енергії активації E :



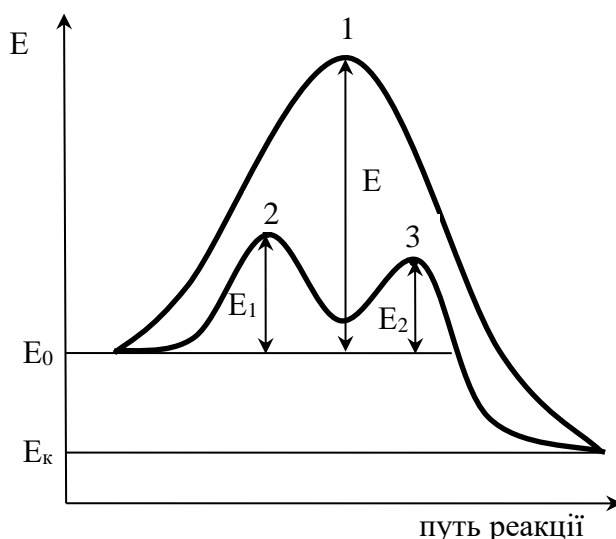
За присутності каталізатора вона розділяється на дві послідовні швидкі стадії. На першій стадії відбувається взаємодія одного з реагентів з каталізатором:



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



Енергія активації цієї реакції дорівнює E_2 . Енергетичний стан системи для некаталітичного і каталітичного процесів наведено на рис. 6.1.



1 – утворення проміжної сполуки AB у некаталітичній реакції; 2 – утворення проміжного активованого комплексу $A[\text{kat}]^*$; 3 – утворення проміжного активованого комплексу $AB[\text{kat}]^*$.

Рис. 6.1 – Енергетична діаграма станів некаталітичної і каталітичної реакцій

Якщо лімітуючою є перша стадія каталітичного процесу ($E_1 > E_2$), то швидкість залежить від концентрації реагенту A і каталізатора, а якщо друга ($E_1 < E_2$), то швидкість залежить від концентрації реагентів A і B та каталізатора.

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

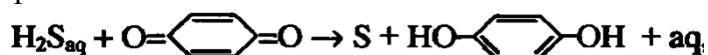
6.1.1 Гомогенний каталіз

Гомогенний каталіз може перебігати в газовій або рідкій фазі. Механізм гомогенного каталізу полягає в утворенні між реагентами і каталізаторами нестійких проміжних з'єднань, існуючих в тій же фазі (газ або розчин), після розпаду яких каталізатор регенерується. На відміну від гетерогенних каталітичних реакцій, в процесі гомогенних склад проміжних з'єднань в низки випадків можна виявити аналізом. За фазовим станом гомогенні каталітичні процеси розділяють на рідкофазові (в розчинах) і газофазові. Процеси гомогенного каталізу класифікуються за типом взаємодії між реагуючими речовинами і каталізатором на окисно-відновну (гомолітичну) і кислотно-основну (гетеролітичну) взаємодію.

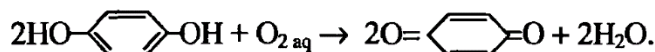
Загальний механізм електронного окисно-відновного каталізу полягає в обміні

електронами між каталізатором і реагентами, що полегшує електронні переходи в реагуючих молекулах. Каталізаторами у такому разі переважно є солі типу $Me^{n+} An^{n-}$, де Me^{n+} – катіон солі; An^{n-} – аніон солі, або органічні речовини з окисно-відновними властивостями.

Прикладом рідкофазового каталізу є окиснення абсорбованого сірководню хіноном у рідкій фазі з утворенням сірки:



Утворений гідрохінон взаємодіє з розчиненим у рідкій фазі киснем, при цьому каталізатор – хінон – регенерується.



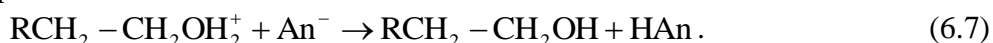
Кислотно-основний (гетеролітичний) механізм полягає в обміні іонами між каталізатором та реагентами. Каталізатори – кислоти (катіон H_3O^+) або основи (аніон OH^-). У разі кислотного каталізу протон (або катіон) переходить від каталізатора до молекули, що реагує, а в основному каталізі каталізатор віддає свій аніон молекулі реагенту. На наступній стадії протон або аніон переходять у зворотному напрямку та каталізатор відновлює свій склад. Приклад: механізм кислотного каталізу в розчині в процесі гідратації алкенів у спирти, каталізатором якого слугує кислота (HAn). При цьому каталізатор приєднується до молекули реагенту, що супроводжується розриванням подвійного зв'язку



утворенням іонної проміжної сполуки



швидкої реакції іонної проміжної сполуки з іншим реагентом та відщепленням протона з регенерацією каталізатора



Газофазовий гомогенний каталіз застосовують рідко. Він може здійснюватися за молекулярним і радикальним (ланцюговим) механізмами.

За молекулярним механізмом відбувається обмін атомами між каталізатором та реагентами. Приклад: окиснення SO_2 нітрогену(II) оксидом за сумарною реакцією:



або через такі стадії за участю каталізатора:

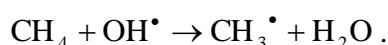
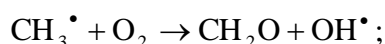


Радикальний механізм гомогенного каталізу можливий як у газовій, так і в рідкій фазі. Реакція пришвидшується внаслідок утворення в процесі частинок із підвищеною енергією – вільних радикалів. Приклад: окиснення метану у формальдегід у присутності нітрогену (IV) оксиду як каталізатору:

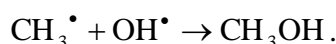
1. Зародження ланцюга:



2. Продовження ланцюга:



3. Можливе закінчення ланцюга:



Швидкість гомогенного каталітичного процесу залежить від концентрації речовин, що реагують, концентрації каталізатора, температури, тиску, інтенсивності перемішування.

Залежність швидкості процесу від концентрації реагентів та каталізатора визначається співвідношенням швидкостей елементарних стадій та умовами їх рівноваги.

Температура та тиск на швидкість гомогенних каталітичних процесів впливають як і на некаталітичні гомогенні процеси, і цей вплив описується загальними кінетичними закономірностями.

Основним недоліком гомогенного каталізу є труднощі відділення каталізатора від кінцевої продукційної суміші (рідини або газу), внаслідок чого частина каталізатора втрачається назавжди, а продукт забруднюється ним.

6.1.2 Гетерогенний каталіз

Під час гетерогенного каталізу газова або рідка реакційна суміш легко відділяється від твердого каталізатора. Тому гетерогенний каталіз застосовується в промисловості в значно більших масштабах, ніж гомогенний.

За фазовою ознакою відомі різні види гетерогенного каталізу; використовуються рідкі каталізатори, що прискорюють реакції між незмішуваними рідинами або рідинами і газами, і тверді каталізатори, які прискорюють реакції між рідинами або газоподібними реагентами. Більшість каталітичних реакцій – це реакції між газоподібними реагентами з участю твердих каталізаторів.

В процесі гетерогенного каталізу, так само як і в процесі гомогенного, реакція прискорюється внаслідок відкриття нового реакційного шляху, що вимагає меншої енергії активації. Зміна реакційного шляху відбувається завдяки проміжній хімічній взаємодії реагуючих речовин з каталізатором. В процесі гетерогенного каталізу проміжні з'єднання виникають на поверхні каталізатора, не утворюють окремих фаз і не виявляються хімічним аналізом. Властивості цих поверхневих сполук відрізняються від аналогічних об'ємних. Так, енергія зв'язку в каталітичних поверхневих сполуках менша, ніж в об'ємних молекулах, що зумовлює неміцність цих сполук. Можливі молекулярні, атомні і йонні поверхневі сполуки з різними типами зв'язку. Для ланцюгових реакцій каталіз має гетерогенно-гомогенний характер, тобто на поверхні каталізатора виникає радикал (гетерогенний акт), який і збуджує ланцюгову реакцію в об'ємі газу або рідині (гомогенний акт).

Каталізатори – метали та їх оксиди, що добре проводять електричний струм. При цьому найбільшу каталітичну активність мають Cu, Ag, Cr, Mo, W, U, Fe, Co, Ni, Pt, Pd. Усі ці метали є перехідними елементами з незавершеною d-оболонкою і певними властивостями, які сприяють їх каталітичній активності, а саме: змінний ступінь окиснення, схильність до комплексоутворення, невелика робота переходу електронів з одного енергетичного рівня на інший тощо. Каталізаторами можуть бути сполуки, які мають напівпровідникові властивості: ZnO, CdO, ZnS. Діелектрики, які не проводять струму, не можуть слугувати каталізаторами.

Важливу роль у каталізі відіграють активні центри – ділянки поверхні, які мають підвищену активність та особливі адсорбційні властивості. Це – геометричні неоднорідності поверхні: піки, кути, ребра кристалів або дефекти поверхні. Активні центри можна розглядати як групи атомів, які найменше зв'язані з поверхнею і перебувають в умовах, найсприятливіших для електронного обміну. Адсорбція реагентів відбувається насамперед на активних центрах і супроводжується переходом електронів у d-оболонку від молекули, що реагує, до каталізатора і від каталізатора до цієї молекули.

Приклад типового електронного процесу – окиснення CO на твердому каталізаторі – цинку оксиді. Кисень адсорбується активними центрами поверхні каталізатора і притягує з нього електрон:



До поверхні каталізатора наближається CO, який теж адсорбується активними центрами поверхні каталізатора і віддає йому електрон:



Між адсорбованими на поверхні каталізатора іонами відбувається хімічна взаємодія:



Процес каталізу на твердих пористих каталізаторах складається з таких стадій:

- 1) дифузія реагуючих речовин з потоку до поверхні зерен каталізатора;
- 2) дифузія реагентів в порах зерна каталізатора;
- 3) активована адсорбція (хемосорбція) на поверхні каталізатора з утворенням поверхневих хімічних сполук – активованих комплексів: реагенти – каталізатор;
- 4) перегрупування атомів з утворенням поверхневих комплексів: продукт – каталізатор;
- 5) десорбція продукту з поверхні;
- 6) дифузія продукту в порах зерна каталізатора;
- 7) дифузія продукту від поверхні зерна каталізатора в ядро потоку.

