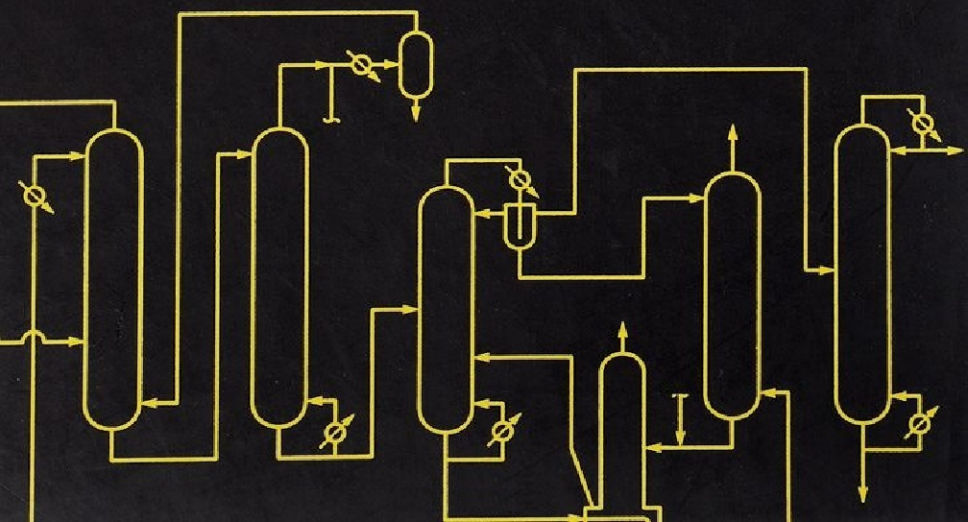


Ю. А. Москвичев
А. К. Григоричев
О. С. Павлов

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ



Ю. А. МОСКВИЧЕВ,
А. К. ГРИГОРИЧЕВ,
О. С. ПАВЛОВ

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

Издание второе, исправленное

ДОПУЩЕНО

*Министерством образования Российской Федерации
в качестве учебного пособия
для студентов образовательных учреждений
среднего профессионального образования*



• САНКТ-ПЕТЕРБУРГ •
• МОСКВА • КРАСНОДАР •
2016

ББК 35я723

М 82

Москвичев Ю. А., Григоричев А. К., Павлов О. С.

М 82 Теоретические основы химической технологии: Учебное пособие. — 2-е изд., испр. — СПб.: Издательство «Лань», 2016. — 272 с.: ил. — (Учебники для вузов. Специальная литература).

ISBN 978-5-8114-2297-5

Рассмотрены теоретические основы химической технологии. Приведены примеры наиболее важных технологических схем применительно к конкретному производству. Большое внимание уделено изложению теоретических основ процессов химического превращения веществ и взаимосвязанных с ними процессов разделения реакционных смесей как неотъемлемых составляющих современного химического производства.

Для студентов средних профессиональных учебных заведений.

ББК 35я723

Обложка

Е. А. ВЛАСОВА

© Издательство «Лань», 2016

© Коллектив авторов, 2016

© Издательство «Лань»,

художественное оформление, 2016

ПРЕДИСЛОВИЕ

Учебное пособие «Теоретические основы химической технологии» для студентов химико-технологических специальностей средних профессиональных учебных заведений издается в нашей стране впервые. Наряду с информацией, дающей базовые знания в области химической технологии, оно содержит обширный материал по теоретическим основам химической технологии, который позволит студентам глубже понять химико-технологические системы. Рассмотренный теоретический материал иллюстрируют примеры наиболее важных, по мнению авторов, технологических схем и конкретных производств.

Процессы химического превращения веществ очень разнообразны. В большинстве современных химико-технологических производств значительное место отводится процессам разделения реакционных смесей. Технология химического превращения веществ основывается на неорганической, органической и физической химии, в частности на разделах, относящихся к термодинамике и кинетике химических реакций, тогда как технология разделения реакционных смесей — преимущественно на закономерностях физической химии, относящихся к молекулярной теории растворов, фазовым равновесиям жидкость — пар и жидкость — жидкость, которые рассматриваются в учебном пособии с позиций межмолекулярного нереакционного взаимодействия и азеотропии.

Для лучшего понимания взаимосвязи процессов химического превращения веществ и разделения смесей с логикой формирования технологических схем в учебное пособие включен материал, касающийся аппаратного оформления химико-технологических процессов, в том числе с использованием аппаратов, совмещающих реакторные и разделительные функции.

В учебном пособии отражены основные принципы создания малоотходных технологических процессов, вопросы энергосбережения и охраны окружающей среды как важнейших компонентов комплексного подхода к проектированию, созданию и управлению химическими производствами в целях усиления практической направленности естественно-научного образования.

При написании учебного пособия авторами были использованы материалы научно-исследовательских работ по внедрению новых технологий в условиях опытного и промышленного произ-

водства, а также материалы лекций для студентов химико-технологических специальностей и для специалистов химической промышленности в рамках системы повышения квалификации и переподготовки.

Авторы выражают благодарность заслуженному деятелю науки и техники РФ, д-ру техн. наук, проф. Станиславу Юрьевичу Павлову, патентному поверенному РФ Татьяне Васильевне Ключевой за помощь в подготовке книги к изданию, за полезные советы и замечания, сделанные в ходе работы над рукописью.

От авторов

Юрий Александрович Москвичев,
заслуженный деятель науки РФ, д-р
хим. наук, проф., член Научного совета
РАН по теоретическим основам
химической технологии, ректор Яро-
славского государственного техниче-
ского университета

ЧАСТЬ I

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ И АППАРАТУРНОЕ ОФОРМЛЕНИЕ ПРОЦЕССОВ ХИМИЧЕСКОГО ПРЕВРАЩЕНИЯ ВЕЩЕСТВ

Глава 1

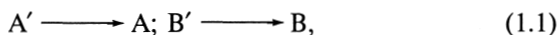
ХИМИЧЕСКОЕ ПРЕВРАЩЕНИЕ ВЕЩЕСТВ, ЕГО СОСТАВЛЯЮЩИЕ И ИХ ОСНОВНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

1.1. Понятие и структура химико-технологического процесса

В процессе химического производства исходные вещества (сырье) перерабатываются в конечный (целевой) продукт. Это осуществляется посредством ряда операций, к которым относятся подготовка сырья для перевода его в реакционноспособное состояние, собственно химическое взаимодействие компонентов сырья и заключительная обработка полученной реакционной смеси. Наряду с основным химическим процессом осуществляются различные механические, физические и физико-химические процессы: перемещение, изменение дисперсности, смешивание и разделение сырья и продуктов, тепло- и массообмен. Совокупность этих процессов, связанных друг с другом и проводимых в определенной последовательности в целях получения из сырья готовой продукции, называют *химико-технологическим процессом* (ХТП).

В общем случае ХТП состоит из трех последовательных этапов (рис. 1.1):

первый — подготовка сырья к химической переработке:



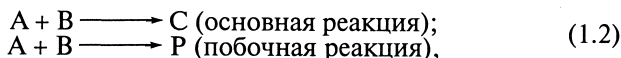
где A', B' — сырье до подготовки; A, B — подготовленное сырье;



Рис. 1.1. Принципиальная схема химико-технологического процесса:

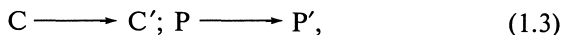
A', B' — сырье до подготовки; A, B — подготовленное сырье; C, P — продукты реакции (целевой и побочный); C' — выделенный целевой продукт; P' — выделенный побочный продукт; A'', B'' — рециркулируемое сырье

второй — химическое превращение подготовленного сырья в продукты реакции, например по двум возможным схемам:



где С — целевой продукт реакции; Р — побочный продукт реакции;

третий — выделение целевого продукта из реакционной смеси и его очистка:



где С' — выделенный целевой продукт; Р' — выделенный побочный продукт.

В отличие от второго этапа ХТП, представляющего собой собственно химический процесс, первый и третий этапы являются, как правило, физическими процессами и состоят из механических, физических и физико-химических операций. Эффективность их осуществления требует соблюдения некоторых условий. Поэтому для каждого конкретного ХТП разрабатывается соответствующий ему технологический режим.

Технологическим режимом называется совокупность параметров, обеспечивающих устойчивое и максимально эффективное проведение ХТП.

Параметром технологического режима называют величину, характеризующую какой-либо аппарат или режим его работы, используемую в качестве основного показателя их действия. Как правило, параметр — величина количественная, что позволяет использовать его для количественной оценки процесса. Значения параметров зависят от типа конкретного ХТП и конструкции аппарата. К основным параметрам ХТП относятся температура, давление, концентрация реагентов, характеристики катализатора, продолжительность контактирования реагентов, объемная скорость потока реагентов и ряд других величин. Оптимальные условия проведения ХТП достигаются таким сочетанием его основных параметров, при котором обеспечиваются наибольший выход целевого продукта заданного качества, высокая скорость, наименьшие себестоимость и загрязнение окружающей среды.

Наиболее важным этапом сложного ХТП является химический процесс, представляющий собой одну или несколько химических реакций, сопровождаемых тепло- и массообменными процессами. Таким образом, химическая реакция является определяющим этапом ХТП.

1.2. Показатели химико-технологического процесса

Об эффективности осуществления любого промышленного ХТП судят прежде всего по таким экономическим показателям, как

приведенные затраты, себестоимость продукции и другим, которые характеризуют весь процесс в целом, его конечный результат без детального рассмотрения внутренней сущности и особенностей процесса.

Для оценки эффективности отдельных этапов ХТП необходимо помимо общих экономических использовать такие показатели эффективности, которые наиболее полно отражают химическую и физико-химическую сущность явлений, происходящих в отдельных аппаратах технологической схемы.

В качестве таких показателей принято прежде всего использовать:

- 1) степень превращения исходного реагента (конверсию);
- 2) селективность (избирательность);
- 3) выход продукта.

Они с разных сторон характеризуют полноту использования возможностей осуществления конкретной химической реакции.

Степень превращения, или конверсия, вещества (реагента) определяется по формуле

$$X_i = \frac{|n_{i_0} - n_i|}{n_{i_0}} = \frac{|\Delta n_i|}{n_{i_0}}, \quad (1.4)$$

где n_{i_0} — количество вещества i в исходной реакционной смеси; n_i — количество вещества i в реакционной смеси, выходящей из аппарата или находящейся в реакторе; Δn_i — изменение количества вещества i в ходе химической реакции.

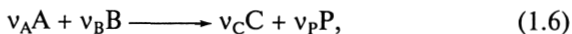
Количество вещества в формуле может быть представлено массой в граммах или килограммах, количеством молей или киломолей, объемом в кубических метрах в случае реакций, проводимых в газовой фазе. Степень превращения изменяется от 0 до 1. Часто ее выражают в процентах.

Обычно конверсию определяют по основному исходному продукту, но можно и по другим исходным реагентам. Степень превращения — очень важный показатель в химической технологии, показывающий расход сырья, она может изменяться в широких пределах — от 4 до 100 %.

Зная степень превращения или задаваясь ею, можно найти количество молей исходного сырья в любой момент времени:

$$n_i = n_{i_0} (1 - X_i). \quad (1.5)$$

Реакция протекает в соответствии со стехиометрическим уравнением



где A , B — исходные вещества (реагенты); C — целевой продукт; P — побочный или сопутствующий продукт; v_A , v_B , v_C , v_P — стехиометрические коэффициенты (в общем виде v_i).

В соответствии с этим стехиометрическим уравнением изменения количеств веществ — участников Δn_i связаны между собой следующими соотношениями:

$$\frac{|\Delta n_A|}{\nu_A} = \frac{|\Delta n_B|}{\nu_B} = \frac{|\Delta n_C|}{\nu_C} = \frac{|\Delta n_P|}{\nu_P} = n = \frac{|\Delta n_i|}{\nu_i}. \quad (1.7)$$

Степени превращения реагентов А и В, участвующих в реакции (1.6), определяются по формулам

$$X_A = \frac{|n_{A_0} - n_A|}{n_{A_0}} = \frac{|\Delta n_A|}{n_{A_0}}; \quad X_B = \frac{|n_{B_0} - n_B|}{n_{B_0}} = \frac{|\Delta n_B|}{n_{B_0}}. \quad (1.8)$$

Из соотношений (1.7) и формул (1.8) следует, что

$$X_B = \frac{|\Delta n_B|}{n_{B_0}} = \frac{\nu_B}{\nu_A} \frac{|\Delta n_A|}{n_{B_0}} = \frac{\nu_B}{\nu_A} \frac{n_{A_0} X_A}{n_{B_0}} \quad (1.9)$$

или

$$X_B = \frac{n_{A_0}/n_{B_0}}{\nu_A/\nu_B} X_A. \quad (1.10)$$

Уравнение (1.10) устанавливает связь между степенями превращения реагентов А и В и позволяет рассчитать неизвестную степень превращения одного реагента, зная степень превращения другого.

Для простых и обратимых реакций, когда имеется одно независимое превращение и одно ключевое вещество, степень превращения является достаточно полной характеристикой материального баланса. Под ключевыми понимают такие участвующие в химических превращениях вещества, которые позволяют полностью охарактеризовать материальный баланс системы.

Для сложных реакций знания конверсии недостаточно, так как в ней заключена только информация о превращении основного исходного компонента и нет сведений о реакциях, в которых он расходуется. В таких случаях направление превращения определяется селективностью и выходом.

Селективность (избирательность) S_i^A — отношение количества полученного целевого продукта n_i (моль, кмоль) к теоретически возможному его количеству $n_{i, \text{теор}}$ (моль, кмоль) при данной степени превращения исходного реагента с учетом количественных соотношений участников реакции:

$$S_i^A = n_i / n_{i, \text{теор}}, \quad (1.11)$$

где А — индекс, обозначающий исходное вещество, по которому рассчитывается селективность; i — индекс, обозначающий продукт реакции, для которого рассчитывается селективность.

Теоретически возможное количество легко рассчитать из уравнений (1.4), (1.5), (1.7):

$$\frac{|n_{i_0} - n_i|_{\text{теор}}}{v_i} = \frac{|n_{i_0} - n_i|}{v_A}; \quad n_{i_{\text{теор}}} = \left| \frac{v_i}{v_A} \right| n_{A_0} X_A + n_{i_0_{\text{теор}}}. \quad (1.12)$$

Принимая, что для продуктов начальное количество $n_{i_0_{\text{теор}}}$ равно 0, т.е. в начальный момент времени в реакционной смеси отсутствуют продукты реакции,

$$S_i^A = \frac{n_i}{\left| \frac{v_i}{v_A} \right| n_{A_0} X_A}. \quad (1.13)$$

Селективность показывает долю полезно израсходованного на целевой продукт сырья. В технологии селективность изменяется от 40 до 100 %. Повышение селективности иногда даже на доли процента дает большой экономический эффект и является путем к интенсификации процессов.

Выход продукта, или так называемый *выход от теории на пропущенное сырье* A_i^A , — это отношение реально полученного количества продукта к максимально возможному его количеству, которое могло бы быть получено при данных условиях протекания химической реакции (или отношение количества молей реально полученного продукта к количеству молей взятого исходного сырья с учетом стехиометрических коэффициентов):

$$A_i^A = \frac{|n_{i_0} - n_i|}{\left| \frac{v_i}{v_A} \right| n_{A_0}}. \quad (1.14)$$

Принимая, как и в отношении селективности, что начальное количество продуктов $n_{i_0_{\text{теор}}} = 0$,

$$A_i^A = \frac{n_i}{\left| \frac{v_i}{v_A} \right| n_{A_0}}. \quad (1.15)$$

При анализе уравнений (1.13) и (1.15) видно, что

$$A_i^A = S_i^A X_A, \quad (1.16)$$

т.е. выход от теории на пропущенное сырье равен произведению селективности на степень превращения. Таким образом, все три показателя химической реакции связаны между собой.

Помимо вышерассмотренных параметров ХТП одним из важных показателей эффективности работы технологического оборудования является его производительность.

Производительность — это количество продукта, производимого в единицу времени τ аппаратом, установкой, цехом:

$$P = n_i / \tau. \quad (1.17)$$

Производительность P может быть измерена в килограммах, тоннах за час, сутки, год и т.д. Например, производительность современного агрегата синтеза аммиака составляет 1360 т аммиака в сутки, производительность установки алкилирования — 300 тыс. т алкилата в год и т.д. Иногда производительность оценивают по количеству переработанного сырья; например, производительность установок атмосферно-вакуумной перегонки нефти (АВТ) составляет 2...3 млн т в год.

Максимально возможная (проектная) для данной установки, агрегата, машины производительность называется *мощностью*. Одним из основных направлений развития химической промышленности является увеличение единичной мощности агрегатов (производительности одного реактора, установки), так как оно ведет к снижению капитальных затрат на выпуск единицы продукции и повышению производительности труда.

Для сравнения работы аппаратов различного устройства и размера, в которых протекают одни и те же процессы, используют понятие «интенсивность».