Загальна швидкість гетерогенного каталітичного процесу залежить від швидкостей окремих його стадій і лімітується найповільнішою з них. Іноді найповільнішою стадією виявляється одна з хімічних взаємодій на поверхні каталізатора, а іноді – дифузійні процеси. В залежності від визначальної стадії розрізняють каталітичні процеси, що відбуваються в кінетичній, зовнішньодифузійній і внутрішньодифузійній областях.

Процес відбувається в кінетичній області, коли найповільнішими стадіями є 3, 4 та 5 і прискорюється підвищенням температури. Якщо найповільнішими стадіями є 1 та 7, то процес відбувається у зовнішньодифузійній області і найефективніший спосіб для його прискорення – перемішування фаз, що реагують. Процес відбувається в області внутрішньої дифузії, коли найповільнішими стадіями є 2 та 6. Найефективнішими засобами інтенсифікації процесу є зменшення розміру зерен і збільшення діаметра пор каталізатора.

Підвищення концентрацій реагентів або тиску прискорює як дифузійні, так і кінетичні стадії каталізу.

6.2 Вимоги до промислових каталізаторів

Вимоги до промислових каталізаторів такі:

1. Достатньо висока активність щодо реакції.

Активність – міра прискорювальної дії каталізатора стосовно реакції.

За сталості рушійної сили хімічної реакції активність каталізатора визначається за рівняннями:

$$A = \frac{k_{\text{кат}}}{k} = \frac{e^{-\frac{E_{\text{кат}}}{R \cdot T}}}{e^{-\frac{E}{R \cdot T}}} = e^{\frac{\Delta E}{R \cdot T}}; \quad (6.14)$$

$$A = u_{\text{кат}} - u \cdot (1 - \phi_{\text{кат}}), \quad (6.15)$$

де ΔE – зниження енергії активації каталітичної реакції порівняно з некаталітичною;

$\phi_{\text{кат}}$ – частка об'єму реакційного простору, що займає каталізатор.

Чим активніше каталізатор, тим за відносно меншій температурі можна вести процес, що дає значні економічні і технологічні переваги, наприклад, збільшення рівноважного і фактичного виходу оборотних екзотермічних реакцій, зменшення кількості побічних продуктів, зниження витратних коефіцієнтів за сировиною, поліпшення якості продукту.

Каталітична активність твердих пористих каталізаторів визначається як їхнім хімічним складом, так і пористою структурою, тобто сукупністю форми зерен, об'єму і розміру пор і внутрішньої поверхні зерна. Активність каталізатора пропорційна поверхні, доступній для реагентів, але в тонкопористих каталізаторах внутрішня поверхня може бути використана далеко не повністю із-за дифузійних гальмувань.

2. Мінімальна тривалість контактування.

Час контактування реагуючих речовин з каталізатором – важлива технологічна характеристика каталітичного процесу, яка дає змогу проводити розрахунок реакційних апаратів. Час контактування визначається за формулою:

$$\tau = \frac{V_{\text{в}}}{V_{\text{г.с}}}, \quad (6.16)$$

де V_B – вільний об'єм каталізатора, м³;

$V_{г.с.}$ – об'єм реагуючої газової суміші, яка проходить через каталізатор, м³/с.

На практиці переважно користуються фіктивним часом контактування:

$$\tau = \frac{V_{кат}}{V_{г.с.}}, \quad (6.17)$$

де $V_{кат}$ – об'єм каталізатора, м³.

Вплив часу контактування однотиповий для багатьох каталітичних реакцій. Зі збільшенням часу контактування вихід продукту простої зворотної каталітичної реакції зростає, інтенсивність роботи контактного апарату падає. Чим активніший каталізатор, тим менший час контактування, потрібний для досягнення заданого виходу продукту.

3. Низька температура запалювання.

Температурою запалювання називають ту мінімальну температуру реакційної суміші, за якої процес на твердому каталізаторі відбувається з достатньою для промислових умов швидкістю. Що активніший каталізатор, то нижча його температура запалювання. Для технології важливо, щоб ця температура була якомога нижчою, оскільки тоді зменшуються енергетичні витрати на попереднє нагрівання реакційної суміші й здійснення каталізу, поліпшуються умови роботи реакторів та спрощується їх конструкція. Окрім того, для оборотних екзотермічних реакцій перебіг каталізу за нижчої температури термодинамічно вигідний, оскільки при цьому рівновага зміщується у бік кінцевих продуктів.

4. Стійкість до дії контактних (каталітичних) отрут.

Найважливішим параметром технологічного режиму, специфічним для гетерогенних каталітичних процесів, є чистота реакційної суміші, що надходить в контактні апарати, відсутність у ній домішок речовин, які отруюють каталізатор.

Отруєння каталізатора – це часткова або повна втрата активності внаслідок дії невеликої кількості особливих речовин, які називаються каталітичними отрутами і містяться у вигляді домішок у початковій реакційній суміші. Контактні отрути зазвичай надходять у вигляді домішок до вихідних реагентів. Втрата активності відбувається внаслідок часткового або повного виключення активної поверхні каталізатора. Механізм отруєння специфічний для даної отрути і каталізатора та різноманітний. Воно настає внаслідок хімічної взаємодії отрути з каталізатором з утворенням каталітично неактивного з'єднання, активованої адсорбції отрути на активних центрах каталізатора, кристалізації отрути або її похідного на поверхні каталізатора.

Отруєння може бути оборотним і необоротним. У разі оборотного отруєння активність каталізатора знижується лише під час присутності отрут в суміші, що поступає. Якщо надходить чиста суміш, з'єднання отрути з каталізатором розкладаються, адсорбована отрута випаровується і відганяється разом з продуктами реакції.

Необоротне отруєння є сталим; отруєний каталізатор вивантажують з апарата і замінюють новим або ж регенерують екстракцією отрути або каталізатора з контактної маси.

Дія отрут специфічна для даного каталізатора і відповідної каталітичної реакції. Найбільш чутливі до отрути металеві каталізатори, особливо благородні метали. Отрутами для платинового каталізатора, що широко використовується в процесах окиснення, є сульфур гідрид та інші сполуки сульфуру, сполуки миш'яку, йони металів Pb²⁺, Cu²⁺, Sn²⁺, Fe²⁺ та ін. До отрут для металевих каталізаторів гідрування (залізо, кобальт, нікель, паладій, платина) відносяться такі з'єднання: H₂S, PH₃, NH₃, кисень і пара металів.

Оксидні напівпровідникові каталізатори менш чутливі до отрут. Для ванадієвого каталізатора на основі V₂O₅ отрутами будуть сполуки арсену і селену. Для запобігання отруєння каталізаторів реакційна суміш попередньо очищується від контактних отрут. При цьому застосовуються методи абсорбції отрут з газових сумішей виборчими розчинниками, сорбції їх твердими поглиначами, конденсації і уловлювання крапель в електрофільтрах, механічної фільтрації і т.п.

5. Висока селективність.

Каталізатори можуть прискорювати тільки одну реакцію або групу реакцій, а також реакції різних типів, тобто каталізатори володіють або індивідуальною специфічністю, або груповою специфічністю, а деякі придатні для багатьох реакцій. Типовими каталізаторами для окисно-відновних реакцій є перехідні метали, або оксиди, і сульфідні металів (напівпровідники). Для кислотно-основних каталітичних реакцій типовими каталізаторами є розчинені кислоти і луги, тверді інертні речовини, що просочені кислотами чи лугами, або тверді кислотні (основні) каталізатори – йонні кристали, або йонні аморфні гелі. Всі тверді каталізатори кислотно-основних реакцій є ізоляторами.

Одні і ті ж каталізатори можуть прискорювати багато які реакції. Так, для реакцій першого класу універсальними каталізаторами будуть платина і залізо, що прискорюють як окиснення, так і гідрування, а для другого класу – йони водню, які прискорюють реакції гідролізу, гідратації, ізомеризації, поліконденсації. Складні багатокомпонентні каталізатори можуть водночас прискорювати як окисно-відновні, так і кислотно-основні реакції.

Вибірковий (селективний) каталіз – це каталіз, в якому з декількох можливих реакцій прискорюється лише одна – цільова. Він важливий для промисловості, особливо у виробництві органічних продуктів, де селективність каталізаторів дає змогу сильно прискорювати одну корисну реакцію, провести процес за зниженої температури, стримуючи інші реакції.

Селективність каталізатора можна виразити рівнянням:

$$S_{\text{кат}} = \frac{G_{\text{ц}}}{G} = \frac{G_{\text{ц}}}{G_{\text{ц}} + G_{\text{поб}}}, \quad (6.18)$$

де $G_{\text{ц}}$ – кількість початкового реагенту, який перетворився на цільовий продукт;

$G_{\text{поб}}$ – кількість початкового реагенту, який перетворився на побічні продукти;

G – загальна кількість основної початкової речовини, моль.

6. Велика питома поверхня.

Чим вища питома поверхня каталізатора (поверхня одиниці його маси або об'єму), тим вища його продуктивність, тобто тим більше продукту утворюється за однаковий час на одиницю маси (об'єму) каталізатора. Питома поверхня багатьох промислових каталізаторів становить від 100 і більше м² на грам. Це забезпечує продуктивність каталізатора не нижчу 20 кг/(м³ · год) за цільовим продуктом. Для того, щоб у каталізаторів була велика питома поверхня, їм доводиться надавати високопористої структури.

7. Доступність і дешевизна.

8. Належні фізичні властивості (висока механічна міцність, термостійкість, теплопровідність тощо).

6.3 Склад твердих каталізаторів

Промислові тверді каталізатори переважно є не індивідуальними речовинами, а складною сумішшю, яку називають **контактною масою**. У контактній масі одні речовини є власне каталізаторами, а інші є активаторами (модифікаторами) і носіями.

Активаторами, або **промоторами**, називають речовини, що підвищують активність власне каталізатора. Наприклад, у ванадієвій контактній масі для виробництва сульфатної кислоти необхідними активуючими добавками до основного компонента – ванадій(V) оксиду є оксиди лужних металів. Активація може відбуватися внаслідок хімічної взаємодії добавок з каталітичною речовиною з утворенням продуктів, що мають підвищену каталітичну активність. Добавки можуть утворювати з каталізатором тверді розчини з електронною структурою, що відповідає більшій каталітичній активності. Іноді активатор збільшує поверхню каталітично активної речовини або підвищує термостійкість каталізатора, а іноді слугує захистом його від дії контактних отрут.

Носіями, або тригерами, називають термостійкі міцні пористі речовини, на які осадженням з розчину або в інший спосіб наносять каталізатор. Нанесення каталітичних речовин

на пористий носій забезпечує їх тонке диспергування, створює велику питому поверхню за оптимальних розмірів пор і підвищує термостійкість каталізатора, оскільки ускладнюється сплавлення його кристалів, роз'єднаних на поверхні носія. Крім того, досягається економія дорогих каталітичних речовин, таких, як платина, паладій, срібло і інші. Носій зазвичай впливає і на активність каталізатора, діючи в якості активатора. Як носій частіше за все застосовують алюміній оксид, силікагель, синтетичні алюмосилікати, каолін, азбест, різні солі, активоване вугілля.

6.4 Виготовлення каталізаторів

Основні методи виготовлення каталізаторів: осадження, нанесення каталізатора на носій, сплавлення, механічне змішування, активація природних каталізаторів.

6.4.1 Виготовлення каталізаторів осадженням

В цей спосіб одержують до 80 % усіх каталізаторів. Метод дає змогу у широкому діапазоні змінювати активність та селективність каталізатора, пористу структуру та питому поверхню. Недолік – це суттєва витрата реагентів і великий об'єм стічних вод.

Майбутній каталізатор осаджують у вигляді твердорозчинних сполук в процесі змішування розчинів. Осад падає у вигляді гідроксидів ($\text{Cu}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_2$ тощо), важкорозчинних солей, гелів з кислою поверхнею (алюмосилікати, силікатами). Осад фільтрують, сушать, формують, прожарюють і т.д. (рис. 6.2).



Рис. 6.2 – Схема виготовлення каталізаторів методом осадження

Активація може бути здійснена на іншому заводі безпосередньо в реакторі.

На властивості каталізатора впливатиме рН розчинів, температура осадження, тривалість дозрівання осаду, додавання електролітів.

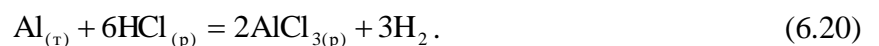
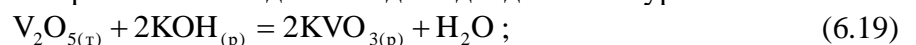
В такий спосіб виготовлюють ванадієвий каталізатор для окиснення SO_2 у виробництві сульфатної кислоти (рис. 6.3).

Ванадієвий каталізатор марки БАВ має таку формулу: $V_2O_5 \cdot 0,5Al_2O_3 \cdot 3BaO \cdot 12SiO_2 \cdot 2K_2O \cdot 2KCl$. В цій контактній масі каталізатором слугує V_2O_5 , активатори – Al_2O_3 , K_2O , наповнювач – BaO , носій – SiO_2 .

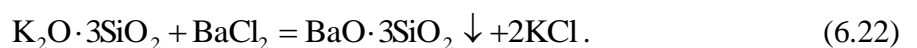
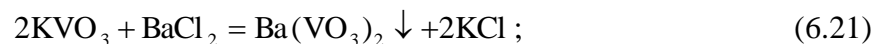


Рис. 6.3 – Схема виготовлення каталізатора марки БАВ методом осадження

Спочатку готують початкові розчини. Ванадію оксид є відходом металургії.



Далі розчини змішують і одержана суміш кислих розчинів прямує на стадію осадження. Тривалість осадження 2 години за температури 70 °С, яку досягають додаванням пари. При цьому відбуваються реакції:



Одержану суспензію фільтрують спочатку на фільтр-пресі, потім на гідравлічному пресі за тиску 7...8 МПа. Одержана паста має вологість 50...55 %. Наступною стадією є формування каталізатора, яке здійснюють методом екструзії. При цьому утворюються циліндри діаметром 5...7 мм, вдовжки – 10...15 мм. Сушіння каталізатора проводять в тунельній сушарці протягом 30 годин; спочатку сушать повітрям за температури 40 °С, потім – топковими газами за 115 °С. Висушений каталізатор містить 15 % вологи. Активация відбуваються в сульфатнокислотних цехах.

Загалом, існує 4 способи формування каталізаторів:

1. Екструзія (каталізатор отримують у вигляді пасти, яку протискають через диск з отворами, а потім розрізають).
2. Таблетування (каталізатор розмелюють у порошок, додають в'язучі речовини (графіт або амоній стеарат) і виготовляють таблетки під тиском 15... 17 МПа).

3. Коагуляція в краплі (каталізатор отримують у вигляді рідкої пасти, протискають у охолоджуючу рідину, де він загартовується у вигляді кульок; потім його відділяють від рідини, сушать і т.д.).

4. Грануляція в процесі розпилюючого сушіння.

6.4.2 Виготовлення каталізаторів нанесенням активного компонента на носій

Носій готується заздалегідь, а потім просочується розчином, з якого виділяється активний компонент. Усі носії мають розвинену внутрішню поверхню, розвинену пористу структуру. Природні носії – пемза, азбест. Штучні – силікагель ($\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), Al_2O_3 , активоване вугілля, металокераміка (висока міцність, але мала питома поверхня).

Можливе розподілення активного компонента наведено на рис. 6.4.

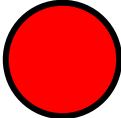
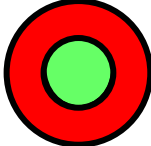
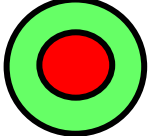
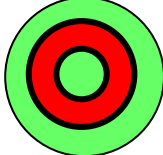
	<p>Рівномірне розподілення активного компонента (червоний колір). Каталізатор працює у кінетичній області, що бажано.</p>
	<p>Коричковий каталізатор. Таке розподілення вигідно, якщо каталізатор працює у внутрішньодифузійній області. Недолік: на поверхні можливе спікання.</p>
	<p>Зовнішній шар захищає від спікання та від отрут.</p>
	

Рис. 6.4 – Схема розподілення активного компонента

Метод нанесення вигідний, якщо активний компонент дуже дорога речовина (платина, паладій). Розрізняють такі каталізатори, виготовлені методом нанесення:

1. Сорбційні каталізатори. Отримують у тих випадках, коли активний компонент сильно адсорбуватиметься на поверхні. Рівномірний розподіл отримати не можна. В процесі адсорбції концентрація каталізатора в розчині різко падатиме і активний компонент адсорбуватиметься на поверхні, не проникаючи всередину. Можна наблизитись до рівномірного розподілу, вводячи конкуруючу речовину.

2. Просочувальні каталізатори. Одержують у тих випадках, коли активний компонент не адсорбується. Розчин активного компонента заповнюватиме всю пору носія, а вода видаляється тільки в процесі сушіння. Рівномірне розподілення також не виходить, оскільки в процесі сушіння під дією капілярних сил розчин переміщується з глибини до устя внаслідок різниці концентрацій. Можна впливати на розподілення, додаючи до розчину ПАР, змінюючи поверхневий натяг розчину.

Схему виготовлення каталізатора методом нанесення наведено на рис. 6.5. Формування непотрібне, оскільки носій вже формований. Якщо активний компонент оксид, то використовують солі легких кислот. Якщо активний компонент метал – його можна отримати на стадії активації шляхом відновлення оксидів.

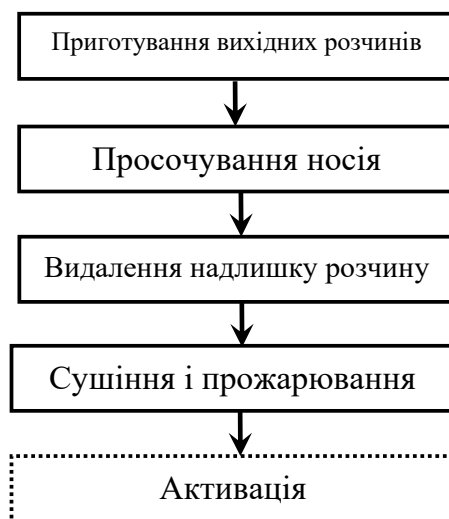


Рис. 6.5 – Схема виготовлення каталізатора методом нанесення

У такий спосіб одержують залізний каталізатор для синтезу аміаку, паладієві каталізатори для очищення газів у виробництві нітратної кислоти, срібний каталізатор для виробництва мурашиного альдегіду, платиновий каталізатор для крекінгу бензинів.

Вакуумування носія перед його зануренням в просочувальний розчин призводить до більш рівномірного розподілення, оскільки повітря, що знаходиться в порах, перешкоджає проникненню розчину. У промисловості рівномірність просочення досягається найчастіше тривалим перебуванням носія в просочувальному розчині та підігріванням останнього.

Схему виготовлення нікелевого каталізатора для конверсії метану в спосіб нанесення активного компонента на носій наведено на рис. 6.6.