Интенсивностью работы аппарата называется его производительность, отнесенная к какому-либо размеру аппарата: его объему, площади поперечного сечения [кг/(ч·м³), кг/(сут·м²) и т.д.]. Интенсивность является показателем эффективности работы аппарата. Она позволяет сравнивать по эффективности аппараты разной мощности.

При анализе работы каталитических реакторов принято относить производительность аппарата в целом к единице объема или массы катализатора, загруженного в реактор. Такую величину, численно равную количеству продукта, полученного с единицы объема или массы катализатора, называют *производительностью катализатора*.

При разработке новых ХТП или совершенствовании существующих стремятся к созданию аппаратов высокой интенсивности.

1.3. Классификация химических реакций

Существуют различные типы классификации химических реакций:

1. По характеру системы, в которой протекает реакция, — гомофазные (все компоненты, кроме катализатора, находятся в од-

ной фазе: газофазные, жидкофазные реакции) и гетерофазные (компоненты находятся в двух и более фазах: газ—жидкость, жидкость—жидкость и др.).

2. По зоне протекания химической реакции — гомогенные (осуществляются в объеме какой-либо фазы) и гетерогенные (осуществляются на поверхности раздела фаз).

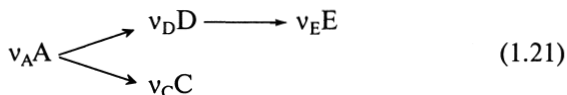
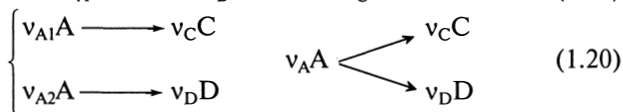
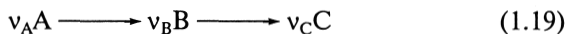
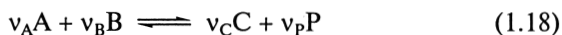
Понятия «фазовое состояние компонентов» и «зона протекания реакции» неравнозначны. Существуют гомофазные гетерогенные процессы — реакция в газовой фазе на поверхности твердого катализатора и гетерофазные гомогенные процессы, когда реагенты находятся в двух несмешивающихся фазах и их взаимодействие идет только в той фазе, где растворен катализатор (например, взаимодействие изобутилена с формальдегидом в присутствии серной кислоты).

3. По использованию в ходе реакции катализатора — каталитические и некаталитические. Каталитические реакции, в свою очередь, подразделяются на гомогенно-каталитические (протекающие в той фазе, в которой находится катализатор) и гетерогенно-каталитические (протекающие на поверхности твердого катализатора).

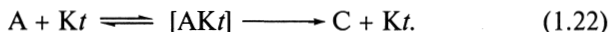
4. По характеру протекания — простые (одностадийные) и сложные (многостадийные).

Простыми называются реакции, в которых протекает одно необратимое превращение и не образуется иных стабильных продуктов, кроме указанных в уравнении реакции.

Сложные реакции состоят из ряда простых реакций, или макростадий. К ним относятся обратимые (1.18), последовательные (1.19), параллельные реакции (1.20) и различные их сочетания (1.21):



5. По механизму протекания — элементарные, протекающие непосредственно при взаимодействии исходных веществ, без видимых микростадий, и неэлементарные, протекающие через ряд микростадий, в которых участвуют промежуточные комплексы или частицы и которых нет в стехиометрическом уравнении, например образование комплекса с катализатором:

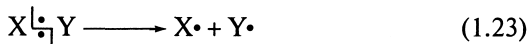


При этом каждая из промежуточных стадий элементарна, а их сочетание составляет механизм реакции.

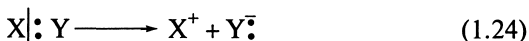
Из-за стадий, составляющих механизм, реакции могут быть подразделены следующим образом.

А. По числу частиц, участвующих в элементарной стадии (молекулярности), — на моно-, би-, тримолекулярные (последние очень редки и в дальнейшем рассматриваться не будут).

Мономолекулярными являются реакции изомеризации (перегруппировки) и расщепления. В зависимости от характера расщепления связи различают гомолитические (радикальные) и гетеролитические (ионные) реакции:



Например, расщепление молекулы хлора под действием света.

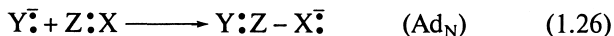
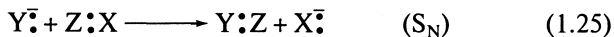


Например, диссоциация в воде соли на ионы.

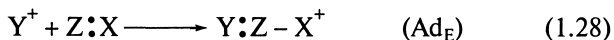
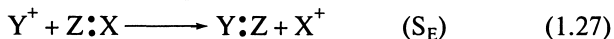
Бимолекулярные элементарные реакции классифицируют по типу разрыва старой и образования новой химической связи и по природе атакующего реагента. Они могут быть нуклеофильными (N), электрофильными (E) и радикальными (R). Каждая из них может быть реакцией замещения (S) или присоединения (Ad).

В нуклеофильных реакциях реагент (нуклеофил) характеризуется повышенной электронной плотностью одного из своих атомов и может быть нейтральной молекулой (H_2O , ROH , RNH_2) или отрицательно заряженным ионом (HO^- , RO^- , NH_2^- , $RCOO^-$).

В молекуле субстрата нуклеофил атакует атом с наименьшей электронной плотностью. Новая связь образуется парой электронов нуклеофила:

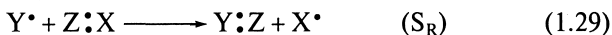


В электрофильных реакциях электрофильный реагент у одного из атомов имеет незаполненную электронную оболочку и является нейтральной молекулой (Cl_2 , SO_3 , BH_3) или катионом (R^+ , NO_2^+ , Cl^+). В молекуле органического вещества электрофил атакует атом с наибольшей электронной плотностью. Новая связь образуется электронной парой субстрата:



При радикальных реакциях атакующая частица имеет у одного из атомов неспаренный электрон и является свободным атомом или радикалом ($Cl \cdot$, $R \cdot$, $RCO \cdot$). При атаке органической молекулы

новая связь образуется между неспаренным электроном радикала и одним из электронов прежней связи, другой электрон образует новый радикал:



Б. По порядку реакции — первого, второго, третьего и дробиного. *Порядком* называется сумма показателей степени у концентрации реагентов в кинетическом уравнении. Порядок реакции определяется видом кинетического уравнения (зависимость скорости реакции от концентрации реагентов).

В. По тепловому эффекту — экзотермические (+Q или $-\Delta H$) и эндотермические ($-Q$ или $+\Delta H$).

Г. По физическим параметрам проведения — высоко- и низкотемпературные, осуществляемые при нормальном, повышенном, среднем и высоком давлении.

Для исследования ХТП наибольшее значение имеют классификации реакций по фазовому состоянию системы, по наличию катализатора, по механизму протекания и тепловому эффекту, а также по физическим параметрам проведения. Именно от типа химических реакций, подпадающих под эти виды классификации, зависит выбор конструкции аппаратов и параметров ХТП.

1.4. Расчет материального баланса реакции

Для технологических и экономических расчетов, определения размеров аппаратов необходим расчет материального баланса, т. е. количественных соотношений в процессе. *Материальный баланс* представляет собой вещественное выражение закона сохранения массы применительно к ХТП: масса веществ, поступивших на технологическую операцию (приход), равна массе веществ, полученных в этой операции (расход), что записывается в виде уравнения баланса.

Количественные соотношения при химических расчетах технологических процессов основаны на стехиометрии протекающих реакций.

В технике количество вещества выражают массой m_i (г или кг). Но в химических реакциях вещества реагируют в молекулярных соотношениях, поэтому для материальных расчетов удобнее пользоваться молярными количествами n_i (моль или кмоль). Масса m_i и количество вещества n_i связаны между собой следующими соотношениями:

$$n_i = m_i/M_i; \quad m_i = n_i M_i, \quad (1.31)$$

где M_i — молекулярная масса, кг/кмоль.

Молярные количества пригодны для характеристики периодических процессов. В технологии наиболее распространены непрерывнодействующие реакторы и установки, характеристикой работы которых является молярный поток F_i (кмоль/ч):

$$F_i = n_i / \tau, \quad (1.32)$$

где τ — продолжительность введения в реактор или выведения из него n_i молей вещества, с.

Рассмотрим простейший случай составления материального баланса для реакций. Среди веществ, участвующих в реакции (1.6), различают исходные реагенты (А, В) и продукты (С, Р).

Основными веществами являются А и С. Обычно А — реагент более дорогостоящий, определяющий основную схему превращений или наиболее просто определяемый аналитически. Из продуктов реакции один целевой, т. е. тот, для производства которого проводится реакция. Он обозначается С, остальные продукты — побочные или сопутствующие. Все компоненты реакции, кроме основного и целевого, обозначают различными буквами латинского алфавита. Все вещества, участвующие в реакции, как уже указывалось выше, связаны между собой соотношениями (1.7), являющимися основным уравнением материального баланса, которое может быть записано как через молярные количества (1.7), так и через молярные потоки:

$$\frac{|\Delta F_A|}{v_A} = \frac{|\Delta F_B|}{v_B} = \frac{|\Delta F_C|}{v_C} = \frac{|\Delta F_P|}{v_P} = F = \frac{|\Delta F_i|}{v_i}, \quad (1.33)$$

где ΔF_i — изменение молярного потока вещества, кмоль/ч.

При этом принимается, что стехиометрические коэффициенты для расходующихся веществ берутся со знаком «минус» (–), а для получающихся — со знаком «плюс» (+).

Используя (1.7) и (1.33), получим уравнения материального баланса:

$$n_i = n_{i_0} + v_i n; \quad F_i = F_{i_0} + v_i F. \quad (1.34)$$

Зная начальные условия реакций и n_i или F_i для одного из ее компонентов, можно по этим формулам найти n и F , а затем по формуле (1.34) — молярные количества или молярные потоки для других компонентов.

Пример 1.1. Рассмотрим реакцию этерификации фталевой кислоты

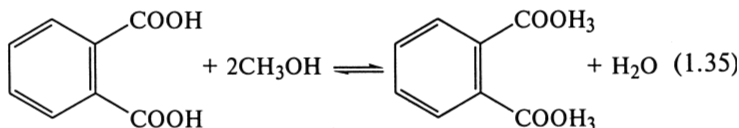


Таблица 1.1

Исходные данные для составления материального баланса

| Количество вещества | А (фталевая кислота) | В (метиловый спирт) | С (диметил-фталат) | Р (вода) |
|---------------------|-------------------------|------------------------|-----------------------|-------------|
| n_{i_0} | 1 | 2 | 0 | 0 |
| n_i | 0,4 | ? | ? | ? |

Составим материальный баланс реакции по заданным исходным данным (табл. 1.1).

Найдем n_{i_0} , n_i для всех компонентов.

$$\frac{n_{A_0} - n_A}{\nu_A} = \frac{n_{B_0} - n_B}{\nu_B} = \frac{n_{C_0} - n_C}{\nu_C} = \frac{n_{P_0} - n_P}{\nu_P} = n.$$

Зная, что $n_{A_0} = 1$ моль и $n_A = 0,4$ моль, находим $n = \frac{0,4 - 1}{-1} = 0,6$.

Используя формулу (1.34), находим количество всех компонентов в реакционной смеси:

$$n_B = n_{B_0} + \nu_B n = 2 - 2 \cdot 0,6 = 0,8 \text{ моль};$$

$$n_C = n_{C_0} + \nu_C n = 0 + 0,6 = 0,6 \text{ моль};$$

$$n_P = n_{P_0} + \nu_P n = 0 + 2 \cdot 0,6 = 1,2 \text{ моль}.$$

В результате реакции по стехиометрии число молей не изменяется. Проверим:

$$n_{A_0} + n_{B_0} = n_A + n_B + n_C + n_P;$$

$$1 + 2 = 0,4 + 0,8 + 0,6 + 1,2 = 3 \text{ моль}.$$

Пример 1.2. В реакции не всегда исходные вещества берутся в стехиометрических отношениях. Одно из исходных веществ может быть взято в избытке для увеличения степени превращения другого или для ускорения реакции. Для рассмотренной в примере 1.1 реакции предположим:

$$n_{A_0} = 2 \text{ моль}, n_A = 0,4 \text{ моль}, n_{B_0} = 5 \text{ моль}.$$

Найдем n и n_i для всех компонентов:

$$n = \frac{n_{A_0} - n_A}{\nu_A} = \frac{0,4 - 2}{-1} = 1,6 \text{ моль};$$

$$n_B = n_{B_0} + \nu_B n = 5 - 2 \cdot 1,6 = 1,8 \text{ моль};$$

$$n_C = n_{C_0} + \nu_C n = 0 + 1,6 = 1,6 \text{ моль};$$

$$n_P = n_{P_0} + \nu_P n = 0 + 2 \cdot 1,6 = 3,2 \text{ моль}.$$

Как и в предыдущем примере, проверим:

$$n_{A_0} + n_{B_0} = n_A + n_B + n_C + n_P;$$

$$2 + 5 = 0,4 + 1,8 + 1,6 + 3,2 = 7 \text{ моль.}$$

Материальный баланс — основа технологических расчетов. Он служит для расчета объемов, схем разделения продуктов, характеристик процесса, кинетических закономерностей, оценки эффективности действующего и проектируемого производства, расходных коэффициентов.

Материальный баланс процесса представляется уравнением, левую часть которого составляет масса всех видов сырья и материалов $\sum_{i=1}^n G_i$, поступающих в реактор, правую — масса получаемых продуктов $\sum_{i=1}^n G'_i$ плюс производственные потери $G_{\text{пот}}$:

$$\sum_{i=1}^n G_i = \sum_{i=1}^n G'_i + G_{\text{пот}}. \quad (1.36)$$

Основой материального баланса являются законы стехиометрических соотношений и сохранения массы вещества. Материальный баланс составляется по уравнению суммарной реакции с учетом побочных реакций.

Баланс составляется на массу (кг, т), количество (моль, кмоль) или единицу массы (1 кг) либо единицу количества (1 моль), а при непрерывном производстве — на производительность по основному продукту (кг/ч, т/ч, кмоль/ч).

Для рассматриваемой реакции (1.35)

$$G_A + G_B = G'_A + G'_B + G'_C + G'_P + G_{\text{пот}}.$$

Исходя из количества (кмоль) и молекулярных масс веществ (см. табл. 1.1) можно записать:

$$2 \cdot 166 + 5 \cdot 32 = 0,4 \cdot 166 + 1,8 \cdot 32 + 1,6 \cdot 194 + 3,2 \cdot 18 + G_{\text{пот}}.$$

Так как мы составляем теоретический баланс, то $G_{\text{пот}} = 0$.

Массовые и мольные доли соединений рассчитываются соответственно по уравнениям (1.37) и (1.38):

$$\omega_i = m_i / \sum_{i=1}^n m_i; \quad (1.37)$$

$$N_i = n_i / \sum_{i=1}^n n_i. \quad (1.38)$$

Таблица 1.2

Материальный баланс процесса этерификации фталевой кислоты метиловым спиртом

| Компонент | Молекулярная масса M , кг/кмоль | Масса m , кг | Массовая доля ω , % | Количество n , кмоль | Мольная доля N , % |
|------------------|-----------------------------------|-----------------|----------------------------|------------------------|----------------------|
| | | <i>Взято</i> | | | |
| Фталевая кислота | 166 | 332 | 67,5 | 2 | 28,6 |
| Метиловый спирт | 32 | 160 | 32,5 | 5 | 71,4 |
| Диметилфталат | 194 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Вода | 18 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Всего | — | 492 | 100 | 7 | 100 |
| | | <i>Получено</i> | | | |
| Фталевая кислота | 166 | 66,4 | 13,5 | 0,4 | 5,7 |
| Метиловый спирт | 32 | 57,6 | 11,7 | 1,8 | 25,7 |
| Диметилфталат | 194 | 310,4 | 63,1 | 1,6 | 22,9 |
| Вода | 18 | 57,6 | 11,7 | 3,2 | 45,7 |
| Всего | — | 492 | 100 | 7 | 100 |

Следует иметь в виду, что суммарное количество вещества (моль) исходных соединений и суммарное количество (число моль) продуктов реакции могут совпадать или не совпадать в зависимости от стехиометрии реакции, что сумма массовых и мольных долей всех исходных соединений и продуктов реакции равны 1, или 100 % (табл. 1.2).

Практический материальный баланс дополнительно учитывает исходное сырье и готовую продукцию, вспомогательные материалы, катализаторы, растворители, все побочные реакции и т.д., так как на основе такого баланса определяются расходные коэффициенты и экономические показатели процесса: затраты на сырье и материалы, себестоимость продукции и т.д. При составлении баланса учитываются отдельно все потоки, входящие в аппарат и выходящие из него.