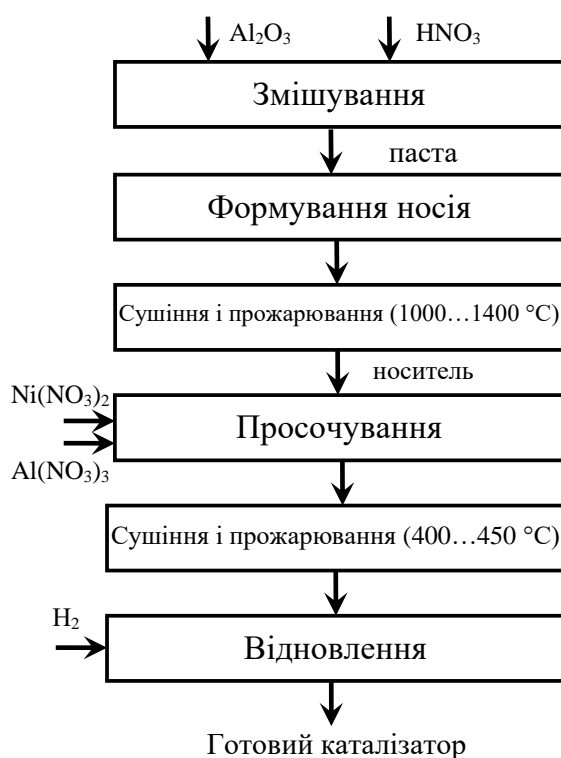
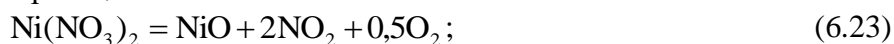


Рис. 6.6 – Схема виготовлення нікелевого каталізатора для конверсії метану

Активним компонентом є нікель, який входить у формі оксиду, потім відновлюється до металу. Склад каталізатору: активний компонент – NiO – 4 %; носій – α -Al₂O₃ – 93 %; активатори – γ -Al₂O₃, MgO, Cr₂O₃ – 3 %.

Після просочування носія розчинами нікол та алюміній нитратів в процесі сушіння та прожарювання відбуваються такі реакції:



6.4.3 Виготовлення каталізаторів сплавленням

В такий спосіб одержують каталізатори двох типів: оксидні (ванадійоксидний каталізатор для окиснення нафталіну у фталієвий ангідрид) і металеві (платинородієвий або платино-паладієво-родієвий для окиснення аміаку). Платина розплавляється і до неї вводяться добавки. З розплаву роблять нитки, у тому числі сплітають сітку.

В такий спосіб виробляють залізний каталізатор для синтезу аміаку (рис. 6.7).

Основний компонент – пористе залізо, яке отримують з Fe₃O₄. Активатори: Al₂O₃ для збереження структури (перешкоджає укрупненню кристалів), CaO, K₂O. Сировина – спеціальне технічно чисте маловуглецеве залізо. Плавлення відбувається в індукційній печі.

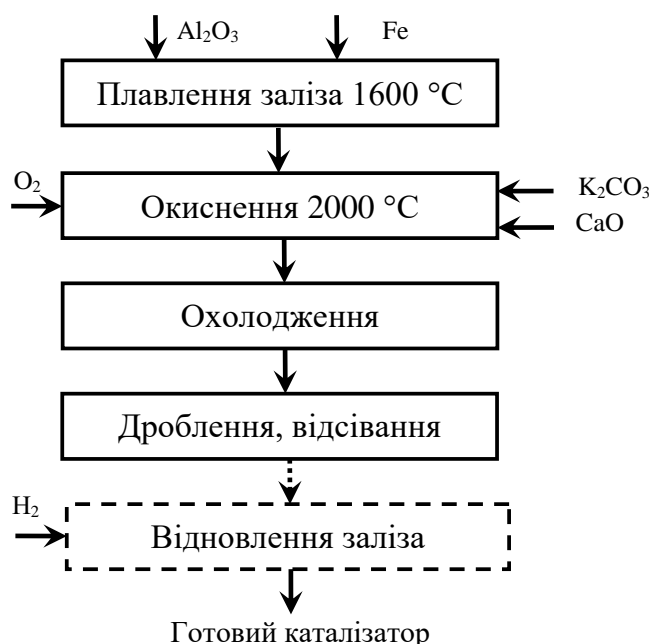


Рис. 6.7 – Схема виготовлення залізного каталізатор для синтезу аміаку

Окиснення заліза відбувається за реакцією:



Відновлення здійснюють азотоводородною сумішшю безпосередньо у колоні синтезу аміаку за реакцією:



Одержаний каталізатор зберігає пористу структуру Fe₃O₄.

6.4.4 Виготовлення каталізаторів в спосіб механічного змішування

Методи механічного змішування поділяють на сухе та мокре змішування.

1. Мокре змішування.
2. Сухе змішування.

Цинк-хромовий каталізатор для одержання метанолу можна отримати і мокрим і сухим змішуванням.

У разі сухого змішування попередньо подрібнені ZnO і Cr_2O_3 перемішують із зволоженням дистильованою водою, вводять графіт (1 %) як пластифікатор і формують таблетки.

У випадку мокрого перемішування до суспензії ZnO додають розчин Cr_2O_3 , потім відділяють воду. Отриману пасту сушать, змішують із графітом та таблетують. Одержаний каталізатор однорідніший за хімічним складом, пористіший і міцніший. Активність його на 10...15 % вища.

6.5 Реактори для каталітичних процесів

Гомогенний каталіз здійснюють у таких самих за конструкцією реакторах, як і для реалізації гомогенних некаталітичних процесів. Реактори для рідкофазових процесів з каталізатором, розчиненим у рідині, є зазвичай, апаратами з механічним, струминним або пневматичним перемішуванням (рис. 4.16, 4.17). Наприклад, поліконденсацію фенолу і альдегіду у водному розчині з хлоридною кислотою в якості каталізатора ведуть в реакторах з механічними мішалками.

Для здійснення газофазових каталітичних процесів використовують камерні та колонні апарати, реактори типу "кожухотрубний теплообмінник", типу "труба в трубі" тощо (рис. 4.11...4.15). Наприклад, гомогенне окиснення SO_2 нітроген оксидами здійснюється в процесі виробництва сульфатної кислоти як в рідкій, так частково і в газовій фазі у вільному об'ємі насадки башт; ендотермічний процес дегідратації пароподібної оцтової кислоти у присутності каталізатора пароподібного триетілфосфату ведуть в трубчастих реакторах, що обігріваються топковими газами, які циркулюють в міжтрубчастому просторі.

Гетерогенні каталітичні процеси зазвичай здійснюють з використанням твердих каталізаторів у реакторах, які ще називають контактними апаратами (КА). Контактні апарати повинні працювати безперервно, забезпечувати режим процесу, близький до оптимального (особливо температурний режим), повинні мати високу інтенсивність, мінімальний гідравлічний опір, просту конструкцію і легко обслуговуватися.

Каталітичні реактори класифікують за фазовим станом реагентів і каталізатора, способом контакту між реагентом і каталізатором, конструктивним виконанням теплообмінних пристроїв.

За фазовим станом реагентів і каталізатора каталітичні реактори поділяють на чотири групи.

I. Реакційне середовище – газ; каталізатор – твердий:

- 1) КА поверхневого контакту;
- 2) КА з фільтрувальним (нерухомим) шаром каталізатора;
- 3) КА із псевдозрідженим (киплячим) шаром каталізатору;
- 4) КА з рухомим каталізатором.

II. Реакційне середовище – рідина; каталізатор – твердий:

- 1) реактори з нерухомим каталізатором;
- 2) реактори із псевдозрідженим (киплячим) шаром каталізатору;
- 3) реактори з потоком завислих частинок каталізатора в рідині;
- 4) реактори з мішалками.

III. Реакційна система – газ – рідина; каталізатор – рідина або суспензія (завислі частинки каталізатора у рідині):

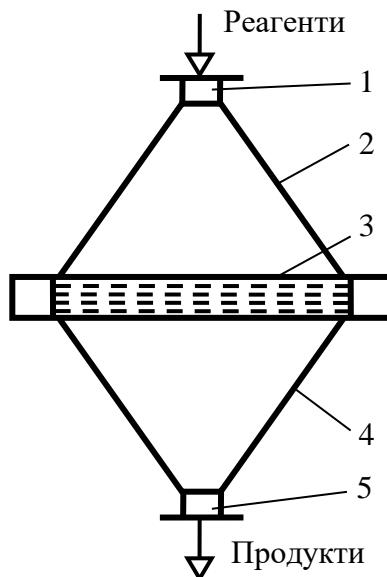
- 1) плівкові насадкові колони;
- 2) барботажи колони;

3) реактори з мішалками.

IV. Реагуючі речовини – рідини, що не змішуються; каталізатор – рідина: реактори з мішалками.

Більшість промислових каталітичних реакторів належить до групи I.

У **КА поверхневого контакту** (рис. 6.8) застосовують каталізатор, виготовлений у вигляді сіток або труб, через які проходить газ.



1 – вхідний штуцер; 2 – верхня конусна частина корпусу; 3 – пакет каталізаторних сіток; 4 – нижня конусна частина корпусу; 5 – вихідний штуцер.

Рис. 6.8 – Схема контактної апарату поверхневого контакту

Каталіз відбувається лише на поверхні каталізатора. При цьому активна поверхня каталізатора невелика. Тому апарати такого типу доцільно застосовувати лише для швидких екзотермічних реакцій на високоактивному каталізаторі, що забезпечує вихід, близький до теоретичного. У корпусі апарату горизонтально закріплені одна над іншою декілька сіток (пакет сіток), виготовлених з активного для даної реакції металу або сплаву. Підігрівання газу до температури запалювання каталізатора здійснюється переважно в самому апараті теплотою випромінювання розжарених сіток. Час зіткнення газу з поверхнею сіток складає тисячні – десятитисячні частки секунди. Такі апарати прості за пристроєм і високопродуктивні. Вони застосовуються для окиснення аміаку на платино-паладієво-родієвих сітках, для синтезу ацетону з ізопропилового спирту на срібних сітках, для конверсії метанолу – на мідних або срібних сітках і т. п.

Інколи, для суміщення каталізу та нагрівання газової суміші, каталізатор наносять на стінки теплообмінних труб.