1.5. Термодинамические характеристики химических реакций

В самом широком смысле термодинамика — это наука о преобразовании энергии. Понятие «энергия» неотъемлемо от движения материи. Движение связано с материей, являясь формой ее существования, а энергия есть мера движения материи. Факт взаимного превращения различных форм движения материи при сохранении количества этого движения является содержанием *закона сохранения и превращения энергии*.

При проектировании ХТП важное место занимают термодинамические расчеты химических реакций. Они позволяют сделать заключение о принципиальной возможности данного химического превращения, предварительно выбрать условия проведения процесса, определить равновесный состав продуктов, рассчитав теоретически достижимые степени превращения исходных веществ и выходы продуктов, а также энергетические эффекты (теплота реакции, теплота изменения агрегатного состояния и т.д.), что необходимо для составления энергетических балансов и определения энергетических затрат.

Химическая термодинамика позволяет полностью описать состояние системы с помощью четырех наблюдаемых параметров состояния: состава, давления, температуры и объема. Из них первые три — интенсивные свойства системы, т.е. не зависят от ее массы. Объем — экстенсивное свойство, зависящее от массы (количества) вещества.

Для чистого гомогенного вещества состав постоянен. Три остальных параметра взаимосвязаны. Поэтому для описания состояния системы необходимо определить только два из них: например, давление P является некоторой функцией температуры T и объема V :

$$P = f(T, V). \quad (1.39)$$

Следовательно, при различных T и V значение P можно определить из математического соотношения — уравнения состояния, например из уравнения Менделеева — Клапейрона:

$$PV = \frac{m}{M} RT, \quad (1.40)$$

где m — масса вещества, г; M — молекулярная масса вещества, г/моль; R — универсальная газовая постоянная [8,314 Дж/(моль · К)].

Теоретическое соотношение выведено для идеальных газов. Оно не является справедливым для всех случаев. Состояние идеального газа — гипотетическое состояние, достигаемое для реального газа только при малых давлениях, когда взаимодействие между молекулами газа слабо. В первом приближении многие реальные газы при давлении, меньшем или равном 0,1 МПа (≈ 1 атм.), можно

рассматривать как идеальные и определять их параметры состояния, пользуясь уравнением (1.40).

Расчеты по этой формуле при повышенном давлении приводят к недопустимым ошибкам. Так, при увеличении давления даже для простейших газов до 50 МПа возникают ошибки до 600 %. Поэтому имеется огромное количество эмпирических уравнений, пригодных только в узких пределах.

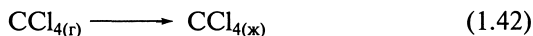
Основные соотношения химической термодинамики. Термодинамические расчеты химических процессов основаны на применении к ним первого и второго законов (начал) термодинамики. В термодинамическом явлении рассматривается совокупность взаимодействующих (химически или другим образом) тел и связанных с этим явлением их свойств. Эта совокупность состоит из системы и внешней среды. Например, для этерификации в замкнутом сосуде система — смесь реагирующих веществ, внешняя среда — реакционный сосуд и нагреватель.

В начале превращения система находится в некотором заданном исходном (начальном) состоянии, а после превращения переходит в новое для нее конечное состояние.

Химическое превращение вещества называется реакцией:



физическое превращение — процессом:



Все эти изменения сопровождаются энергетическими изменениями, в частности выделением или поглощением теплоты. Термодинамическая система (физическая или химическая) находится в состоянии равновесия, если ее состав и свойства не претерпевают видимых изменений при постоянных внешних условиях в течение неограниченного времени (при этом возможны небольшие колебания около точки равновесия, протекание прямой и обратной реакций и т.д.).

Любая система должна стремиться к равновесию, но иногда скорость приближения к нему неизмеримо мала — система находится в состоянии метастабильного равновесия. Обычно быстрый переход к истинному равновесию вызывает добавление катализатора. Так, например, нитроглицерин и бензол в реальных условиях термодинамически неустойчивы, но существуют в состоянии метастабильного равновесия неопределенно долгое время. Система $H_2 + O_2$, реакция для которой термодинамически возможна, также вполне устойчива при нормальных условиях. При внесении катализатора переход от метастабильного к истинному равновесию происходит скачкообразно, иногда со взрывом, как, например, для нитроглицерина.

Энтальпия реакции. Протекание химической реакции сопровождается изменением энергии системы. Абсолютное значение энергии не может быть определено, так как нельзя привести систему в состояние, лишенное энергии. Но изменение энергии в результате протекания процесса можно определить, начиная отсчет от любого состояния системы, условно присвоив ему значение энергии, равное нулю.

В общем случае энергия системы складывается из кинетической энергии движения системы в целом, потенциальной энергии, обусловленной положением системы в каком-то внешнем поле, и внутренней энергии U .

Обычно в химической термодинамике рассматривают неподвижные системы в отсутствие внешнего поля — тогда полная энергия системы равна внутренней. Внутренняя энергия состоит из суммы кинетической энергии молекулярного движения, энергии межмолекулярного взаимодействия, химической энергии молекул (внутримолекулярной), энергии электронного возбуждения и т. д.

Теплота Q , сообщенная системе, идет на приращение внутренней энергии U :

$$\Delta U = U_2 - U_1, \quad (1.43)$$

где ΔU — приращение внутренней энергии, кДж; U_2 — внутренняя энергия конечной системы, кДж; U_1 — внутренняя энергия исходной системы, кДж.

Теплота также идет на преодоление сопротивлений, препятствующих изменению состояния системы, т. е. на совершение работы A (кДж). Следовательно,

$$Q = \Delta U + A. \quad (1.44)$$

В отличие от энергии теплота и работа не являются функциями системы, так как они всегда связаны с передачей энергии. Поэтому они относятся к процессу, но не к состоянию.

Если на систему действует только постоянное внешнее давление, то для бесконечно малого изменения состояния уравнение (1.44) примет вид

$$\delta Q = dU + \delta A = dU + PdV, \quad (1.45)$$

где δQ — бесконечно малое количество теплоты; dU — полный дифференциал внутренней энергии системы; δA — бесконечно малое количество работы.

При изохорном процессе ($dV = 0$) можно записать

$$\delta Q = dU_V, \quad (1.46)$$

где dU_V — полный дифференциал внутренней энергии системы при постоянном объеме.

Химические превращения чаще протекают при постоянном давлении. Перепишем формулу (1.45) следующим образом:

$$\delta Q_P = d(U + PV). \quad (1.47)$$

После интегрирования от U_1 до U_2 и от V_1 до V_2 имеем

$$Q_P = U_2 - U_1 + PV_2 - PV_1; \quad (1.48)$$

$$Q_P = (U_2 + PV_2) - (U_1 + PV_1), \quad (1.49)$$

где $U + PV$ — энтальпия H реакции.

Следовательно,

$$Q_P = H_2 - H_1 = \Delta H, \quad (1.50)$$

где ΔH — изменение энтальпии реакции или теплота химической реакции при постоянном давлении, кДж/моль.

Изменение энтальпии реакции относится к системе и определяется ее начальным и конечным состояниями (закон Гесса). Абсолютное значение энтальпии не может быть определено, поскольку невозможно определить внутреннюю энергию системы. Наличие энтальпии реакции свидетельствует об изменении энергии системы. Если при реакции происходит выделение энергии (экзотермическая реакция), то $H_2 < H_1$ и ΔH отрицательна (-), если протекает эндотермическая реакция, то $H_2 > H_1$ и ΔH положительна (+), т. е. ΔH по знаку противоположна тепловому эффекту реакции, принятому в термодинамике.

Из закона Гесса вытекают следующие положения:

- 1) теплота образования соединения из исходных веществ не зависит от способа получения этого соединения;
- 2) теплота разложения соединения до определенных исходных веществ равна и противоположна по знаку теплоте образования соединения из этих же веществ;
- 3) если из двух разных систем в результате различных процессов образуются одинаковые продукты, то разность между теплотами этих процессов равна теплоте перехода первой системы во вторую.

Пользуясь законом Гесса, можно вычислить неизвестную теплоту реакции путем комбинирования стехиометрических уравнений и теплот других известных реакций, а также энтальпий реакций, которые невозможно определить экспериментально калориметрическим методом.

При проведении термодинамических расчетов необходимо все исходные данные относить к одинаковым «стандартным» условиям, в которых все продукты находятся в термодинамически устойчивом состоянии, а именно: при давлении 0,1 МПа и температуре 298 К (25 °С).

Примерами устойчивого состояния для некоторых химических элементов являются: для С — аллотропная модификация графит,

для S — аллотропная кристаллическая ромбическая модификация (S_8), для Br — жидкое фазовое состояние (Br_2), для N — газообразное фазовое состояние (N_2).

Для органических соединений гипотетическое состояние — идеальный газ. Если исходные соединения и продукты находятся в других состояниях, это указывается специально. Тогда необходимо учитывать энтальпию фазовых переходов:

$$\Delta H^\circ_{\text{крист}}; \Delta H^\circ_{\text{плав}}; \Delta H^\circ_{\text{исп}}; \Delta H^\circ_{\text{конд}}; \Delta H^\circ_{\text{модиф}}$$

(соответственно кристаллизация, плавление, испарение, конденсирование, модифицирование).

Энтальпию химической реакции можно определить по теплотам образования ΔH°_{f298} участвующих в ней простых веществ:

$$\Delta H^\circ_{298} = \sum_{i=1}^n (v_i \Delta H^\circ_{f298i})_{\text{прод}} - \sum_{i=1}^n (v_i \Delta H^\circ_{f298i})_{\text{исх}}, \quad (1.51)$$

где ΔH°_{298} — тепловой эффект реакции, кДж/моль; ΔH°_{f298} — стандартная энтальпия образования вещества, кДж/моль.

Стандартные энтальпии образования элементов (простых веществ) принимаются равными нулю. При определении ΔH°_f для веществ в разных агрегатных состояниях необходимо учитывать энтальпию агрегатных переходов $\Delta H^\circ_{\text{агрег}}$.

Энтропия реакции. Второй закон термодинамики вводит новую функцию состояния — энтропию dS , которая характеризует направление процесса. Математическое выражение энтропии предложено Р. Клаузиусом:

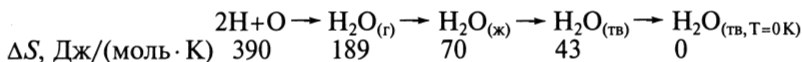
$$dS = \delta Q/T. \quad (1.52)$$

Энтропия — однозначная, непрерывная и конечная функция состояния системы. Следовательно, изменение ее не зависит от пути агрегатного перехода и определяется только начальным и конечным состояниями системы:

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \sum_{i=1}^n (v_i S_i)_{\text{прод}} - \sum_{i=1}^n (v_i S_i)_{\text{исх}}. \quad (1.53)$$

Энтропия — экстенсивное свойство системы, зависящее от массы веществ. Чаще всего ее относят к 1 моль вещества и выражают в Дж/(моль · К). По знаку изменения энтропии процессы делятся на положительные (самопроизвольные) и отрицательные (несамопроизвольные). Таким образом, зная знак ΔS , можно говорить о направлении процесса. Самопроизвольные процессы происходят без затраты энергии извне, например расширение газа, смешивание газов, уменьшение давления.

Энтропию можно представить как меру неупорядоченности системы. Если рассмотреть ряд превращений:



то изменение энтропии отражает изменение количества движущихся частиц, изменение количества движения. Чем меньше частиц, чем более ограничено их движение, тем меньше энтропия системы, и, наконец, при 0 К энтропия равна нулю, остаются только небольшие колебания молекул около положения равновесия.

Из этого положения делается важный вывод о возможности определения абсолютной энтропии соединения, о чем и говорит третье начало термодинамики: $S = 0$ при $T = 0 \text{ К}$.

В среднем энтропия составляет:

для твердых тел 29... 180 Дж/(моль · К);

для алмаза с очень жесткой упорядоченной структурой 2,44 Дж/(моль · К);

для жидкостей и газов 100... 380 Дж/(моль · К).

Энтропия — очень удобная функция, с помощью которой довольно просто производят расчеты равновесий химических реакций.

Энергия Гиббса. Наиболее полно химическое равновесие системы определяется по изменению энергии Гиббса:

$$\Delta G_T^\circ = \Delta H_T^\circ - T\Delta S_T^\circ. \quad (1.54)$$

Это выражение позволяет вычислить энергию Гиббса с помощью третьего (абсолютное значение ΔS_T°) и первого (ΔH_T°) законов термодинамики. Энергия Гиббса — однозначная, непрерывная и конечная функция состояния системы, изменение которой не зависит от пути перехода и определяется начальным и конечным состояниями:

$$\Delta G_T^\circ = \sum_{i=1}^n (v_i \Delta G_{fTi}^\circ)_{\text{прод}} - \sum_{i=1}^n (v_i \Delta G_{fTi}^\circ)_{\text{исх}}, \quad (1.55)$$

где ΔG_T° — изменение энергии Гиббса, кДж/моль; ΔG_{fTi}° — энергия Гиббса образования вещества, кДж/моль; T — температура, К.

Абсолютное значение энергии Гиббса не может быть определено, так как нет абсолютного значения ΔH_T° . Поэтому всегда определяется ее изменение по отношению к какому-то стандартному значению.

Энергия Гиббса является истинной мерой движущей силы реакции. Ее величина и знак определяют направление процесса и состояние равновесия.

Рассмотрим влияние энергии Гиббса на условия проведения химической реакции.

1) $\Delta G_T^\circ < 0$ — возможно самопроизвольное протекание реакции при данных условиях.

Таблица 1.3

**Термодинамические характеристики реакции дегидрирования
изопропилбензола**

| $T, \text{ K}$ | $\Delta H_T^\circ, \text{ кДж/моль}$ | $\frac{\Delta S_T^\circ}{\text{Дж/(моль} \cdot \text{K)}}$ | $\Delta G_T^\circ, \text{ кДж/моль}$ |
|----------------|--------------------------------------|--|--------------------------------------|
| 298 | 118,29 | 0,138 | 77,16 |
| 913 | 140,45 | 0,353 | -182,00 |

Например, для реакции



$$\Delta G_{f298}^\circ = -432,6 \text{ кДж/моль.}$$

Но при температуре 298 К реакция практически не идет, так как скорость ее при этой температуре неизмеримо мала. Для полного представления о протекании реакции термодинамических расчетов мало, так как термодинамика не связана с продолжительностью и со скоростью реакции.

Если в системе протекает несколько параллельных реакций, то наиболее вероятна та, которая протекает с наименьшим ΔG_T° ;

2) $\Delta G_T^\circ \approx 0$ — система близка к состоянию равновесия;

3) $\Delta G_T^\circ > 0$ — реакция может протекать только с затратой энергии, поступающей извне. Если ΔG_T° невелика, может быть достаточно только повышения температуры, например для реакции дегидрирования изопропилбензола (табл. 1.3).

Таким образом, при $\Delta H_T^\circ > 0$ и $\Delta G_T^\circ > 0$ в рассматриваемом случае можно в соответствии с формулой (1.54) повышением температуры добиться благоприятного для течения данной реакции изменения энергии Гиббса ΔG_T° . При больших положительных значениях ΔG_T° тепловой энергии недостаточно для проведения реакции. В этих случаях пользуются более насыщенными видами энергии: электрической, фотохимической, радиоактивным излучением.

Следовательно, энергия Гиббса является действительно критерием движущей силы реакции.

1.6. Расчет теплового баланса реакций

В основе энергетического баланса реакции (процесса) лежит закон сохранения энергии, согласно которому в замкнутой системе сумма энергий всех видов постоянна. Частным и наиболее распространенным в химическом производстве видом энергетического

баланса является тепловой баланс: приход теплоты в данной технологической операции равен расходу теплоты в ней, что записывается в форме уравнения теплового баланса:

$$\sum_{i=1}^n Q_{i \text{ приход}} = \sum_{i=1}^n Q_{i \text{ расход}} \quad (1.57)$$

Статьями прихода и расхода в тепловом балансе являются тепловые эффекты реакций ΔH , теплота фазовых переходов Q_1 , теплосодержание веществ, участвующих в процессе Q_2 , теплота, подводимая в аппарат извне и выводимая из аппарата Q_3 , тепловые потери Q_4 в данной технологической операции:

$$\Delta H + Q_1 + Q_2 + Q_3 = \Delta H' + Q'_1 + Q'_2 + Q'_3 + Q'_4, \quad (1.58)$$

где величины со штрихами (') относятся к статьям расхода.

Тепловые вклады в баланс рассчитывают по приведенным выше формулам, например тепловой эффект химической реакции — по формуле (1.51).

Теплота фазовых переходов

$$Q_1 = \sum_{i=1}^n (m_i q_i), \quad (1.59)$$

где m_i — масса вещества, кг; q_i — удельная теплота соответствующего фазового перехода (испарения, конденсации, растворения, кристаллизации), кДж/кг.

Теплосодержание веществ

$$Q_2 = \sum_{i=1}^n (m_i c_i) t, \quad (1.60)$$

где m_i — масса вещества, кг; c_i — удельная теплоемкость вещества, кДж/(кг·К); t — температура, °С.

В системе приход и расход теплоты рассчитывают: потери теплоты теплоносителем по формуле

$$Q_3 = \sum_{i=1}^n [m_i c_i (t_{\text{ТН}}^{\text{нач}} - t_{\text{ТН}}^{\text{кон}})], \quad (1.61)$$

где c_i — удельная теплоемкость теплоносителя, кДж/(кг·К); $t_{\text{ТН}}^{\text{нач}}$ и $t_{\text{ТН}}^{\text{кон}}$ — начальная и конечная температуры теплоносителя, °С;

теплопередачу через стенку по формуле

$$Q_4 = K_T F (t_{\text{ТН}} - t_{\text{пр}}) \tau, \quad (1.62)$$

где K_T — коэффициент теплопередачи, Вт/(м²·К); F — площадь поверхности теплообмена, м²; $t_{\text{ТН}}$ — температура теплоносителя, обогревающего аппарат, °С; $t_{\text{пр}}$ — температура подогреваемого продукта, °С; τ — время, с.

Тепловой баланс составляется по результатам материального баланса на единицу производимого продукта или на цикл работы аппарата. Тепловой баланс используется для определения расхода теплоносителя и хладагента, расчета поверхности греющих и охлаждающих элементов и подбора оптимального теплового режима процесса.

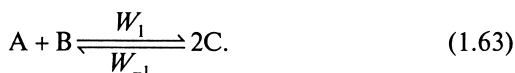
1.7. Равновесие химических реакций

При приходе или расходе энергии в форме теплоты или работы происходит изменение состояния термодинамической системы (значений термодинамических параметров), называемое *термодинамическим процессом*. Процессы, представляющие собой непрерывный ряд равновесных состояний, называют равновесными. В *равновесное состояние* система приходит при постоянных внешних условиях и характеризуется неизменностью во времени термодинамических параметров, отсутствием потоков вещества и теплоты.

Устойчивое равновесие характеризуется следующими общими условиями:

- 1) неизменностью равновесного состояния системы во времени при постоянных внешних условиях;
- 2) подвижностью равновесия (самопроизвольным восстановлением состояния равновесия после снятия внешнего воздействия, вызвавшего отклонение системы от положения равновесия);
- 3) динамическим характером равновесия, т. е. установлением и сохранением равновесия вследствие равенства скоростей прямого и обратного процессов;
- 4) возможностью подхода к состоянию равновесия с двух противоположных сторон (от исходных веществ или от продуктов реакции);
- 5) минимальным значением энергии Гиббса ΔG_T° в изобарно-изотермических процессах.

Равновесные соотношения при химических реакциях имеют важное значение для определения условий проведения процесса, термодинамически благоприятных для его реализации. Они необходимы при кинетическом описании реакции, ее моделировании и оптимизации. Исходным моментом при определении химических равновесий является нахождение константы равновесия. По константе равновесия рассчитывают состав равновесных смесей, равновесную степень превращения (равновесную конверсию). Константа равновесия химической реакции выводится на основании закона действующих масс (в современной трактовке — закона равновесных концентраций):



Скорость прямой реакции W_1 пропорциональна произведению константы скорости прямой реакции k_1 и активностей a_i (моль/л, кмоль/м³) или концентраций C_i (моль/л, кмоль/м³) реагентов А и В, а скорость обратной реакции W_{-1} — произведению константы скорости обратной реакции k_{-1} и активности (концентрации) продукта С. Каждая активность (концентрация) возведена в степень, равную стехиометрическому коэффициенту компонента в химическом уравнении:

$$W_1 = k_1 a_A a_B; \quad W_{-1} = k_{-1} a_C^2. \quad (1.64)$$

Из условия равенства скоростей прямой и обратной реакций в момент достижения химического равновесия можно записать

$$W_1 = W_{-1}; \quad k_1 a_A a_B = k_{-1} a_C^2. \quad (1.65)$$

Отношение констант скоростей прямой и обратной реакций называется константой равновесия K_a :

$$\frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{a_C^2}{a_A a_B} = K_a. \quad (1.66)$$

Или в общем виде

$$K_a = \prod_{i=1}^n (\bar{a}_i)^{\nu_i}, \quad (1.67)$$

где \bar{a}_i — активность i -го компонента в равновесной смеси, моль/л, кмоль/м³; ν_i — стехиометрический коэффициент.

Для разбавленных водных растворов

$$K_c = \prod_{i=1}^n (\bar{C}_i)^{\nu_i}, \quad (1.68)$$

где \bar{C}_i — концентрация i -го компонента в равновесной смеси, моль/л.

Для идеальных газовых смесей

$$K_p = \prod_{i=1}^n (\bar{p}_i)^{\nu_i}, \quad (1.69)$$

где \bar{p}_i — парциальное давление i -го компонента в равновесной газовой смеси, МПа.

Уравнения (1.66)...(1.69) — разные формы представления закона равновесных концентраций.

Константа равновесия связывает активности (концентрации, парциальные давления) всех компонентов реакционной смеси. Изменение любой из этих величин при постоянной температуре ведет к изменению всех других, кроме константы равновесия,

которая постоянна при постоянной температуре. Таким образом, основное значение закона равновесных концентраций состоит в том, что он устанавливает связь между равновесными концентрациями всех реагирующих веществ.

Числовое значение и размерность константы равновесия зависят от способа написания стехиометрического уравнения. Для расчетов равновесия принято написание уравнения с получением 1 моль целевого продукта.

Константа равновесия может быть найдена расчетными и экспериментальными методами. Для расчета в основном используется следующее уравнение:

$$\ln K_a = -\frac{\Delta G_T^\circ}{RT} = -\frac{\Delta H_T^\circ - T\Delta S_T^\circ}{RT}. \quad (1.70)$$

Экспериментальные методы основаны на анализе состава реакционной смеси после достижения состояния химического равновесия (рис. 1.2).

Эксперимент ставится обычно с «двух сторон», т. е. для прямой и обратной реакций, и может быть проведен в статических и динамических условиях.

При исследовании в статических условиях в реактор (колбу, автоклав и т. д.) загружается смесь исходных веществ в определенных соотношениях. Реакция проводится при постоянной температуре до достижения равновесия, наступление которого определяется по прекращению изменения концентраций (давлений) компонентов смеси. Достигнутые постоянные концентрации считаются равновесными, подставляются в уравнения (1.67), (1.68) или (1.69) и по ним определяется константа равновесия.

При исследовании в динамических условиях смесь исходных веществ непрерывно пропускается через реактор при постоянной температуре и при этом снимается зависимость изменения концентраций от объемной скорости подачи v [объем/(объем катализатора в час) или ч^{-1}] или времени контакта $\tau = 1/v$ (ч).

Экспериментальным методом определяется константа равновесия в практических условиях, часто очень значительно отличающихся от идеальных. Поэтому она может сильно отличаться от термодинамической константы равновесия, полученной расчетным путем.

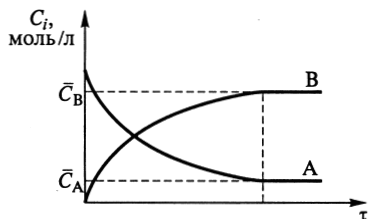


Рис. 1.2. Равновесие для реакции $A \rightleftharpoons B$ при постоянной температуре:

\bar{C}_A , \bar{C}_B — равновесные концентрации соединений A и B

Зависимость константы равновесия от температуры выражается уравнением изобары Вант-Гоффа:

$$\left(\frac{d \ln K_a}{dT} \right)_p = \frac{\Delta H_T^\circ}{RT^2}, \quad (1.71)$$

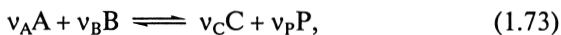
при интегрировании которого от T_1 до T_2 и при условии, что ΔH_T° в этих пределах остается постоянной, получаем

$$\ln (K_a)_2 = \ln (K_a)_1 - \frac{\Delta H_T^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right). \quad (1.72)$$

Из этого уравнения следует, что изменение константы равновесия по мере изменения температуры зависит только от знака ΔH_T° . Для эндотермических реакций ($\Delta H_T^\circ > 0$) K_a увеличивается с температурой, для экзотермических реакций ($\Delta H_T^\circ < 0$) — уменьшается.

Способы смещения равновесия. Равновесие всегда зависит от внешних условий, а так как внешние условия не могут сохраняться неизменными, то равновесие рано или поздно нарушается (смещается). Влияние изменения внешних условий на положение равновесия, известное в литературе как *принцип смещения равновесия Ле Шателье*, может быть сформулировано следующим образом: если на систему, находящуюся в устойчивом равновесии, воздействовать извне, изменяя какое-нибудь из условий, определяющих положение равновесия, то в системе усилится то направление реакции, протекание которой ослабляет влияние произведенного воздействия, и положение равновесия сместится в том же направлении.

Рассмотрим реакцию



где реагенты А, В и продукты реакции С, Р — идеальные газы.

При равновесии справедливо равенство

$$\ln \frac{(\bar{p}_C)^{v_C} (\bar{p}_P)^{v_P}}{(\bar{p}_A)^{v_A} (\bar{p}_B)^{v_B}} = - \frac{\Delta G_T^\circ}{RT} = \ln K_P. \quad (1.74)$$

Если под внешним воздействием изменится значение одного из членов равенства [$\Delta G/(RT)$ или любое из $(\bar{p}_i)^{v_i}$], то оно нарушится и система выйдет из состояния равновесия. В результате система будет стремиться к достижению нового состояния равновесия, характеризующегося новыми значениями равновесных парциальных давлений реагентов и продуктов.

Так как равновесие характеризуется равенством скоростей прямой и обратной реакций, можно сказать, что смещение равновесия происходит в том случае, когда произведенное воздействие неодинаково влияет на скорости прямого и обратного процессов.

Это нарушение равенства скоростей и приводит к переходу системы в новое состояние равновесия, при котором скорости прямой и обратной реакций опять станут равными, но будут отличаться от первоначальных значений.

Давление оказывает влияние только на те равновесные реакции, в которых участвуют вещества в газообразном состоянии. Характер *влияния давления* на равновесие химических реакций определяется знаком разности числа молей участников реакции Δn или знаком изменения объема ΔV .

Для газовых реакций, в которых число молей продуктов превышает число молей реагентов, т. е. $\Delta n > 0$, увеличение давления неблагоприятно. Смещению равновесия реакции вправо способствует снижение давления. Если же реакция протекает с уменьшением числа молей ($\Delta n < 0$), повышение давления целесообразно, так как смещает равновесие реакции в сторону образования продуктов.

Чувствительность положения равновесия к изменению давления тем больше, чем большим изменением объема ΔV (или Δn) сопровождается та или иная реакция. В случае неизменности ΔV (или Δn) в ходе газофазного процесса реакция будет индифферентна к изменениям давления.

Введение инертного газа в систему при постоянном давлении подобно эффекту уменьшения общего давления. Если реакция протекает с уменьшением числа молей ($\Delta n < 0$), разбавление инертным газом смещает равновесие реакции в сторону исходных реагентов; при увеличении числа молей ($\Delta n > 0$) равновесие смещается вправо [см. формулу (1.73)]. Поэтому в технологических процессах, сопровождаемых химическими реакциями, для которых $\Delta n < 0$, стремятся к уменьшению накопления инертных примесей в системе. Так, если в азотно-водородно-аммиачной смеси, взятой при $P = 100$ МПа, содержалось бы 10 % инертного газа, то это равносильно снижению давления на 25 МПа. В целях поддержания высоких выходов аммиака в системе регулярно проводят «сдувку» рециркулируемого и добавление свежего газа.

Выводы о влиянии инертного газа непосредственно следуют и из закона Дальтона:

$$p_i = N_i P, \quad (1.75)$$

где N_i — мольная доля вещества в смеси.

Из (1.75) видно, что эффект разбавления (уменьшения N_i) подобен эффекту уменьшения общего давления в системе.

В соответствии с принципом Ле Шателье введение в равновесную систему дополнительных количеств какого-либо вещества вызывает смещение равновесия в том направлении, при котором *концентрация вещества* уменьшается. Поэтому введение избытка исходных веществ смещает равновесие вправо; введе-

ние избытка продукта вызовет смещение равновесия влево. Так, избыток кислорода увеличивает равновесную степень превращения SO_2 в SO_3 .

Увеличивая концентрацию одного из реагентов (создавая его избыток), можно повысить степень превращения другого. Этим широко пользуются в химической технологии, добываясь полного превращения дорогостоящего компонента сырья.

Во многих случаях смещение равновесия реакции вправо можно осуществить и выводом продуктов из реакционной зоны — уменьшением концентрации продукта. Так, введение в систему водоотнимающих средств (например, серной кислоты) позволяет сместить равновесие реакции этерификации вправо:



Направление смещения равновесия при *изменении температуры* зависит от знака теплового эффекта реакции. Повышение температуры всегда благоприятствует накоплению веществ, образующихся в данной реакции с поглощением теплоты, т. е. усиливает эндотермическое направление процесса. Понижение температуры действует в противоположную сторону, т. е. усиливает экзотермическое направление.

При изменении температуры химического процесса равновесие смещается в направлении, для которого изменение энтропии имеет тот же знак, что и изменение температуры. Например, для реакции синтеза аммиака [рассмотрено далее в гл. 8, см. формулу (8.26)] $\Delta S < 0$, следовательно, повышение температуры усилит реакцию диссоциации аммиака, а понижение температуры будет способствовать протеканию реакции синтеза слева направо. Учет знака теплового эффекта реакции ($\Delta H < 0$) приводит к тому же выводу: повышение температуры смещает равновесие в сторону исходных реагентов (усиливает эндотермическое направление реакции), понижение температуры действует в противоположном направлении.

Следует отметить, что при изменении температуры равновесие смещается тем сильнее, чем большим тепловым эффектом сопровождается та или иная химическая реакция.

Таким образом, применяя принцип Ле Шателье, можно, не производя термодинамических расчетов, предсказать направление химических реакций, т. е. судить о качественном состоянии их равновесия.

Контрольные вопросы

1. Из каких этапов состоит химико-технологический процесс? Какие процессы и операции используются на каждой стадии химико-технологического процесса?

2. Какие показатели эффективности химико-технологического процесса вы знаете?

3. По каким признакам классифицируются химические реакции? С какими характеристиками химических реакций связан каждый тип известной вам классификации?

4. Что означает выражение «реагенты взяты в стехиометрическом соотношении»?

5. Чем отличается практический материальный баланс от теоретического?

6. Какие термодинамические характеристики химических процессов вы знаете?

7. Каким образом связаны материальный и тепловой балансы химического процесса?

8. Для каких равновесных реакций применяется каждый из известных вам способов смещения равновесия?

9. С какой целью при проведении химических процессов в промышленности используется избыток по отношению к стехиометрии одного из реагентов? Какой из реагентов используется в избытке? Каковы дальнейшие пути использования реагента, взятого в избытке и не вступившего в реакцию?

ВЛИЯНИЕ КИНЕТИКИ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ НА ВЫБОР ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО РЕЖИМА

2.1. Основные понятия химической кинетики

Химическая термодинамика позволяет решить вопрос о направлении протекания химических реакций и оценить предельно достижимые (равновесные) состояния реакционной системы. Однако для решения многих научных, технологических и технико-экономических задач необходимо знать закономерности, определяющие протекание процесса в пространстве и во времени. Эти закономерности находятся экспериментально после обобщения литературных данных по интересующему или аналогичному процессу.

На основании этого обобщения и термодинамических расчетов выбирают метод, оптимальный по его себестоимости, доступности сырья, выходу и селективности по целевому продукту. Затем проводят экспериментальные исследования, выбирают параметры, исследуют их влияние на выход и селективность, составляют материальный баланс, находят количественные математические зависимости, на основе которых определяются оптимальные условия процесса, проводят моделирование и расчет реакторов.

Кинетический метод исследования имеет важное значение в двух аспектах — теоретическом и практическом:

теоретический — обоснование механизма реакций и решения вопросов, связанных с реакционной способностью веществ;

практический — для расчета и моделирования химических реакторов и оптимизации протекающих в них процессов.

Знание механизма не является самоцелью, оно необходимо для определения лимитирующей стадии, для установления главных и побочных путей и выбора способа управления процессом для повышения его производительности и селективности. Знание механизма — это важнейший элемент создания интенсивных, высокоселективных и энергосберегающих технологий.

Скоростью химической реакции W_i по компоненту i называется изменение его количества, происходящее за единицу времени τ в единице объема V (для гомогенных реакций) или на единице поверхности раздела фаз S (для гетерогенных реакций).

Скорость гомогенных реакций, моль/(объем · время),

$$W_i = \pm \frac{dn_i}{Vdt}, \quad (2.1)$$

где W_i — скорость i -й реакции, моль/(л·с) или кмоль/(м³·ч); n_i — количество вещества, моль; V — объем реагирующей смеси, л или м³; τ — время (продолжительность реакции), с или ч.