КА з фільтрувальним шаром каталізатора на сьогодні найбільш поширені. Вони застосовуються для будь-якого типу каталітичних реакцій. У цих апаратах один або декілька шарів каталізатора (контактної маси) нерухомо розміщені на ґратчастій опорі (полиці) або завантажені в трубах. Через нерухомий шар каталізатора пропускається (профільтровується) суміш реагуючих газів або рідкі реагенти у гідродинамічному режимі, наближеному до ідеального витіснення.

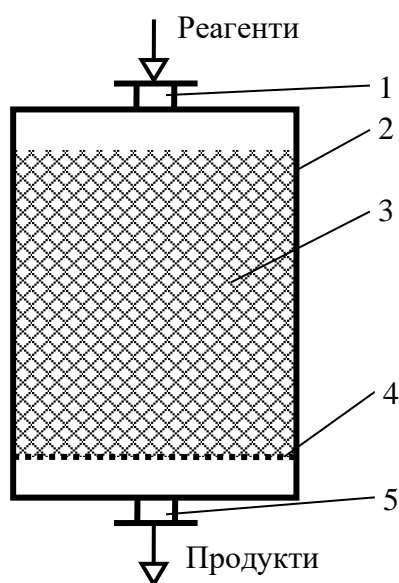
Каталізатор для таких реакторів виготовляють у формі зерен, таблеток або гранул різних розмірів, але, як правило, не менше за 4...5 мм у перерізі, оскільки за більш дрібних частинок різко зростає гідравлічний опір шару каталізатора і легше відбувається його сплавлення. За більших розмірів мало використовується внутрішня поверхня частинок каталізатору. Маса завантаженого каталізатора, кількість шарів каталізатора, їх висота та розташування в

контактному апараті залежать від активності каталізатора, характеру каталітичної реакції, умов теплообміну тощо. Чим активніший каталізатор, вищий рівноважний вихід продукту та більша швидкість реакції, тим меншою є контактна маса, яку необхідно завантажувати в апарат і тим менше висота шару каталізатора.

Особливості конструкції контактних апаратів з фільтрувальним шаром каталізатора переважно залежать від конструктивного оформлення теплообмінних пристроїв, оскільки підтримування оптимального температурного режиму – найскладніше завдання під час конструювання цих апаратів. Для ендотермічних реакцій необхідне підведення теплоти в зону каталізу, а екзотермічних – відведення. Для багатьох каталітичних процесів необхідне тонке регулювання температурного режиму з метою запобігання побічних реакцій.

КА з фільтрувальним шаром каталізатора без теплообмінних пристроїв (рис. 6.9) є найпростішими за конструкцією; вони працюють як адіабатичні реактори. Температурний режим таких апаратів регулюється тільки зміною складу та температури початкового газу. Ці апарати застосовуються у таких випадках:

- якщо реакція належить до практично необоротних екзотермічних;
- за низьких початкових концентрацій реагентів;
- якщо екзотермічні процеси, що відбуваються, мають незначний тепловий ефект.



1 – вхідний штуцер; 2 – корпус; 3 – шар каталізатора; 4 – колосникова решітка; 5 – вихідний штуцер.

Рис. 6.9 – Схема контактної камери з фільтрувальним шаром каталізатора без теплообмінних пристроїв

Маса завантаженого каталізатора, якщо його активність є порівняно невисокою, може бути доволі значною, а його висота сягатиме декількох метрів.

Оскільки зазначені реактори працюють в адіабатичному режимі, то внаслідок перебігу екзотермічного процесу температура в шарі каталізатора зростатиме пропорційно збільшенню ступеня перетворення. Для оборотної екзотермічної реакції, що здійснюється в контактному апараті з фільтрувальним шаром каталізатора без теплообмінних пристроїв, залежність ступеня перетворення від температури має вигляд, наведений на рис. 6.10.

Із зростанням адіабатичного коефіцієнта, тобто із збільшенням теплового ефекту реакції, ступінь перетворення реагентів і відповідно вихід продуктів зменшується внаслідок зростання температури в шарі каталізатора.

Таким апарати є конструктивно простими, але їх використання обмежене внаслідок неможливості забезпечення оптимального температурного режиму.

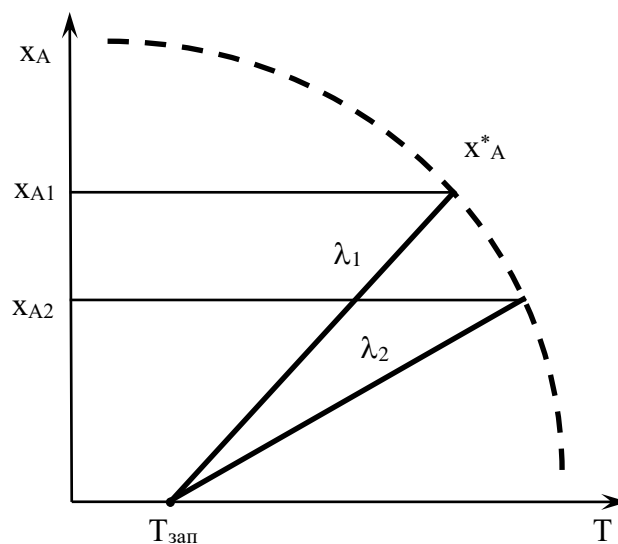


Рис. 6.10 – Залежність ступеня перетворення x_A від температури та величини адіабатичного коефіцієнта λ для оборотних екзотермічних реакцій у контактних апаратах з фільтрувальним шаром каталізатора без теплообмінних пристроїв; $\lambda_1 < \lambda_2$

У більшості сучасних контактних апаратів оптимальний температурний режим забезпечують теплообміном, причому способи відведення і підведення теплоти є однотипними як для екзо-, так і для ендотермічних процесів. За способом підведення (або відведення) теплоти розрізняють такі контактні апарати:

I. КА з періодичним підведенням і відведенням теплоти.

II. КА із зовнішніми теплообмінниками.

III. КА з внутрішніми теплообмінниками:

1) полицьові (із ступінчастим відведенням теплоти):

а) з проміжним теплообміном між полицями;

б) з проміжним охолодженням додатковим введенням холодних реагентів.

2) трубчасті (з безперервним відведенням або підведенням теплоти):

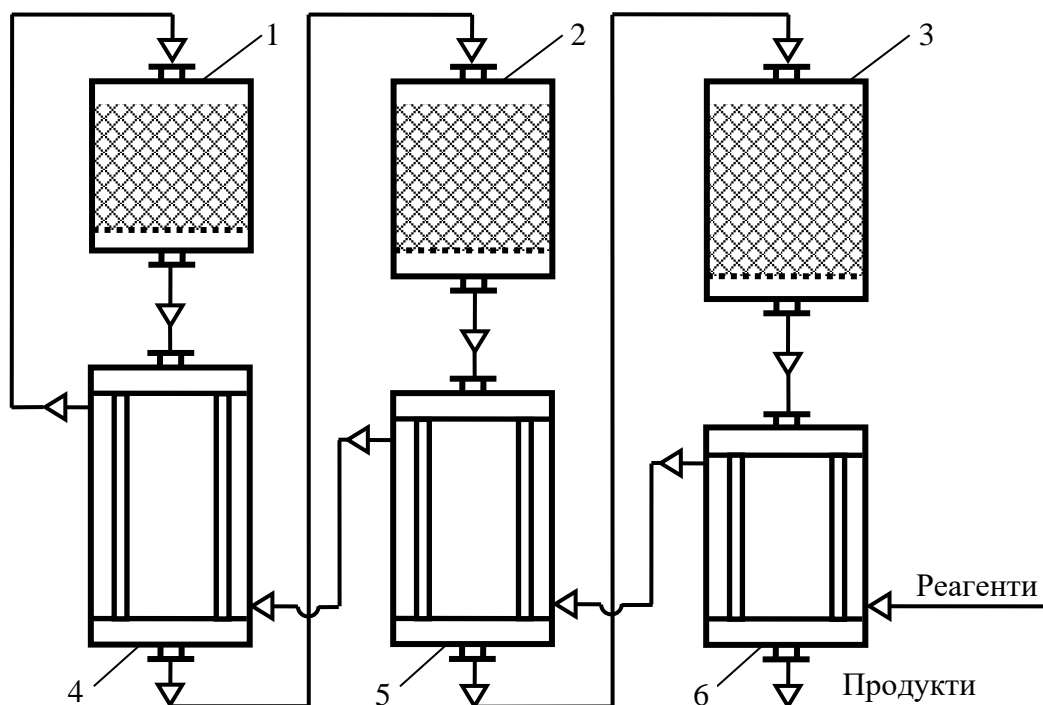
а) з розміщенням каталізатора в трубках;

б) з розміщенням каталізатора в міжтрубному просторі.

IV. Контактні апарати з комбінуванням декількох способів теплообміну.

КА з періодичним відведенням і підведенням теплоти використовуються переважно для ендотермічних каталітичних реакцій. Вони, як правило, одношарові (рис. 6.9), зверху теплоізовані. Принцип їх роботи полягає в почерговому подаванні в шар каталізатора або реагентів, або теплоносія (паливні газы, перегріта пара, повітря). Теплоносій розігріває шар каталізатора, колосникову решітку і футерування до температури реакції, після чого в реактор подають реакційну суміш. Каталізатор, решітка і футерування акумулюють теплоту. Деколи на решітку під каталізатор насипають шар інертного матеріалу – акумулятора теплоти, що збільшує загальну кількість акумульованої апаратом теплоти і період його роботи. Такі апарати характеризуються періодичністю роботи, низькою продуктивністю, а тому є малоефективними.

У **КА із зовнішніми теплообмінниками** каталізатор розділяють на декілька шарів, які розміщують на окремих полицях. Кожна полиця розглядається як окремий ступінь контактування. Підтримування температурного режиму, близького до оптимального, здійснюють теплообміном між стадіями контактування (полицями). Принципову схему контактування з проміжним теплообміном у зовнішніх теплообмінниках зображено на рис. 6.11.