Скорость химической реакции может быть определена по любому компоненту, участвующему в реакции; она всегда положительна, поэтому знак (положительный или отрицательный) перед производной $dn_i/d\tau$ должен определяться тем, является ли вещество i исходным реагентом (отношение $dn_i/d\tau$ отрицательное) или продуктом (отношение $dn_i/d\tau$ положительное).

При $V = \text{const} = 1$ л формулу (2.1) можно переписать в следующем виде, (моль/(объем·время)):

$$W_i = \pm \frac{dC_i}{d\tau}, \quad (2.2)$$

где C_i — концентрация вещества i , моль/л, кмоль/м³.

Скорость гетерогенных реакций, моль/(площадь поверхности·время),

$$W_i = \pm \frac{dn_i}{Sd\tau}, \quad (2.3)$$

где S — площадь поверхности раздела фаз, м².

Если площадь поверхности раздела фаз трудно определить, например в гетерогенно-каталитических реакциях, скорость превращения относят к единице массы или объема катализатора и определяют:

в моль/(масса катализатора·время)

$$W_i = \pm \frac{dn_i}{m_{\text{кат}} d\tau}, \quad (2.4)$$

где $m_{\text{кат}}$ — масса катализатора, кг;

или в моль/(объем катализатора·время)

$$W_i = \pm \frac{dn_i}{V_{\text{кат}} d\tau}, \quad (2.5)$$

где $V_{\text{кат}}$ — объем катализатора, м³.

Если реакция протекает в проточной системе в стационарных установках, скорость ее измеряется как производная молярных потоков (F_i , моль/продолжительность) по реакционному объему или массе катализатора:

в моль/(объем катализатора·продолжительность)

$$W_i = \pm \frac{dF_i}{V_{\text{кат}} d\tau}, \quad (2.6)$$

в моль/(масса катализатора · продолжительность)

$$W_i = \pm \frac{dF_i}{m_{\text{кат}} d\tau}. \quad (2.7)$$

В общем случае скорость реакции зависит от внешних условий: давления P , температуры T и т. д. При заданных постоянных внешних условиях процесса скорость реакции является функцией концентрации реагентов:

$$W_i = f(C_A, C_B, \dots, C_i). \quad (2.8)$$

В большинстве случаев эта зависимость выражается степенным законом равновесных концентраций:

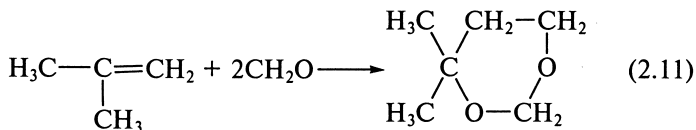
$$W_i = k C_A^{\nu_A} C_B^{\nu_B} \dots C_i^{\nu_i}, \quad (2.9)$$

где k — константа скорости реакции; ν_A, ν_B, ν_i — частный порядок реакции по i -му компоненту; C_A, C_B, C_i — концентрации i -го вещества.

Под термином «частный порядок реакции» понимают показатель степени, в которой концентрация i -го вещества входит в кинетическое уравнение. Сумма частных порядков составляет общий порядок реакции ν , определяющий вид ее кинетического уравнения и размерность константы скорости:

$$\sum_{i=1}^n \nu_i = \nu. \quad (2.10)$$

Для элементарных реакций порядок, молекулярность и сумма стехиометрических коэффициентов совпадают. Несовпадение этих параметров говорит о сложности протекания реакции, например:



Учитывая участвующее в реакции число молекул исходных веществ, должно бы быть

$$W = k C_{i-\text{C}_4\text{H}_8} C_{\text{CH}_2\text{O}}^2, \quad \nu = 3, \quad (2.12)$$

тогда как в действительности

$$W = k C_{i-\text{C}_4\text{H}_8} C_{\text{CH}_2\text{O}}, \quad \nu = 2. \quad (2.13)$$

Сопоставив уравнения (2.2) и (2.9), получаем дифференциальное уравнение скорости

$$\pm \frac{dC_i}{d\tau} = k C_A^{\nu_A} C_B^{\nu_B} \cdot \dots \cdot C_i^{\nu_i}. \quad (2.14)$$

Скорость реакции можно определить по каждому из компонентов; знак ее зависит от знака стехиометрического коэффициента этого компонента ($\pm \nu_i$). Соотношения скоростей реакции по компонентам соответствуют стехиометрическим коэффициентам, например, для уравнения (1.35)

$$-\frac{W_A}{1} = -\frac{W_B}{2} = \frac{W_C}{1} = \frac{W_P}{2} = W, \quad (2.15)$$

где W — скорость реакции, которая постоянна и положительна по отношению ко всем компонентам.

В общем виде

$$W = W_i / \nu_i, \quad (2.16)$$

где ν_i — стехиометрический коэффициент i -го компонента.

Скорость реакции, как правило, определяется по одному из компонентов, наиболее легко определяемому при проведении эксперимента.

Уравнение (2.16) действительно для простых (элементарных) реакций. Однако большинство химических реакций не являются элементарными: они протекают через ряд промежуточных стадий. Стехиометрическое уравнение неэлементарной (сложной) реакции отражает лишь начальное и конечное состояния данной реакционной системы и не описывает механизм реакции.

Сложную реакцию иногда удобно рассматривать как формально простую, т.е. считать, что она протекает в одну, а не в несколько стадий. Так можно поступить, если в условиях рассматриваемой задачи промежуточные продукты не обнаруживаются.

Для формально простой реакции (1.6) кинетическое уравнение по аналогии с простой (элементарной) реакцией можно записать в следующем виде:

$$-\frac{dC_A}{d\tau} = k C_A^\alpha C_B^\beta, \quad (2.17)$$

где α и β — частные порядки реакции (находят экспериментально).

В общем случае $\alpha \neq \nu_A$ и $\beta \neq \nu_B$, т.е. молекулярность и порядок реакции не совпадают. Полный порядок реакции $w = \alpha + \beta$ и частные порядки в таком уравнении могут быть целыми числами, но могут быть и дробными, так как закон равновесных концентраций, предполагающий показатели степеней в виде целых чисел в кинетическом уравнении, строго применим только к элементарным реакциям.

Наряду с неэлементарными реакциями, которые можно рассматривать как формально простые, существует много сложных

реакций, которые явно распадаются на стадии и продукты различных стадий которых образуются в значительных количествах.

Простейшими типами сложных реакций являются параллельные и последовательные.

В параллельных реакциях взаимодействие одних и тех же реагентов может протекать по различным реакционным путям с образованием различных продуктов. В качестве примера можно назвать параллельные реакции окисления аммиака, продуктами которых могут быть или оксид азота (II) NO, или оксид азота (I) N₂O, или азот N₂.

В последовательных реакциях продукт первой реакции является исходным реагентом для второй; реакция может состоять как из двух, так и из большего числа стадий, следующих одна за другой. Примером таких реакций могут служить реакции расщепления углеводородов с длинной углеродной цепочкой на все более мелкие молекулы.

Если известен механизм сложной реакции (элементарные стадии, через которые она протекает), скорость реакции по одному из веществ ее участников равна алгебраической сумме скоростей тех элементарных стадий, в которых это вещество принимает участие.

При определении знаков слагаемых этой суммы удобно пользоваться формальным правилом: производной концентрации данного компонента по времени dC_i/dt приписывают знак «минус» независимо от того, является компонент i исходным реагентом или продуктом реакции; скорости элементарных стадий, в которых компонент i расходуется (является реагентом), записывают в общей сумме со знаком «плюс»; скорости стадий, в которых компонент i образуется (является продуктом), — со знаком «минус».

Тогда общая скорость превращения i -го вещества будет связана со скоростью соответствующих реакций уравнением

$$W_i = \sum_{j=1}^m (\nu_{ij} W_j). \quad (2.18)$$

Скорость каждой простой реакции является функцией концентраций веществ, участвующих в этой реакции, и некоторых постоянных: k_j — константы скорости; K_a — константы равновесия; E_j — энергии активации, которые называются *параметрами химической реакции* Θ_j . На реакцию влияют также внешние факторы $[C_i (P_i), T]$, которые называются *параметрами химического процесса*, определяющими условия его проведения. Тогда

$$W_i = f(\Theta_j, C_i, T). \quad (2.19)$$

Совокупность таких уравнений для всех ключевых веществ называется *кинетической моделью реакции*. Задача кинетических ис-

следований — найти параметры химической реакции и химического процесса для построения кинетической модели.

2.2. Механизм реакции. Лимитирующая стадия

Кинетическое исследование основано на том, что экспериментально определяемые концентрации C_i или конверсии X_i зависят от дифференциальных уравнений скорости и от параметров процесса. Поэтому необходимо исследовать все параметры, которые могут влиять на скорость: начальные концентрации реагентов, а иногда и продуктов, концентрацию катализатора, температуру, продолжительность реакции.

Наиболее сложен вывод концентрационной зависимости (2.14). Обычно проводят серию опытов при постоянной температуре и при постоянных параметрах химической реакции. В этих экспериментах определяют влияние других факторов и вид кинетического уравнения. Затем проводят вторую серию опытов при разной температуре и находят зависимость параметров химической реакции от температуры.

Кинетические исследования проводят в аппаратах с идеальным режимом, обеспечивающих наиболее простую связь результатов исследований с варьируемыми параметрами. Такими аппаратами являются реакторы идеального смешивания и вытеснения.

Периодический реактор идеального смешивания характеризуется отсутствием градиента концентраций и температур по объему ($dC_i/dV = dT/dV = 0$), что обеспечивается интенсивным смешиванием. В периодическом реакторе концентрации изменяются только во времени. При постоянном объеме скорость реакции описывается уравнением (2.2) и после интегрирования от $\tau = 0$ до τ при изменении концентрации от C_{i0} до C_i получаем

$$\tau = \int_{C_{i0}}^{C_i} \frac{dC_i}{W_i}. \quad (2.20)$$

В периодических условиях определяемым параметром является C_i .

Варьируемые параметры C_{i0} , T , τ .

В реакторах периодического действия идеального смешивания обычно исследуется кинетика жидкофазных (гомо- и гетерофазных) реакций. В лабораторных условиях таким реактором является колба с эффективной мешалкой (рис. 2.1).

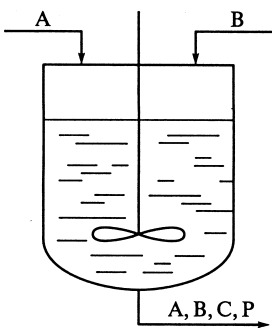


Рис. 2.1. Схема периодического реактора идеального смешивания (обозначения см. на рис. 1.1)

За один опыт можно получить ряд экспериментальных точек. Как правило, в ходе эксперимента следят за изменением концентрации всех ключевых компонентов во времени. Результаты представляют в графической (рис. 2.2) или в табличной форме.

При использовании реактора идеального вытеснения реакционная масса перемещается вдоль оси потока, вытесняя предыдущие слои. Все элементы потока движутся вдоль оси с одной и той же линейной скоростью (поршневой режим) при условии отсутствия торможения потока стенками или насадкой (рис. 2.3).

Такие реакторы применяют для исследования реакций в потоке, особенно газофазных гетерогенно-каталитических.

Концентрация веществ изменяется по длине аппарата L (см. рис. 2.2).

Каждый элемент потока dV находится в реакторе одинаковое время, а концентрация C_i и температура T в каждом поперечном сечении остаются постоянными. Поэтому уравнение материального баланса для молярного потока реактора составляется для бесконечно малого элемента объема, поперечного потоку реагентов:

$$dF = W_i dV. \quad (2.21)$$

После интегрирования от $V = 0$ до V получаем

$$V = \int_{F_0}^{F_i} \frac{dF_i}{W_i}. \quad (2.22)$$

При постоянном объеме смеси молярный поток

$$F_i = V_0 C_i; \quad (2.23)$$

$$dF_i = V_0 dC_i, \quad (2.24)$$

где V_0 — объемный поток всей реакционной смеси, объем/время. Получаем концентрационную форму уравнения (2.22):

$$\frac{V}{V_0} = \tau_{\text{ист}} = \int_{C_0}^{C_i} \frac{dC_i}{W_i}. \quad (2.25)$$

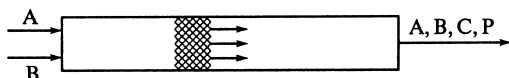


Рис. 2.3. Схема реактора идеального вытеснения (обозначения см. на рис. 1.1)

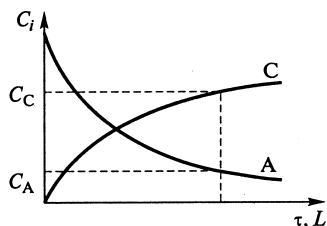


Рис. 2.2. Изменение концентраций веществ в периодическом реакторе идеального смешивания (идеального вытеснения) для реакции $A \rightarrow B$

Отношение V/V_0 равно истинному времени контакта $\tau_{\text{ист}}$ и имеет размерность времени.

При этом для периодического реактора уравнения (2.20) и (2.25) совпадают.

Для гетерогенно-каталитических процессов уравнение приобретает вид

$$\frac{m_{\text{кат}}}{V_0} = \int_{C_0}^{C_i} \frac{dC_i}{W_i}. \quad (2.26)$$

В технологии используют временную характеристику — объемную скорость U [объем сырья/объем реактора (катализатора) в час]. Если ее отнести к объему всей поступающей смеси, приведенному к условиям в реакторе, то $U = V_0/V$, т.е. объемная скорость равна объемному потоку на единицу реакционного объема в единицу времени:

$$U = V_0/V = \tau_{\text{ист}}^{-1}. \quad (2.27)$$

Для гетерогенно-каталитических процессов объемную скорость относят к единице массы катализатора:

$$U = V_0/m_{\text{кат}} \quad (2.28)$$

или к единице объема катализатора:

$$U = V_0/V_{\text{кат}}. \quad (2.29)$$

Реакторы идеального вытеснения применяют при изучении реакций в потоке, особенно гетерогенно-каталитических. К условиям идеального вытеснения близки реакторы, представляющие собой трубки большой длины и малого диаметра, а также турбулентное движение потока. Как правило, в реакторе поддерживается постоянная температура, реагенты перед подачей в реактор подогреваются до температуры реакции (в лабораторных условиях используется контактная печь).

В условиях непрерывного процесса при каждом опыте получают одну экспериментальную точку, поэтому исследования более длительны и трудоемки, чем в условиях периодического процесса.

Обработка результатов экспериментов начинается с выдвижения гипотезы о механизме реакций, что позволяет написать их кинетические уравнения и проверить их соответствие результатам эксперимента.

Схему превращений выбирают на основе литературных данных, общих положений органической химии или путем постановки специальных кинетических опытов. При составлении схемы превращений учитываются данные об относительных скоростях реакций, термодинамические данные о вероятности протекания реакции в данных условиях, ее обратимости и т.д.

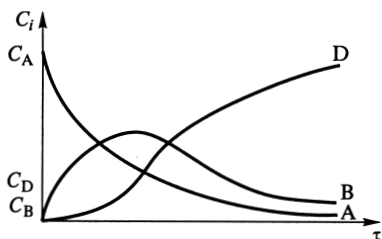


Рис. 2.4. Концентрационные кривые накопления веществ последовательных реакций $A \rightarrow B \rightarrow D$

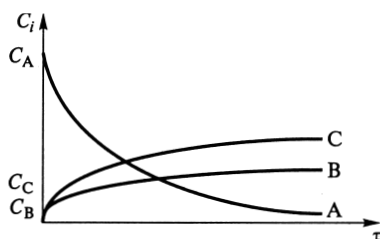


Рис. 2.5. Концентрационные кривые накопления веществ параллельных реакций $A \rightarrow B, A \rightarrow C$

Из кинетических наиболее применим способ изолирования отдельных реакций — изучение продуктов превращения реакции в отсутствие каких-то компонентов или, наоборот, в присутствии продуктов разных стадий. Например, проверить схему (1.21) можно, добавляя в исходную смесь вещество В. Если гипотеза правильна, то данное действие увеличит скорость образования вещества D, а скорость образования вещества С не изменится. Подтверждением принятой гипотезы о схеме превращений может быть и вид кинетических кривых. Например, график накопления веществ В и D (рис. 2.4).

Вид зависимостей накопления веществ говорит о том, что протекает последовательное превращение соединения А в D через В [верхнее направление на схеме (1.21)].

При параллельном накоплении продуктов (1.20) вид кинетических кривых иной (рис. 2.5).

Судить о возможном механизме протекания реакций можно и по соотношению скоростей накопления отдельных продуктов. Так, при параллельном протекании реакций (1.20) соотношение W_C/W_B в нулевой момент времени величина положительная (не равная 0 или ∞) и не меняющаяся по ходу протекания реакции (рис. 2.6).

В последовательных реакциях (1.19) соотношение W_C/W_B в начальный момент времени равно 0 (рис. 2.7) и изменяется во времени.