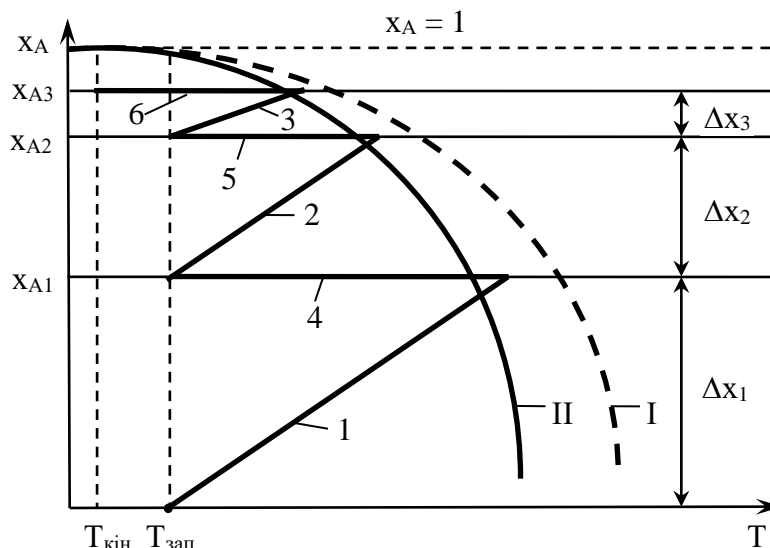


1, 2, 3 – окремі шари каталізатора (контактні апарати); 4, 5, 6 – теплообмінники.
 Рис. 6.11 – Схема контактної апарату із зовнішніми теплообмінниками

Такі схеми переважно використовують для оборотних екзотермічних процесів. Свіжі газоподібні реагенти послідовно подаються в міжтрубний простір теплообмінників (6, 5, 4), де нагріваються за рахунок теплоти прореагованих газових сумішей окремих стадій процесу, до температури початку каталітичної реакції (температури запалювання каталізатора $T_{\text{зап}}$). При цьому газ, який рухається трубним простором, охолоджується, що дає змогу змістити рівновагу в бік цільового продукту на наступній стадії контактування. Потім реагенти послідовно проходять через шари каталізатора в контактних апаратах і трубний простір відповідних теплообмінників.

Відповідно до загальних кінетичних закономірностей, вихід продукту в каталітичному процесі зростає за логарифмічною залежністю. Тому приріст ступеня перетворення реагентів (або приріст виходу продукту) в кожному наступному контактному апараті (ступені контактування) зменшується (рис. 6.12). Відповідно поступово зменшується тепловий ефект процесу і кількість теплоти, яку потрібно відвести з кожного шару. За наявності теплової ізоляції апаратів у кожному шарі каталізатора відбувається адіабатичний процес зростання температури пропорційно підвищенню ступеня перетворення (рис. 6.12).

Кількість каталізатора в апаратах, як правило, послідовно збільшується. Однак ступень перетворення в кожному наступному реакторі послідовно знижується. Охолодження газу в теплообмінниках відповідає горизонталіями 4, 5, 6. Ступень перетворення в кожному шарі каталізатора обмежений перетином адиабати з кривою рівноваги, і тільки в першому шарі він є максимальним і близьким до рівноважного. Отже, чим більше ступенів контактування з проміжним охолодженням має контактний апарат, тим вищим є вихід продукту, а режим – ближчим до оптимального. У сучасних апаратах проміжний теплообмін найчастіше здійснюють у внутрішніх теплообмінниках, розміщених безпосередньо в полицьовому реакторі між шарами каталізатора.



I – рівноважна крива; II – лінія оптимальних температур; 1, 2, 3 – адіабати в шарі каталізатора; 4, 5, 6 – лінії охолодження в теплообмінниках; Δx_1 , Δx_2 , Δx_3 – приріст ступеня перетворення в шарах каталізатора; X_{A1} , X_{A2} , X_{A3} – загальний ступень перетворення в контактному апараті.

Рис. 6.12 – Залежність ступеня перетворення від температури для триступеневого контактування

Поличкові реактори – одні з найпоширених типів контактних апаратів. Принципову схему поличкового контактного апарата наведено на рис. 6.13.

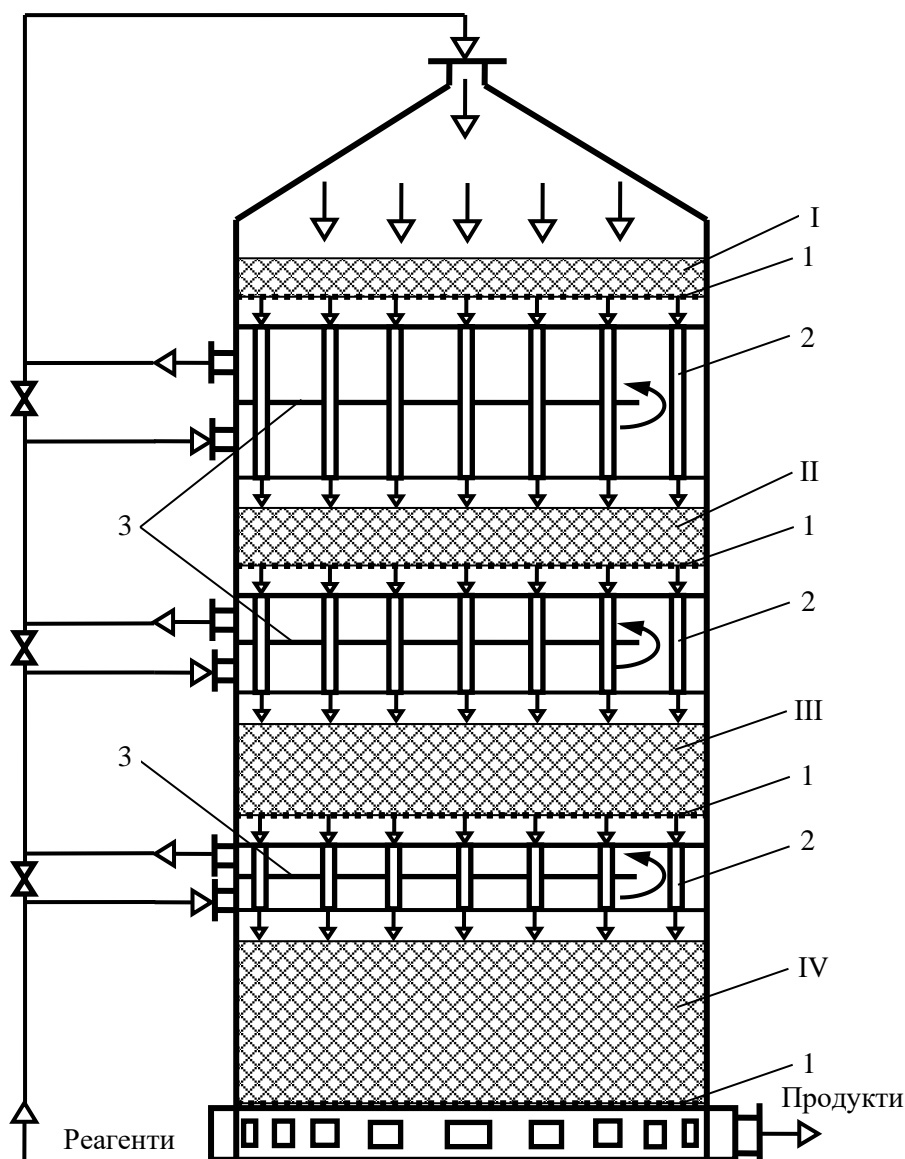
Теплообмінники у таких апаратах розташовані між перфорованими полицями з контактною масою. Подавання газу зверху донизу здійснюється для меншого стирання частинок каталізатора. Висота шару каталізатору в таких апаратах зростає за рухом газу, бо швидкість реакції зменшується, а тому для збільшення ступеня перетворення необхідно збільшувати час контактування. Висота теплообмінників, навпаки, зменшується за ходом газу, бо із збільшенням загального ступеня перетворення зменшується кількість теплоти, що виділяється. Охолодження продуктів реакції, які рухаються трубним простором вмонтованих теплообмінників, здійснюють реагентами, які проходять міжтрубним простором. Унаслідок цього реагенти нагріваються до температури початку реакції – температури запалювання каталізатора.

Графічна залежність ступеня перетворення від температури для цих контактних апаратів аналогічна такій залежності для контактних апаратів із зовнішніми теплообмінниками (рис. 6.12). Проте в контактних апаратах з проміжним теплообміном використання теплоти реакції є гіршим, ніж в реакторах з виносними теплообмінниками.

Контактні апарати з проміжним охолодженням унаслідок введення холодних реагентів застосовують для здійснення екзотермічних оборотних процесів, коли один із реагентів є дешевим і можна застосовувати його надлишок. Такими реагентами можуть бути повітря, вода або водяна пара тощо. Наприклад, під час контактного окиснення сульфур(IV) оксиду до сульфур(VI) оксиду у виробництві сульфатної кислоти у газовий потік перед останнім шаром каталізатора вводять холодне повітря.

Трубчасті контактні апарати. У поличкових контактних апаратах відбувається ступінчасте відведення теплоти (стрибокподібне), каталітична реакція і теплообмін здійснюються відокремлено і послідовно. У трубчастих контактних апаратах каталітична реакція і теплообмін відбуваються безперервно і одночасно. Контактні апарати з каталізатором у трубках використовуються як для екзотермічних, так і для ендотермічних реакцій (рис. 6.14). Для здійснення ендотермічних реакцій у міжтрубний простір апарата подають гарячі топкові гази, які омивають труби з каталізатором. Конструкції таких апаратів є різними, наприклад, як

трубчастого теплообмінника з каталізатором в трубках або як печі, вздовж округи якої розміщені трубки з каталізатором, а в центрі циркулюють топкові гази.



I, II, III, IV – шари каталізатора за ходом газу; 1 – перфорована полицка; 2 – теплообмінник; 3 – перегородка.