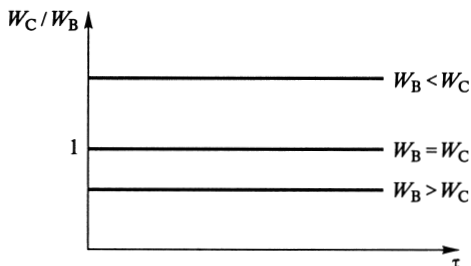


Рис. 2.6. Изменение соотношения скоростей для параллельных реакций

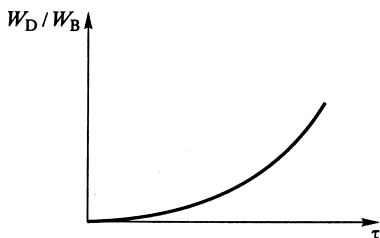
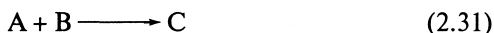


Рис. 2.7. Изменение отношения скоростей последовательных реакций

Таким образом, в каждом случае находится свой способ проверки, а на основании простой гипотезы выводятся уравнения для всех ключевых компонентов.

После выдвижения гипотезы о схеме превращений выдвигается гипотеза о механизме и кинетике каждой простой реакции или об их совокупности и построении кинетического уравнения.

В химической кинетике с учетом ее механизма принято делить все реакции на элементарные и неэлементарные (сложные). Элементарные реакции протекают в одну необратимую стадию без образования промежуточных частиц или комплексов (кроме переходного состояния). К ним полностью применим закон равновесных концентраций, и их скорость пропорциональна концентрации компонентов в степенях, равных стехиометрическому коэффициенту. По числу молекул, принимающих участие в элементарном акте, такие реакции делятся на моно- (2.30), би- (2.31) и (2.32), тримолекулярные (очень редко):



Для элементарных реакций частные порядки реакции по компонентам совпадают со стехиометрическими коэффициентами. От порядка реакции зависит размерность константы скорости:

$$\text{для формулы (2.30)} \quad W = kC_A, \quad k = W/C, \quad \text{время}^{-1}; \quad (2.33)$$

$$\text{для формулы (2.31)} \quad W = kC_A C_B, \quad k = W/C^2, \quad \text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{время}^{-1};$$

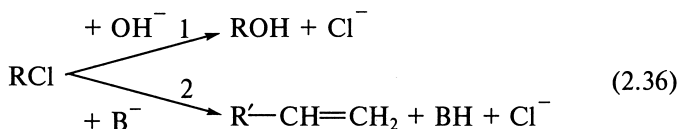
$$\text{для формулы (2.32)} \quad W = kC_A^2, \quad k = W/C^2, \quad \text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{время}^{-1}, \quad (2.34)$$

где C_A , C_B — концентрации исходных веществ.

В общем виде скорость, $\text{л}^{n-1} \cdot \text{моль}^{1-n} \cdot \text{время}^{-1}$,

$$W = kC^n, \quad k = W/C^n. \quad (2.35)$$

Сложные, или неэлементарные, реакции могут состоять только из элементарных реакций. Например, параллельное превращение галогеналкана в спирт и олефин (в присутствии основания B^-) по механизмам S_{N2} и E_2 :



Построение их кинетических уравнений осуществляется просто:

$$\begin{aligned}
 W_1 &= k_1 C_{\text{RCl}} C_{\text{OH}^-}, \\
 W_2 &= k_2 C_{\text{RCl}} C_{\text{B}^-}, \\
 W &= W_1 + W_2.
 \end{aligned}
 \quad (2.37)$$

Однако в большинстве случаев органические реакции являются неэлементарными, т. е. представляют собой совокупность элементарных стадий, протекающих с образованием промежуточных частиц (радикалов, свободных атомов, ион-радикалов, ионов) или комплексов (с катализатором, растворителями, реагентом и т. д.).

Описание кинетики таких реакций очень сложно.

Гипотезу о механизме неэлементарных реакций выдвигают на основе имеющихся теоретических представлений. Необходимое условие правильного представления этого механизма — при суммировании всех стадий промежуточные частицы и компоненты сокращаются, давая стехиометрическое уравнение реакции.

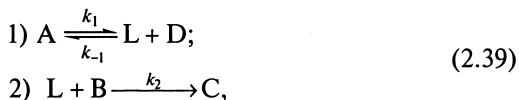
Из гипотезы о механизме реакции выводят ее кинетическое уравнение, исходя из положения, что для каждой элементарной стадии верен простой вид кинетического уравнения.

При описании кинетики процесса составляют систему дифференциальных уравнений для скоростей превращения ключевых веществ, для чего записывают скорости их превращения через скорости элементарных реакций (2.18).

Например, для двухстадийной необратимой реакции



которая протекает по механизму



где k_{-1} , k_1 , k_2 — константы скоростей реакций; 1) и 2) — две независимые реакции; А (или С) и L — два ключевых вещества.

Для этих независимых элементарных реакций существуют следующие уравнения скорости:

$$-\frac{dC_{\text{A}}}{d\tau} = \frac{dC_{\text{C}}}{d\tau} = k_2 C_{\text{L}} C_{\text{B}}; \quad (2.40)$$

$$-\frac{dC_{\text{L}}}{d\tau} = k_1 C_{\text{A}} - k_{-1} C_{\text{L}} C_{\text{D}} + k_2 C_{\text{L}} C_{\text{B}}. \quad (2.41)$$

Система простая, так как имеются всего две независимые реакции и две стадии. Но в обоих уравнениях участвует концентрация C_L , которую не всегда просто определить. В действительности в большинстве неэлементарных реакций устанавливается квазистационарный режим. При этом скорость превращения промежуточной частицы (dC_L/dt) практически равна нулю (сколько образовалось, столько израсходовалось), т. е. продолжительность жизни вещества L неизмеримо мало по сравнению с продолжительностью реакции. Пользуясь этим положением, можно найти выражение для C_L из (2.42) и подставить его в кинетическое уравнение реакции (2.40):

$$k_1 C_A - k_{-1} C_L C_D + k_2 C_L C_B = 0; \quad (2.42)$$

$$C_L = \frac{k_1 C_A}{k_{-1} C_D + k_2 C_B}; \quad (2.43)$$

$$W = k_2 C_L C_B = \frac{k_1 k_2 C_A C_B}{k_{-1} C_D + k_2 C_B}. \quad (2.44)$$

Такой метод построения кинетических уравнений предложен М. Боденштейном и Н. Н. Семеновым и называется методом стационарных состояний (или концентрацией).

Уравнение (2.44) справедливо при сравнимых скоростях реакций обеих стадий. Предположим, что $k_{-1} C_D \ll k_2 C_B$, тогда $W = k_1 C_A$, т. е. скорость реакции определяется скоростью на первой стадии (реакция имеет нулевой порядок по веществу В и таким образом не зависит от концентрации вещества В). Если же $k_{-1} C_D \gg k_2 C_B$, то

$$W = \frac{k_1 k_2 C_A C_B}{k_{-1} C_D} = \frac{K_1 k_2 C_A C_B}{C_D}, \quad (2.45)$$

т. е. скорость реакции определяется скоростью второй стадии, а в первой быстро устанавливается равновесие. Стадия, скорость которой определяет скорость всей реакции, называется *лимитирующей*. Если лимитирующей стадии предшествует быстрая равновесная реакция, то C_L можно найти из условий равновесия (метод равновесия):

$$K_1 = \frac{C_L C_D}{C_A}; \quad C_L = K_1 \frac{C_A}{C_D}; \quad (2.46)$$

$$W = k_2 C_L C_B = K_1 k_2 \frac{C_A C_B}{C_D}. \quad (2.47)$$

2.3. Влияние различных факторов на скорость, выход и селективность простых и сложных реакций

Скорость химического превращения зависит от большого числа переменных. Результаты экспериментальных исследований различных реакций показали, что на скорость влияют не только факторы, определяющие состояние химического процесса, в частности равновесия, (температура, давление, состав реакционной системы), но и наличие или отсутствие посторонних веществ, не претерпевающих изменений в результате реакции, условия физический транспортировки реагентов к реакционным центрам и др.

Факторы, оказывающие влияние на скорость химического превращения, обычно подразделяют на две группы:

кинетиические (микрокинетические) — определяющие скорость взаимодействия на молекулярном уровне;

макрокинетические — определяющие влияние на скорость реакции условий транспортировки реагентов к зоне реакции, наличия или отсутствия перемешивания, геометрических размеров реактора.

Влияние концентрации реагентов. Из кинетических уравнений следует прежде всего, что скорость простой реакции пропорциональна концентрациям веществ, являющихся реагентами в данной реакции. Следовательно, для простых реакций увеличение концентрации исходных веществ практически всегда приводит к увеличению скорости (за исключением реакций нулевого порядка, скорость которых не зависит от концентрации).

Если реакция (1.6) характеризуется различающимися частными порядками по компонентам А и В, то наибольшее влияние на скорость реакции будет оказывать изменение концентрации реагента, имеющего больший частный порядок. Например, если кинетическое уравнение реакции, в которой участвуют два реагента, имеет вид

$$W = kC_A^2C_B^{0,5}, \quad (2.48)$$

то увеличение концентрации реагента А в два раза вызовет рост скорости в четыре раза (2^2), а двукратное увеличение концентрации реагента В приведет к увеличению скорости лишь в 1,4 раза ($\sqrt{2}$).

Для сложных реакций, в частности для параллельных, вопрос о выборе концентраций реагентов для управления процессом также не является однозначным. Рассмотрим для примера систему из двух параллельных реакций разного порядка при постоянной температуре (1.20). Говоря об увеличении скорости такой реакции, нужно сначала решить, какая реакция более важна, т.е. какая реакция приводит к образованию целевого продукта. Нас интересуют

ет чаще всего не то, как быстро израсходуется реагент А, а насколько быстрее целевой продукт будет образовываться по сравнению с побочным продуктом.

Пусть в рассматриваемом примере целевым является продукт первой реакции С, побочным — продукт D.

Для анализа соотношения скоростей целевого и побочных процессов пользуются мгновенной, или дифференциальной, селективностью, равной отношению скорости расходования реагента А на целевую реакцию к общей скорости расходования реагента и на целевую, и на побочные реакции:

$$S_C^A = W_{A \rightarrow C} / W_A. \quad (2.49)$$

Значение дифференциальной селективности в ходе процесса в общем случае не остается постоянным, так как оно определяется соотношением скоростей реакции, а они по мере ее протекания меняются.

Таким образом, дифференциальная селективность характеризует эффективность целевой реакции в некоторый момент времени при некоторой концентрации реагентов и продуктов и при заданной температуре. Лишь в том случае, когда параметры процесса во времени и в пространстве не меняются (это возможно при проведении процесса в стационарном реакторе идеального смешивания), S_C^A остается постоянной величиной.

При качественном анализе протекания рассматриваемых реакций можно видеть, что если порядок целевой реакции по исходному реагенту больше порядка побочной реакции, то скорость целевой реакции с ростом концентрации исходного реагента возрастет значительно быстрее скорости побочной реакции и доля скорости целевой реакции в суммарной скорости увеличится.

В этом случае желаемый результат — увеличение скорости образования целевого продукта В по сравнению со скоростью образования побочного продукта С (увеличение дифференциальной селективности S_C^A) достигается при использовании высокой концентрации исходного реагента.

В случае, когда порядок целевой реакции по исходному реагенту меньше порядка побочной реакции, зависимость S_C^A от концентрации исходного реагента обратная, и более высокая дифференциальная селективность по целевому продукту достигается при низкой концентрации исходного реагента. Следовательно, не всегда выгодно стремиться увеличивать концентрацию реагента. Правда, при низкой концентрации реагента небольшой будет скорость при прочих равных условиях. Тогда нужно искать другие пути увеличения скорости реакции при сохранении высокодифференциальной селективности. При равенстве порядков целевой и побочной реакций дифференциальная селективность остается

постоянной величиной для любых концентраций исходных реагентов, и изменить S_C^A можно, лишь изменив соотношение k_2/k_1 .

Проще всего повлиять на это соотношение, изменив температуру проведения реакции, так как температура является одним из технологических параметров, в наибольшей степени влияющим на скорость химической реакции.

Влияние температуры на скорость реакций. Энергия активации. Скорость химической реакции обычно растет с повышением температуры. Экспериментально при изучении кинетики химических реакций было обнаружено, что при увеличении температуры T на 10°C скорость реакции возрастает в 2...4 раза. Для характеристики зависимости скорости реакции от температуры был введен температурный коэффициент

$$\gamma = k_{T+10}/k_T. \quad (2.50)$$

Эта зависимость может быть выражена в виде уравнения Аррениуса:

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right), \quad (2.51)$$

где k — константа скорости реакции; k_0 — предэкспоненциальный множитель; E — энергия активации реакции, кДж/моль; T — температура, К; R — универсальная газовая постоянная [8,314 Дж/(моль · К)].

Это уравнение часто используется в логарифмической форме:

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{1}{T} \frac{E}{R}. \quad (2.52)$$

Энергия активации элементарной реакции E — это минимальное превышение ΔH энергией средней внутренней энергии молекул, необходимое для того, чтобы произошло химическое взаимодействие, т.е. E — это энергетический барьер, который должны преодолеть молекулы при переходе из одного состояния реакционной системы в другое (рис. 2.8).

Предэкспоненциальный множитель k_0 учитывает число соударений частиц, вероятность распада активированного комплекса реакции на исходные реагенты без образования продуктов реакции, пространственную ориентацию молекул реагентов, а также ряд других факторов, влияющих на скорость реакции и не зависящих от температуры. При более строгом рассмотрении вопроса следует учесть, что k_0 также зависит от температуры, но при температуре, когда $RT \ll E$ (для большинства реакций в интервале 300...1000 К), с достаточно хорошим приближением этой зависимостью можно пренебречь. Предэкспоненциальный множитель измеряется в тех же единицах, что и константа скорости [время⁻¹; объем/(моль · время)].

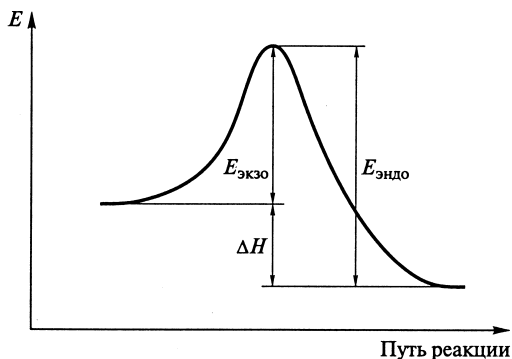


Рис. 2.8. Энергетическая диаграмма элементарной реакции

Закон Аррениуса является одним из важнейших в химической кинетике, дающим большую информацию о механизме реакции. Он имеет универсальное значение для элементарных реакций. Отклонение от него говорит о сложном механизме реакции.

Энергия активации сложных реакций представляет собой алгебраическую сумму энергий активации стадий и может быть отрицательной. Например, при цепной катионной полимеризации изобутилена в присутствии хлорида алюминия, протекающей последовательно через стадии инициирования, роста и обрыва цепи, энергия активации E является алгебраической суммой энергий активации стадий:

$$E = E_{\text{иниц}} + E_{\text{роста}} + E_{\text{обр}}, \quad (2.53)$$

где $E_{\text{иниц}}$ — энергия активации стадии инициирования цепи, кДж/моль; $E_{\text{роста}}$ — энергия активации стадии роста цепи, кДж/моль; $E_{\text{обр}}$ — энергия активации стадии обрыва цепи, кДж/моль.

Так как $E_{\text{обр}} > (E_{\text{иниц}} + E_{\text{роста}})$, то (суммарная) энергия активации отрицательна ($E < 0$), и скорость данной реакции повышается при снижении температуры.

Часто графически уравнение Аррениуса представляют в виде линейной зависимости логарифма константы скорости $\ln k$ от обратной температуры $1/T$ (рис. 2.9). При этом тангенс угла наклона полученной прямой равен энергии активации с обратным знаком, поделенный на R :

$$\operatorname{tg} \alpha = -E/R. \quad (2.54)$$

Из анализа рис. 2.9 можно сделать следующие выводы:

химические реакции более чувствительны к изменениям температуры в области более низких температур. На прямой I для участка I, расположенного в области температур, близких к комнатной, по сравнению с участком II, расположенным в области

более высоких температур ($\sim 300^\circ\text{C}$), наблюдается больший (\sim на четыре порядка) рост константы скорости реакции ($\ln k_1^I > \ln k_1^{II}$) при одинаковом изменении температуры ($\Delta T^I = \Delta T^{II} = 100^\circ\text{C}$);

чем выше энергия активации реакции, тем более чувствительна она к изменениям температуры. Для реакции 1 ($E_1 = 165$ кДж/моль) по сравнению с реакцией 2 ($E_2 = 40$ кДж/моль) при одинаковом изменении температуры (соответственно участки II и III) отмечается больший (\sim на два порядка) рост константы скорости ($\ln k_1^{II} > \ln k_2$);

если энергия активации целевой реакции E_1 превышает энергию активации побочной реакции E_2 , то с ростом температуры наблюдается рост дифференциальной селективности, т. е. относительно более быстрое увеличение скорости целевой реакции по сравнению с увеличением скорости побочной реакции и суммарной скорости процесса. В противном случае ($E_1 < E_2$) для увеличения дифференциальной селективности нужно понижать, а не повышать температуру.