Рис. 6.13 – Схема полицкового контактного апарата з проміжними теплообмінниками

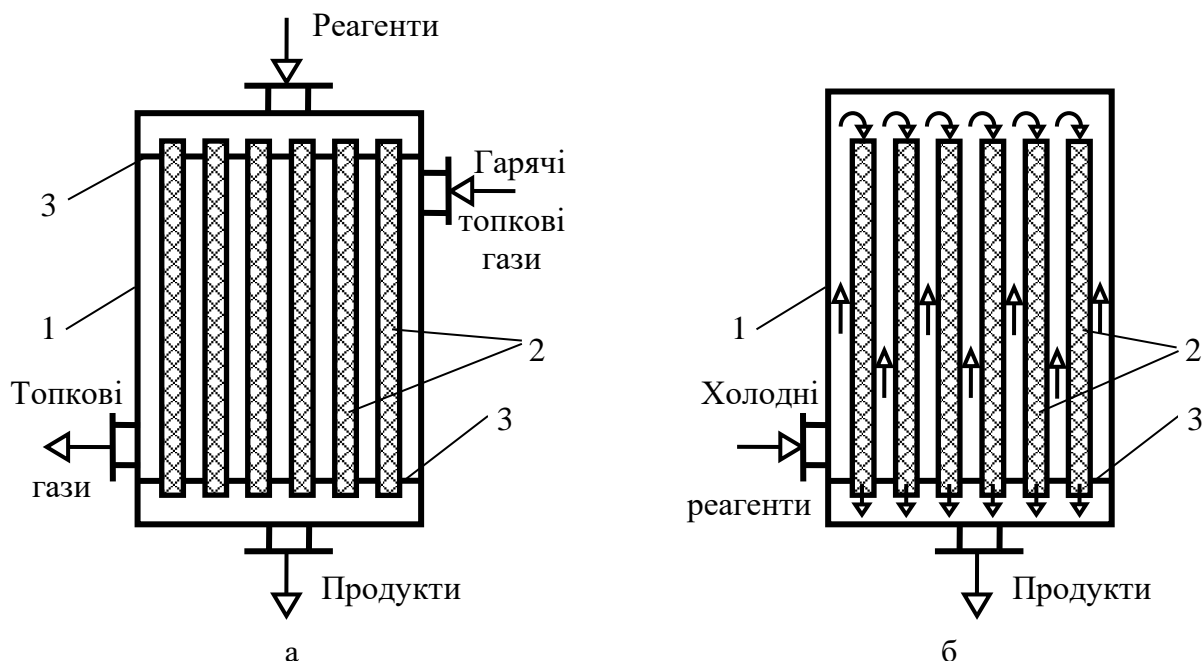
У контактних апаратах, де здійснюється ендотермічний процес (рис. 6.14.а), газоподібні реагенти проходять через каталізаторні трубки прямотечією до теплоносія (гарячих топкових газів), нагріваючись при цьому до температури реакції. За таким принципом сконструйовані і працюють контактні апарати для дегідрування бутану, каталітичної конверсії метану (1 стадія) та інших процесів.

Для здійснення екзотермічних процесів у трубчастих апаратах (рис. 6.14. б) теплообмін здійснюється між каталізатором, розміщеним у трубах, і холодними реагентами, які рухаються знизу вгору міжтрубним простором.

При цьому реагенти нагріваються до температури запалювання каталізатора і вводяться в нього через відкриті зверху каталізаторні труби.

Відведення теплоти в цьому випадку здійснюється безперервно протягом реакції. Незважаючи на це, температурний режим у таких апаратах далекий від оптимального, а в деяких

випадках є менш сприятливим, ніж полицхових реакторах. Унаслідок нерівномірного відведення теплоти верхня і, особливо, середня частина каталізаторних трубок перегрівається, що може призвести до спікання частинок каталізатора і втрати його активності. Нижня частина трубок, яка охолоджується холодними початковими реагентами, працює за температур, нижчих, ніж температура запалювання каталізатора, внаслідок чого активності він не проявляє.



а – для здійснення ендотермічних процесів; б – для здійснення екзотермічних процесів; 1 – корпус; 2 – каталізаторні трубки; 3 – трубні ґрати.

Рис. 6.14 – Схеми трубчастих контактних апаратів

Більш вдалою є конструкція контактних апаратів з подвійними теплообмінними трубками і розміщенням каталізатора в міжтрубному просторі. Подвійні теплообмінні трубки знаходяться в шарі каталізатора, який розташований на перфорованій тарілці. В апаратах з подвійними теплообмінними трубками розподіл відведення теплоти і температур за висотою шару каталізатора є ближчим до оптимальних мов, ніж в простих трубчастих. Але ці апарати також мають недоліки: нерівномірний розподіл температур за перерізом апарата, недостатня інтенсивність відведення теплоти від каталізатора, громіздкість теплообмінних елементів і зменшення, внаслідок цього, корисного об'єму, зайнятого каталізатором.

Створюючи контактні апарати, часто комбінують декілька способів теплообміну. Зустрічаються, наприклад, трубчасто-полицхові апарати із завантаженням каталізатора і на полицях, і в трубах, які розміщені між полицями; полицхові з поєднанням в одному апараті різних способів охолодження між стадіями контактування тощо. У комбінованих багатоступеневих апаратах досягається найбільше наближення до оптимального температурного режиму порівняно з іншими типами апаратів фільтрувального шару. Але всім контактним апаратам із фільтруючим шаром каталізатора притаманні такі недоліки:

1. У фільтрувальному шарі можна використовувати тільки порівняно великі зерна або гранули каталізатора з розмірами не менше як 4...6 мм у поперечнику, бо за менших розмірів частинок різко зростає гідравлічний опір шару. Внутрішня поверхня великих частинок каталізатора для каталізу використовується мало, а це зменшує загальний ступінь використання (продуктивність) каталізатора.

2. Частинки нерухомого каталізатора можуть спікатися і злежуватися, тому зростає гідравлічний опір апарата, порушується рівномірність розподілу газу і знижується каталітична активність каталізатора.

3. Нерухомий шар каталізатора має низьку теплопровідність, а тому швидкість тепловіддачі від шару до поверхні теплообміну мала. Тому інтенсивне відведення теплоти з нерухомого каталізатора і рівномірний розподіл температури у перерізі нерухомого шару є неможливим. Найінтенсивніше відведення теплоти могло б досягатися розміщенням водяних або повітряних холодильників у самому шарі каталізатора, але через низьку теплопровідність нерухомого шару цей спосіб неприйнятний, бо температура каталізатора різко зменшується поблизу холодильників (каталізатор "згасає") і реакція припиняється.

4. Погані умови теплообміну в фільтрувальному шарі каталізатора не дають змоги чітко регулювати температуру і підтримувати оптимальний температурний режим. Відхилення від оптимального температурного режиму знижує продуктивність каталізатора.

5. В апаратах з нерухомим шаром каталізатора його безперервна регенерація, яка необхідна в багатьох процесах технології органічних речовин, є неможливою.

Апарати з псевдозрідженим (киплячим) шаром каталізатора як більш ефективні та інтенсивні дедалі частіше використовують замість апаратів з фільтрувальним шаром. Використання псевдозрідженого шару усуває недоліки, характерні для контактних апаратів з фільтрувальним шаром каталізатора, і дає змогу значно спростити конструкції реакторів. У контактних апаратах з псевдозрідженим шаром каталізатора зазвичай використовують дрібнодисперсний каталізатор із діаметром зерен 0,5...2 мм; деколи використовують каталізатор з більшими розмірами, але не більше як 3 мм. Псевдозріджений шар дрібних частинок каталізатора утворюється в газовому (або рідинному) потоці реагуючих речовин. Для цього газ пропускають знизу вгору через перфоровану перегородку (ґрати), на якій знаходиться каталізатор, з такою швидкістю, щоб шар каталізатора перейшов із нерухомого у пульсуючий стан. У псевдозрідженому шарі зерна каталізатора хаотично рухаються в усіх напрямках, здійснюючи лінійні і вихрові рухи. Унаслідок цього прискорюється дифузія реагентів із ядра потоку до частинок каталізатора. Такий шар нагадує рідину, що кипить, а тому називається киплячим шаром. За гідродинамічним режимом роботи реактори з киплячим шаром наближені до ідеального змішування.

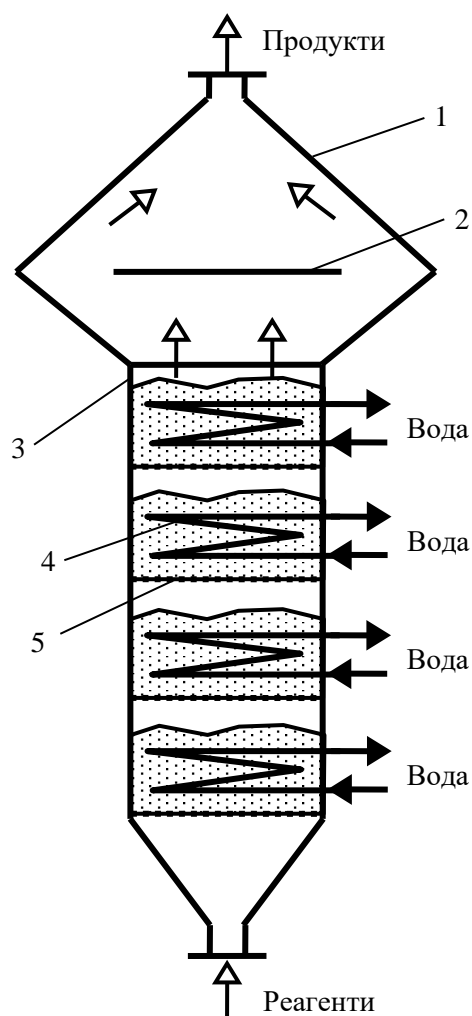
Схему контактного апарата з псевдозрідженим шаром каталізатора для екзотермічних реакцій наведено на рис. 6.15.

У такому контактному апараті є одна або декілька газорозподільних ґрат. Реагуюча газова суміш проходить знизу вгору, створюючи над кожною полицею псевдозріджений шар каталізатора. Продукти реакції виводяться із верхньої розширеної частини апарата (сепаратора), яка призначена для видалення з газу основної маси захоплених потоком частинок каталізатора. Відведення теплоти екзотермічних реакції здійснюється за допомогою водяних холодильників, що розташовані безпосередньо в шарі каталізатора.

Унаслідок безперервного руху твердих частинок теплота переноситься конвекцією і температура всередині шару вирівнюється. Коефіцієнт тепловіддачі від поверхні частинок завислого шару до поверхні теплообміну в сотні й тисячі разів вищий, ніж для фільтрувального шару, тому відведення теплоти із шару каталізатора відбувається без загрози загасання контактної маси. Крім того, у таких апаратах можливе здійснення процесу за високої початкової концентрації реагентів без загрози перегрівання каталізатора. За цієї ж причини відпадає необхідність у попередньому нагріванні вихідних реагентів до температури запалювання каталізатора – вона легко досягається у разі надходження реагентів у шар завдяки високій швидкості теплопередачі. Підбираючи потрібну поверхню теплообміну в кожному шарі, можна досягнути ізотермічного режиму в ньому та максимального наближення до кривої оптимальних температур у реакторі загалом.

Конструкція теплообмінних пристроїв і всього контактного апарата з псевдозрідженим шаром є простою, не потребує складних і громіздких проміжних внутрішніх і зовнішніх теплообмінників, загальна поверхня теплообміну в цих апаратах є меншою, ніж в апаратах з фільтрувальним шаром. Оскільки контактні апарати киплячого шару за температурним режимом роботи наближуються до ізотермічних (в кожному шарі), то їх легко автоматизувати. Ізотермічні умови в псевдозрідженому шарі забезпечують вищий вихід продукту для екзотермічної реакції

порівняно з фільтрувальним шаром. Зміну ступеня перетворення в контактному апараті киплячого шару (з відведенням теплоти із нього) наведено на рис. 6.16.



1 – сепаратор; 2 – відбійна пластина; 3 – корпус; 4 – теплообмінник; 5 – перфоровані ґрати.
Рис. 6.15 – Схема контактної апарату з псевдозрідженим шаром каталізатора

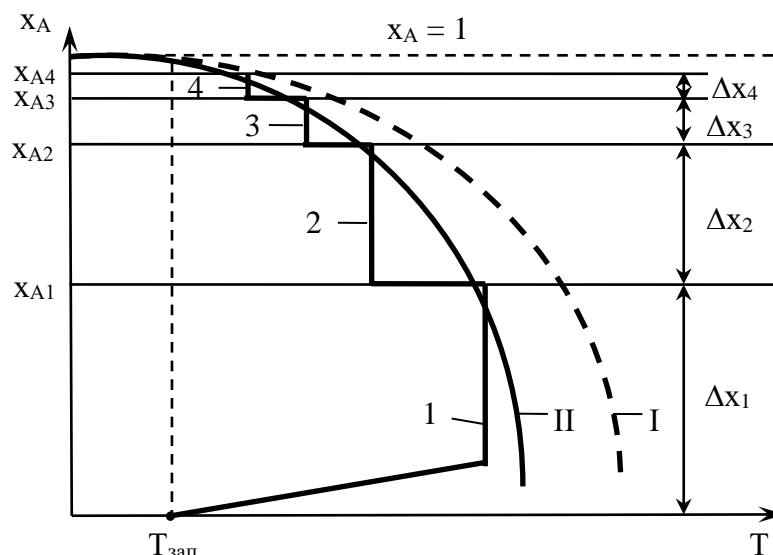
Найважливіша перевага псевдозрідженого шару – це підвищення продуктивності каталізатора внаслідок зменшення розмірів частинок, а звідси, повнішого використання внутрішньої поверхні каталізатора, а також більшого наближення до оптимальних температур.

Головним недоліком псевдозрідженого шару порівняно з нерухомим (фільтрувальним) є зменшення рушійної сили процесу внаслідок інтенсивнішого перемішування газу, а також проходження частини газу через шар завислого каталізатора у вигляді великих "бульбашок".

Зменшення рушійної сили пропорційне ступеню перетворення в цьому шарі. Рушійна сила різко зменшується за високих ступенів перетворення в одному шарі. Використання багатошарових апаратів з киплячим шаром дає змогу зблизити рушійні сили процесів в апаратах з псевдозрідженим і нерухомим каталізатором і одночасно наблизити температурний режим до оптимального. Іншим недоліком каталітичних реакторів киплячого шару є стирання зерен каталізатора, особливо гострих кутів і ребер. Тому для таких апаратів слід використовувати високоміцні, зносостійкі, дрібнозернисті контактні маси; ті каталізатори, які використовуються у апаратах фільтрувального шару, як правило, є непридатними.

Реактори киплячого шару дедалі частіше використовуються в процесах, де зазвичай працювали реактори із фільтрувальним шаром каталізатора, зокрема, в таких процесах: окиснення сульфур(IV) оксиду до сульфур(VI) оксиду; синтезу аміаку; одержання фталевого

ангідриду із нафталіну або ксилолу; окиснення етилену до його оксиду; виробництві акрилонітрилу.



I – рівноважна крива; II – лінія оптимальних температур; 1, 2, 3, 4 – ізотерми в шарі каталізатора; $\Delta x_1, \Delta x_2, \Delta x_3, \Delta x_4$ – приріст ступеня перетворення в шарах каталізатора; $x_{A1}, x_{A2}, x_{A3}, x_{A4}$ – загальний ступень перетворення в контактному апараті.

Рис. 6.16 – Залежність ступеня перетворення від температури для чотирьохступеневого контактування в апараті киплячого шару

У таких процесах, де каталізатор втрачає активність внаслідок різкого охолодження (в ендотермічних процесах) або блокування поверхні частинками твердої фази, наприклад, вуглецю під час перероблення органічної сировини, каталізатор необхідно постійно регенерувати, тобто відновлювати його каталітичну активність. Це здійснюється в каталітичних апаратах з рухомих каталізатором.

Контактні апарати з рухомих каталізатором застосовуються для парофазового крекінгу нафтопродуктів, але можуть використовуватися і в інших процесах каталізу, де потрібна безперервна циркуляція каталізатора між реактором і регенератором. Тут вони успішно конкурують з реакторами завислого шару. Використовують контактні апарати з рухомих каталізатором двох типів:

- із псевдозрідженням дрібнозернистого каталізатора в потоці газу;
- із щільним шаром грубозернистого каталізатора, що рухається в апараті зверху донизу прямоотечією або протитечією до реагуючих газів (парів).

Недоліком установок з рухомих каталізатором є трудність повного відділення пилоподібного каталізатора від газового потоку. У цих установках багато місця займають уловлювачі пилу каталізатора – електрофільтри, циклони, тощо.

Запитання для самоконтролю

1. Наведіть класифікацію каталітичних процесів
2. За яким механізмом відбуваються гомогенні каталітичні процеси?
3. Назвіть переваги і недоліки гомогенних і гетерогенних каталітичних процесів.
4. Дайте визначення гетерогенного каталітичного процесу. Які подібні і відмінні риси гетерогенних каталітичних і некаталітичних процесів?
5. З яких стадій складається гетерогенний каталітичний процес?
6. Сформулюйте головні вимоги до промислових каталізаторів та їх основні

характеристики.

7. З яких компонентів складаються типові каталізатори для гетерогенного каталізу, яка роль кожного із них?

8. Які головні методи одержання промислових каталізаторів?

9. Охарактеризуйте метод виготовлення каталізаторів осадженням, наведіть схему.

10. Наведіть схему одержання ванадієвого каталізатора для окиснення SO_2 .

11. Назвіть методи формування каталізаторів.

12. Охарактеризуйте метод виготовлення каталізаторів нанесенням, наведіть схему.

13. Наведіть схему одержання нікелевого каталізатора для конверсії метану.

14. Наведіть схему одержання залізного каталізатора для синтезу аміаку.

15. Наведіть класифікацію реакторів для здійснення гетерогенного каталізу.

16. Який тип контактних апаратів і чому застосовують для здійснення швидких екзотермічних процесів?

17. У якому випадку контактні апарати виготовляють із зовнішніми (виносними) або вмонтованими теплообмінниками?

18. Порівняйте переваги і недоліки контактних апаратів з фільтрувальним і киплячим шаром каталізатора.

19. У контактних апаратів якого типу можна регенерувати каталізатор без зупинки технологічного процесу?

20. Які вимоги ставляться до каталізаторів у разі їх використання в контактних апаратах з фільтрувальним, киплячим і рухомим шаром каталізатора?

ПЕРЕЛІК РЕКОМЕДОВАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Загальна хімічна технологія: [підруч. для студентів вищих навч. закл.] / В.Т. Яворський, Т.В. Перекупко, З.О. Знак, Л.В. Савчук. – Львів: Національний університет "Львівська політехніка", 2005. – 552 с. Режим доступу: <https://www.twirpx.com/file/43833/>

2. Теорія процесів виробництв неорганічних речовин: [навч. посібник] / І. М. Астрелін, А.К. Запольський, В.І. Супрунчук, Г. М. Прокоф'єва.; за ред. А.К. Запольського. – К.: Вища школа, 1992. – 399 с.

3. Загальна хімічна технологія: підручник / В.Т. Яворський, Т.В. Перекупко, З.О. Знак, Л.В. Савчук. – 3-тє вид., доп. та доопр. – Львів: Видавництво Львівської політехніки, 2014. – 540 с.

4. Конспект лекцій з курсу "Загальна хімічна технологія", частина 1 "Теоретичні основи хімічної технології" для студентів спеціальності 161 – Хімічні технології та інженерія / Л.В. Іванченко, В.Я. Кожухар. – Одеса: ОНПУ, 2017. – 110 с.

5. Конспект лекцій з курсу "Загальна хімічна технологія", частина 2 "Найважливіші хімічні виробництва" для студентів спеціальності 161 – Хімічні технології та інженерія / Л.В. Іванченко, В.Я. Кожухар. – Одеса: ОНПУ, 2019. – 92 с.