Последний вывод чрезвычайно важен при выборе условий проведения сложных (последовательных и особенно параллельных) реакций.

Из уравнения Аррениуса видно, что принципиально возможен еще один путь управления скоростью химической реакции — изменение энергии активации реакции E . Высота энергетического барьера реакции тесно связана с ее механизмом. Если изменить

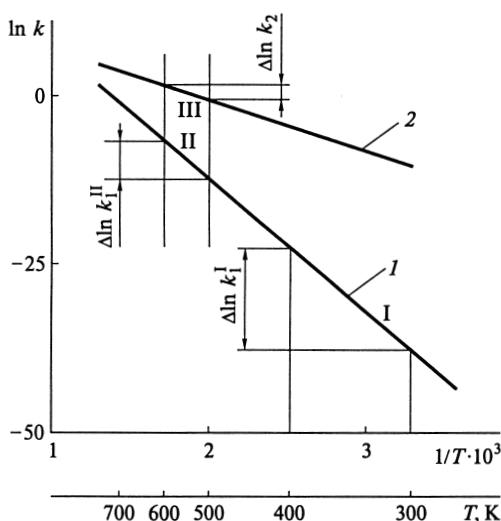


Рис. 2.9. Влияние температуры на константу скорости химической реакции с энергией активации 165 кДж/моль (1) и 40 кДж/моль (2)

путь реакции, направив ее к конечным продуктам через некоторые новые промежуточные комплексы, то можно изменить и энергию активации. Такой путь возможен при использовании катализаторов.

Однако из рассмотренного выше влияния температуры на скорость реакций с различной энергией активации следует, что в случае применения катализатора для ускорения целевого процесса при проведении параллельных реакций возможна такая ситуация, когда энергия активации побочной реакции окажется выше энергии активации целевой реакции, и тогда увеличение температуры, часто применяемое для интенсификации химико-технологических процессов, приведет к снижению селективности по целевому продукту.

Контрольные вопросы

1. Как рассчитывается скорость химической реакции при различных вариантах проведения химических процессов?
2. От каких факторов зависит размерность константы скорости?
3. Что такое «частный порядок реакции по компоненту»? Какова взаимосвязь между общим порядком реакции и частными порядками реакции по компонентам?
4. Что такое «лимитирующая стадия реакции» и для чего необходимо ее знать?
5. Какие факторы влияют на скорость химической реакции?
6. В чем причина большей эффективности повышения температуры как средства относительного увеличения скорости реакции при низких температурах по сравнению с высокими температурами?

ГОМОГЕННЫЕ И ГЕТЕРОГЕННЫЕ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ

3.1. Общие особенности гетерогенных процессов

При переходе от формально-кинетических (микрокинетика) закономерностей протекания химических реакций к осуществлению химико-технологических процессов в условиях реального производства (макрокинетика) возникает необходимость учета факторов движения реакционных потоков (гидродинамического режима) в технологических аппаратах, особенно в реакционных аппаратах — реакторах.

Для гомогенных реакций, в том числе для реакций в жидкой фазе, диффузия при переносе вещества из одной точки реакционного пространства в другую, в частности в реакторах больших размеров, оказывает влияние на кинетические показатели процесса. Однако обычно диффузионные процессы протекают с достаточно большой скоростью, особенно при интенсивном перемешивании, и существенно не влияют на скорость химического взаимодействия (макрокинетические закономерности мало отличаются от микрокинетических).

Для гетерогенных процессов учет скорости переноса вещества, особенно от фазы к фазе, значительно более важен вследствие сложности этой стадии. Поэтому зачастую скорость гетерогенного процесса определяется не скоростью химической реакции, а скоростью процессов переноса. Следует также отметить, что для большинства химических реакций, используемых в химико-технологических процессах, характерно протекание с участием веществ, находящихся в разных фазах. Поэтому необходимо детальное рассмотрение процессов, протекающих в многофазных системах.

В зависимости от того, в каких фазах находятся участники реакции, выделяют различные двух- и трехфазные системы. Несмотря на специфические различия, все они объединены одним общим признаком: прежде чем произойдет химическая реакция, должен осуществиться перенос реагентов из ядра потока одной фазы к поверхности раздела фаз или в объем другой фазы.

Гетерогенные процессы протекают, как правило, на поверхности раздела фаз или на поверхности твердого катализатора в газофазных процессах.

Характерной чертой любого гетерогенного процесса является его многостадийность — обязательное наличие наряду с одной или несколькими чисто химическими стадиями (химическими

реакциями) стадий, которые можно охарактеризовать как физические (так как при их протекании не происходит химических превращений). Последние связаны с переносом вещества от одной фазы к другой, причем концентрации вещества в разных фазах (или же в ядре фазы и на поверхности раздела) различны. Разность концентраций является движущей силой этих процессов переноса (диффузии).

При протекании гетерогенных процессов собственно химическая стадия может представлять собой как гетерогенную, так и гомогенную химическую реакцию. Например, гетерогенным будет взаимодействие кислорода с сульфидами металлов при обжиге различных сульфидных руд. Однако реакция окисления молекулярным кислородом жидких углеводородов протекает как гомогенная, хотя реагенты и находятся в разных фазах, так как в химическую реакцию вступает не газообразный, а растворенный кислород. Гетерогенной в этом случае будет не химическая реакция, а предшествующая ей диффузионная стадия растворения кислорода.

Таким образом, гетерогенные процессы многостадийны. В общем случае скорости отдельных стадий, составляющих гетерогенный процесс, могут существенно различаться и в разной степени зависеть от изменения параметров технологического режима. Например, такой фактор, как температура, с разной интенсивностью влияет на скорость химической реакции и скорость переноса веществ путем диффузии. При рассмотрении скорости гетерогенного процесса с использованием уравнения (2.3) будем учитывать, что скорость не зависит от площади поверхности раздела фаз.

Так как конечный результат любого химико-технологического процесса — образование продукта в результате химического превращения, то скорость гетерогенного процесса в любом случае не может быть выше скорости химической реакции. Как бы быстро ни осуществлялся перенос вещества от одной фазы к другой, сам по себе этот перенос еще не приводит к образованию продукта. Одновременно скорость гетерогенного процесса не может быть больше и скорости диффузионного переноса вещества, так как он предшествует химической реакции.

При рассмотрении гетерогенных процессов выделяют две крайние, принципиально различающиеся ситуации:

скорость химической реакции при данном режиме осуществления процесса мала по сравнению со скоростью диффузии на стадиях, предшествующих реакции. Интенсификация гетерогенного процесса в целом может быть достигнута при таком изменении технологического режима, которое приведет к интенсификации химической стадии (см. гл. 2). Такие гетерогенные процессы принято называть процессами, протекающими в *кинетической области*;

скорость химической реакции велика и превышает скорость диффузии. Тогда для увеличения производительности и интенсификации процесса нужно стремиться к устранению тормозящего влияния диффузии. Этот случай соответствует *диффузионной области* протекания гетерогенного процесса.

3.2. Диффузионная область гетерогенных процессов

В результате протекания гетерогенной химической реакции в разных точках реакционного пространства устанавливаются различные концентрации реагирующих веществ и продуктов реакции. Например, при взаимодействии газообразного реагента А с твердым реагентом В концентрация вещества А у поверхности реагента В будет в общем случае меньше, чем в ядре газового потока, обтекающего твердую частицу.

Градиент (разница) концентраций реагента А является причиной возникновения диффузии — самопроизвольного процесса переноса вещества в результате беспорядочного движения молекул до установления равновесного распределения концентраций. Хаотичное тепловое движение частиц вещества вызывает упорядоченный направленный перенос его в области, в которой возникают градиенты концентрации или в которой распределение концентраций отличается от равновесного.

При рассмотрении гетерогенных процессов важно знать, какова скорость диффузии на стадиях, предшествующих химической реакции, не будут ли диффузионные процессы тормозить химическое взаимодействие.

Скорость диффузии зависит от плотности и вязкости среды, температуры, природы диффундирующих частиц, воздействия внешних сил и т. д. Закономерности диффузионных процессов описываются законами Фика.

Согласно *первому закону Фика* количество вещества А, перенесенного путем диффузии в единицу времени через поверхность, перпендикулярную направлению переноса, пропорционально градиенту концентрации этого вещества в данный момент времени:

$$W_A^{\text{диф}} = -\frac{1}{v_A S} \frac{dn_A}{d\tau} = D \left(\frac{\partial C_A}{\partial z} \right)_{\tau}, \quad (3.1)$$

где $W_A^{\text{диф}}$ — скорость диффузии вещества А, моль/с; v_A — стехиометрический коэффициент; S — площадь поверхности раздела фаз, м²; n_A — количество вещества, моль; D — коэффициент молекулярной диффузии, м²/с; $\partial C_A / \partial z$ — градиент концентрации, моль/м⁴; τ — время, с.

В общем случае концентрация меняется как в пространстве, так и во времени. Изменение концентрации вещества А во време-

ни в результате молекулярной диффузии описывается *вторым законом Фика*:

$$D \frac{\partial^2 C_A}{\partial z^2} = \frac{\partial C_A}{\partial \tau}. \quad (3.2)$$

При протекании гетерогенного процесса у поверхности раздела фаз расходуются исходные реагенты и образуются продукты реакции. Для стационарного протекания процесса необходимо непрерывное пополнение убыли реагентов у реакционной поверхности и удаление от нее образующихся продуктов. Перенос осуществляется путем диффузии при наличии перепада концентраций. Чем быстрее идет реакция, тем выше должна быть скорость диффузии, иначе химическая реакция будет тормозиться диффузионными процессами.

Можно считать, что перепад концентраций возникает в так называемом диффузионном подслое, находящемся у поверхности раздела фаз. Внутри этого подслоя перенос вещества осуществляется исключительно молекулярной диффузией. Чем меньше толщина подслоя δ (м), тем больше коэффициент массоотдачи β (м/с):

$$\beta = D/\delta. \quad (3.3)$$

Коэффициент молекулярной диффузии D является функцией молекулярных свойств того вещества, которое диффундирует, и того вещества, в котором происходит диффузия первого. Этот коэффициент слабо возрастает с ростом температуры и уменьшается с ростом давления. Чаще всего коэффициент D определяют опытным путем, а также расчетом по эмпирическим или полумпирическим зависимостям.

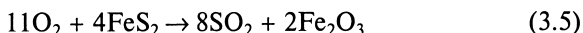
3.3. Гетерогенные некаталитические процессы в системе газ — твердое вещество

Гетерогенные процессы в системе *газ — твердое вещество* (группа I) — распространенный вид промышленных химико-технологических процессов. Это процессы обжига различных руд, получения цементного клинкера, поглощения сероводорода оксидом цинка и т. д. Даже внутри этой группы процессов можно различить определенные разновидности гетерогенных процессов. Наиболее общим случаем является гетерогенная реакция, в которой и среди реагентов, и среди продуктов есть и газообразные (г), и твердые (тв) вещества:



где v_A, v_B, v_C, v_P — стехиометрические коэффициенты соответственно веществ А, В, С, Р (в общем виде v_i).

К такому типу реакций относится, например, процесс обжига железного (серного) колчедана:



Возможны также реакции, в которых отсутствует или газообразный реагент, или твердый продукт и т. п.

Существует ряд упрощенных кинетических моделей, позволяющих описать гетерогенные процессы с помощью сравнительно простых уравнений. Наиболее распространенными являются квазигомогенная модель и модель с фронтальным перемещением зоны реакции. Коротко рассмотрим эти модели.

Согласно квазигомогенной модели гетерогенный процесс протекает одновременно в любой точке объема твердой частицы, что возможно, если газообразный реагент может достаточно свободно проникать внутрь твердой фазы. Такое наблюдается при высокой пористости твердого вещества и невысокой скорости химической реакции на поверхности этих пор.

Согласно модели с фронтальным перемещением зоны реакции (более распространенной) химическая реакция сначала протекает на внешней поверхности частицы до тех пор, пока внешний слой твердого реагента (В) полностью не превратится в соответствующие твердые или газообразные продукты реакции; более глубокие слои в реакции не вступают. Постепенно зона химической реакции продвигается внутрь, оставляя за собой твердый продукт реакции (Р) и инертную часть исходного твердого реагента (золу). В произвольный момент времени твердая частица представляет собой внутреннее ядро, окруженное внешней оболочкой (рис. 3.1).

Ядро состоит из непрореагировавшего реагента (поэтому эту модель называют иногда моделью с непрореагировавшим ядром). Окружающая его оболочка состоит из твердого продукта и инертных веществ.

Гетерогенный процесс, описываемый моделью с фронтальным перемещением зоны реакции, можно разделить на пять основных стадий:

- 1) внешняя диффузия — подвод реагента А к поверхности твердой частицы через слой газа, обедненный этим компонентом;
- 2) внутренняя диффузия — проникновение газообразного реагента через поры твердого продукта реакции к ядру твердого реагента;
- 3) химическая реакция на поверхности непрореагировавшего ядра;
- 4) внутренняя диффузия газообразных продуктов через слой твердых продуктов;
- 5) внешняя диффузия газообразных продуктов в ядро газового потока.

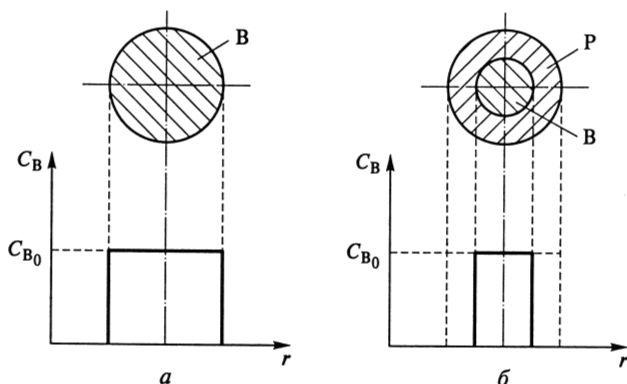


Рис. 3.1. Изменение концентрации твердого реагента В по мере протекания гетерогенного процесса:

a — до реакции; b — в промежуточный момент реакции; r — радиус твердой частицы, м; C_B — концентрация вещества, моль/л; C_{B_0} — начальная концентрация вещества, моль/л

При определении методов интенсификации гетерогенного процесса 4-ю и 5-ю стадии в ряде случаев из рассмотрения можно исключить, в частности, когда протекающая химическая реакция является необратимой.

Повысить скорость внешней диффузии

$$W_A^{\text{диф}} = -\frac{1}{v_A S} \frac{dn_A}{dt} = \beta(C_A^* - C_A^{\text{ТВ}}) \quad (3.6)$$

можно, увеличивая либо движущую силу, которая равна разности концентраций реагента в газе $C_A^{\text{газ}}$ (моль/л) и твердой фазе $C_A^{\text{ТВ}}$ (моль/л), либо коэффициент массоотдачи β . Для его увеличения [см. формулу (3.3)] нужно увеличить коэффициент молекулярной диффузии D (если это возможно) и (или) уменьшить толщину диффузионного (газового) подслоя δ .

Коэффициент молекулярной диффузии зависит в основном от молекулярной природы веществ, участвующих в процессе диффузии, и слабо зависит от температуры и давления. Так, например, коэффициент молекулярной диффузии реагентов в газовую пленку при росте температуры с 700 до 800 К увеличивается лишь в 1,22 раза. Таким образом, рост температуры проведения процесса не может служить надежным способом интенсификации внешней диффузии.

Значительно больший эффект может быть достигнут уменьшением толщины δ пленки. Хотя в рамках принятой модели нельзя точно сказать, чему численно равна толщина пленки, можно с уверенностью утверждать, что все способы ее уменьшения приве-

дут к увеличению коэффициента массоотдачи. Такими способами являются увеличение линейной скорости газового потока, обтекающего твердую частицу, приводящее к срыванию пленки; проведение процесса при интенсивном перемешивании частиц твердой фазы, например применение аппаратов с псевдооживленным слоем твердой фазы.

Если в результате гетерогенного взаимодействия газообразного и твердого реагентов наряду с газообразными образуются и твердые продукты реакции, то стадией, предшествующей собственно химической реакции и следующей за стадией внешней диффузии, будет стадия внутренней диффузии — проникновение газообразного реагента через слой твердых продуктов реакции к поверхности ядра, на которой осуществляется химическое взаимодействие.

Так как слой твердых продуктов реакции оказывает определенное сопротивление переносу реагента А из пограничной газовой пленки к поверхности ядра, то концентрация этого реагента по мере движения к поверхности ядра будет уменьшаться от $C_A^{\text{пов}}$ на внешней поверхности твердой частицы до $C_A^{\text{ядр}}$ на поверхности ядра.

Тогда скорость внутренней диффузии

$$W_A^{\text{диф}} = -\frac{1}{aS} \frac{dn_A}{dt} \approx \frac{D_{\text{эф}}}{\Delta r} (C_A^{\text{пов}} - C_A^{\text{ядр}}) = \beta' (C_A^{\text{пов}} - C_A^{\text{ядр}}), \quad (3.7)$$

где $D_{\text{эф}}$ — коэффициент эффективной диффузии, $\text{м}^2/\text{с}$; $C_A^{\text{пов}}$ — концентрация вещества А на внешней поверхности частицы, моль/л ; $C_A^{\text{ядр}}$ — концентрация вещества А на поверхности ядра частицы, моль/л ; $\Delta r = R - r$ (R — внешний радиус твердой частицы, м ; r — радиус ядра, уменьшающийся по мере протекания процесса, м); $\beta' = D_{\text{эф}}/\Delta r$, м/с .

По своей структуре уравнение скорости внутренней диффузии аналогично уравнению скорости внешней диффузии. Увеличение скорости внутренней диффузии возможно в основном путем увеличения коэффициента массоотдачи β' . Существенно увеличить коэффициент диффузии, как это было показано, достаточно сложно. Следовательно, нужно идти по пути уменьшения толщины слоя твердых продуктов реакции, равной Δr . Максимальная толщина этого слоя (при $r = 0$) равна R — внешнему радиусу твердой частицы. Уменьшение размеров твердой частицы (измельчение) автоматически приводит и к уменьшению толщины слоя твердых продуктов, т. е. к увеличению коэффициента массоотдачи β' . Таким образом, измельчение твердых частиц — основной путь интенсификации внутренней диффузии.

Главной стадией гетерогенного химического процесса является поверхностная реакция, в результате которой и происходят все те изменения, которые составляют природу гетерогенного процесса.

Если химическая реакция необратима (а это распространенный класс химических реакций, например реакции горения твердых тел), то концентрация газообразного реагента на поверхности ядра уменьшится от концентрации $C_A^{\text{ядр}}$, достигнутой на стадии внутренней диффузии, до нуля, т.е. до его полного расходования.

Скорость поверхностной реакции может быть описана законами химической кинетики:

$$W_A = -\frac{1}{v_A S} \frac{dn_A}{dt} = k_s (C_A^{\text{ядр}})^n, \quad (3.8)$$

где k_s — константа скорости поверхностной реакции; n — порядок реакции.

При проведении количественных расчетов следует иметь в виду, что скорость поверхностной реакции измеряется количеством вещества, расходуемого в единицу времени на единице реакционной поверхности, например кмоль/(м²·ч). Это отразится на единицах измерения константы скорости k_s (м/ч для первого порядка) в отличие от единиц константы скорости реакции, протекающей в объеме (ч⁻¹).

Скорость непосредственно химической реакции может быть, как и в случае предыдущих стадий, увеличена либо увеличением концентрации газообразного реагента $C_A^{\text{ядр}}$ (для этого, очевидно, нужно повышать концентрацию C_A^* в потоке, обтекающем частицу), либо же главным образом ростом константы скорости химической реакции k_s . Так как в соответствии с уравнением Аррениуса константа скорости химической реакции с ростом температуры увеличивается по экспоненциальной зависимости, то основной путь интенсификации гетерогенного процесса, протекающего в кинетической области, — повышение температуры.

3.4. Гетерогенные некаталитические процессы в системе газ—жидкость (газожидкостные реакции)

Гетерогенные процессы в системе *газ—жидкость* (группа II) — это химическое взаимодействие между реагентами, один из которых находится в газовой фазе, а другой — в жидкой. Жидкость может представлять собой раствор вещества, химически активно взаимодействующего с газообразным реагентом; в ряде случаев происходит взаимодействие растворяющегося газа с самим растворителем.

Газожидкостные реакции широко используют в химической технологии как самостоятельные процессы: абсорбция аммиака растворами азотной кислоты в производстве аммиачной селитры или растворами серной кислоты в производстве сульфата аммония (удобрения); хлорирование жидких ароматических углеводо-

родов (органический синтез), как вспомогательные процессы: очистка газовых смесей абсорбцией диоксида углерода CO_2 водными растворами моноэтаноламина в целях очистки синтез-газа в производстве аммиака; абсорбция диоксида серы SO_2 растворами сульфита и гидросульфита аммония при санитарной очистке газов.

Газожидкостные реакции принято рассматривать как процессы абсорбции, сопровождающиеся химическим взаимодействием. Такой подход позволяет применить к этой группе химических процессов закономерности массопередачи. При этом нужно считать, что протекание химической реакции на границе раздела газовой и жидкой фаз или в глубине жидкой фазы приводит к ускорению процесса абсорбции.

Возможность таким образом ускорить процесс массопередачи широко используется на практике. Добавляя к растворителю реагенты, вступающие в быстрые химические реакции с компонентами, извлекаемыми из газовой фазы, удается существенно интенсифицировать процесс абсорбции. Например, диоксид углерода CO_2 можно извлечь из газовой смеси путем абсорбции водой под давлением.

Применение вместо воды растворов этаноламинов, вступающих в химическое взаимодействие с CO_2 , позволяет во много раз повысить интенсивность абсорбции.

Растворимость газа в жидкости во многих случаях, когда концентрация растворенного газа невелика, а температура и давление далеки от критических, подчиняется закону Генри, согласно которому равновесное парциальное давление растворенного газа \bar{p}_A над раствором прямо пропорционально его концентрации в жидкой фазе C_A^* (моль/л):

$$\bar{p}_A = H_A C_A^*, \quad (3.9)$$

где H_A — константа Генри (константа фазового равновесия), $\text{Па} \cdot \text{м}^3/\text{кмоль}$.

На рис. 3.2 схематически показано изменение парциального давления реагента А в газовой фазе и его концентрации в жидкой фазе.



Рис. 3.2. Схема распределения парциального давления и концентрации растворимого газообразного вещества А по фазам при массопередаче

Скорость массоотдачи от газа к жидкости пропорциональна движущей силе — разности парциальных давлений компонента А в ядре газового потока p_A и на границе раздела фаз $p_A^{\text{гран}}$:

$$W_A = -\frac{1}{v_A S} \frac{dn_A}{dt} = \beta_r (p_A - p_A^{\text{гран}}), \quad (3.10)$$

где β_r — коэффициент массоотдачи от газа к жидкости.

Скорость массоотдачи от жидкости к газу

$$W_A = -\frac{1}{v_A S} \frac{dn_A}{dt} = \beta_{\text{ж}} (C_A^{\text{гран}} - C_A^{\text{ж}}), \quad (3.11)$$

где $\beta_{\text{ж}}$ — коэффициент массоотдачи от жидкости к газу; $C_A^{\text{гран}}$ — концентрация растворенного реагента А на границе раздела фаз, моль/л; $C_A^{\text{ж}}$ — концентрация растворенного компонента А в основной массе жидкой фазы, моль/л.

Обычно при расчете процессов массопередачи принимают, что на границе раздела фаз достигается равновесие.

В промышленных условиях взаимодействие газообразных и жидких реагентов происходит, как правило, в проточных реакторах, где на процесс абсорбции значительное влияние оказывает интенсивность перемешивания. Перемешивание газожидкостной системы ведет к увеличению и обновлению поверхности контакта фаз и тем самым способствует росту производительности реактора.

Перемешивание может осуществляться разными методами. Одним из вариантов перемешивания является барботаж газа через жидкость (например, в тарельчатых колоннах), когда его пузырьки служат своеобразными перемешивающими агентами. Жидкость может перемешиваться и механическими мешалками, в том числе и при одновременном использовании барботажа. Перемешиванию жидкости способствует турбулентный характер движения потока при ее стекании по вертикальной или наклонной стенке. Возможно также распределение жидкости в газовом потоке в виде капель или струи.

Во всех этих случаях для строгого описания процесса абсорбции необходимо совместно решить систему уравнений диффузионного и конвективного переносов, химической кинетики и т.д. Однако часто трудно не только решить, но и правильно составить такую систему уравнений. Поэтому на практике используют упрощенные модели, которые достаточно хорошо подтверждаются экспериментальными данными. Наиболее распространены пленочная модель и модели обновления поверхности.

Согласно пленочной модели у поверхности жидкости, граничащей с газом, имеется неподвижная пленка (диффузионный подслои) толщиной δ . В пределах этой пленки перенос газообраз-

ного реагента осуществляется исключительно молекулярной диффузией при полном отсутствии конвективного переноса. Принимается, что состав основной массы жидкости за пределами пленки однороден вследствие перемешивания, а изменение концентрации растворяемого реагента от $C_A^{\text{газ}}$ (постоянная концентрация в газовой фазе) до C_A^* (концентрация в основной массе жидкости) происходит внутри пленки.

При химической реакции между растворяемым реагентом А и веществом В, находящимся в жидкой фазе:



уменьшение концентрации реагента А в пограничной пленке происходит вследствие не только диффузионных процессов, но и расходования его на реакцию. Это приводит к увеличению градиента концентрации реагента у границы раздела фаз. В результате увеличивается скорость переноса вещества из газовой фазы в жидкую, что, как уже указывалось, и является характерной чертой газожидкостных реакций.

Согласно двухпленочной модели пограничный диффузионный слой, примыкающий к границе раздела фаз, имеется со стороны не только жидкой, но и газовой фазы.

Пленочные модели газожидкостных реакций лишь приближенно описывают гетерогенный процесс в системе газ — жидкость. В действительности изменение концентрации растворяемого реагента происходит не только внутри очень тонкой пленки, имеющей к тому же везде одинаковую толщину, но и в основной массе потока. Однако, как показала практика, результаты расчетов на основе пленочной модели, как правило, мало отличаются от результатов, полученных с использованием более сложных моделей. Поэтому применение пленочной модели, опирающейся на сравнительно простой математический аппарат, часто является оправданным.

Согласно модели обновления поверхности (или модели проницания) через некоторые промежутки времени происходит замещение элементов жидкости у поверхности раздела фаз жидкостью из глубинных слоев, состав которой такой же, как и средний состав основной массы. Пока элемент жидкости находится у поверхности и соприкасается с газом абсорбция газа жидкостью происходит так же, как если бы этот элемент был неподвижен и имел бесконечную глубину. Скорость абсорбции является в такой модели функцией предполагаемого времени пребывания элемента жидкости у поверхности раздела фаз. В начальный период, когда $\tau = 0$, скорость велика, а по мере увеличения времени пребывания она уменьшается.

Таким образом, абсорбцию газа жидкостью в соответствии с моделями обновления поверхности рассматривают как нестациона-

нарный процесс, когда условия абсорбции непостоянны во времени.

В первоначальном варианте модели обновления поверхности принимали, что каждый элемент жидкости у поверхности раздела соприкасается с газом перед заменой другим элементом жидкости основного состава в течение одного и того же промежутка времени τ . За это время элемент жидкости абсорбирует единицей своей поверхности одно и то же количество Q газа в соответствии со сделанным предположением о неподвижности жидкости. Средняя скорость абсорбции составит Q/τ . В действительности время пребывания отдельных элементов жидкости у поверхности раздела фаз различно. В разных вариантах моделей обновления поверхности принимают различные виды распределения времени пребывания отдельных элементов жидкости.

Модели обновления поверхности для случая абсорбции газов перемешивающимися жидкостями представляются более реалистичными. Однако математический аппарат, используемый при этом, существенно сложнее, чем в случае пленочной модели. В то же время результаты расчетов, сделанных на основе пленочной модели, как правило, мало отличаются от результатов расчетов, выполненных на основе моделей обновления поверхности.

Контрольные вопросы

1. В чем заключаются главные кинетические особенности гетерогенных химических процессов?
2. Какой смысл вкладывается в понятия «кинетическая область гетерогенного процесса», «диффузионная область гетерогенного процесса»?
3. Чем различаются квазигомогенная модель и модель с фронтальным перемещением зоны реакции?
4. Чем различаются модель обновления поверхности и пленочная модель?
5. Какие способы ускорения гетерогенных процессов существуют?

4.1. Применение катализаторов в химической технологии. Механизм действия катализаторов

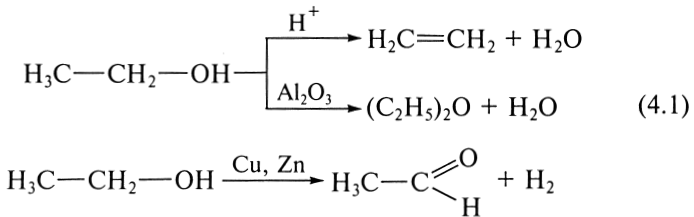
Катализом называется изменение скорости химической реакции под действием особых ускорителей — катализаторов.

Катализ — явление физико-химическое, тесно связанное со скоростью и с механизмом химических реакций. Практическое значение катализа очень велико. Его применение давно стало необходимостью в нефтехимической и химической промышленности, в производстве синтетических каучуков и смол, смазочных веществ, растворителей, лекарственных препаратов и т. д. Два положения науки о катализе должны быть сразу подчеркнуты:

1) катализатором является вещество, которое ускоряет определенную реакцию, непосредственно участвуя в ней, но после окончания реакции выделяется вновь в неизменном виде;

2) катализатор лишь ускоряет реакцию, но не смещает термодинамического равновесия реакции в сторону образования целевого продукта.

Количество катализатора, необходимое для изменения скорости реакции, всегда очень невелико. Действие катализатора специфично, он изменяет скорость только одной какой-то реакции или группы однотипных реакций:



Таким образом, ускоряя одну из возможных реакций, катализатор способствует увеличению селективности (избирательности) по целевому продукту.

В настоящее время различаются три основные группы каталитических процессов: гомогенные, гетерогенные и ферментативные. Последние протекают в биологических системах под воздействием ферментов. В гомогенном катализе наиболее существенную роль играет характер среды (в основном жидкая фаза); в гетерогенном — поверхность катализатора, в ферментативном — актив-

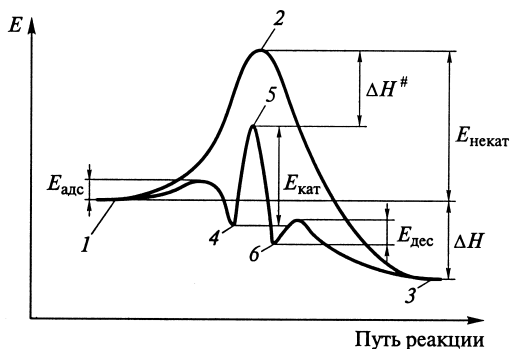


Рис. 4.1. Энергетический профиль некаталитической и гетерогенно-каталитической реакций:

1 — исходные вещества; 2 — активированный комплекс; 3 — конечные продукты; 4 — адсорбированные исходные вещества; 5 — адсорбированный активированный комплекс; 6 — адсорбированные продукты реакции

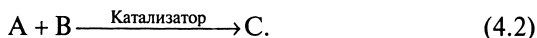
ная группа атомов, соединенная с носителем (активным белком). Границы между этими тремя группами в настоящее время все больше стираются. Например, при гетерогенизации гомогенного катализатора, т. е. закреплении активированного промежуточного комплекса на поверхности твердого носителя, развивается катализ на цеолитах и катионообменных смолах как симбиоз гетерогенного и гомогенного катализа.

В любом случае сущность катализа заключается в образовании промежуточных активированных комплексов субстрата с катализатором. Это вызывает перераспределение электронной плотности в молекуле субстрата и делает ее реакционноспособной.

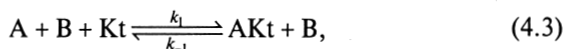
Любой каталитический процесс является равновесным процессом. Образование промежуточного активированного комплекса, а затем перегруппировка связей в нем требуют затраты энергии активации. Распад промежуточного комплекса связан с увеличением энтропии, т. е. термодинамически возможен и самопроизволен. Использование катализатора способствует либо распаду (разрыхлению) промежуточного комплекса, либо его образованию. И то, и другое приводит к увеличению скорости реакции. В гетерогенном катализе образование активированного промежуточного комплекса связано с сорбцией исходных веществ на поверхности катализатора, т. е. с адсорбцией (рис. 4.1).

Действие катализатора связано с экзотермическим эффектом $\Delta H^{\#}$ адсорбции активированного комплекса на катализаторе.

В случае гомогенного катализа

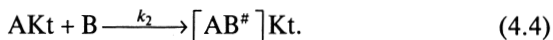


Вначале образуется промежуточное соединение — субстрат-катализатор 4 (рис. 4.2):



где Kt — катализатор; k_1 и k_{-1} — константы скорости соответственно прямой и обратной реакций.

Затем происходит образование активированного комплекса 5 со вторым реагентом, константа скорости которого k_2 :



В дальнейшем активированный комплекс распадается с выделением катализатора и конечных продуктов реакции 3, константа скорости которого k_3 :



Действие гомогенного катализатора в подавляющем большинстве случаев определяется экзотермическим эффектом образования активированного комплекса. В гомогенном катализе скорость реакции прямо пропорциональна концентрации катализатора.

Снижение энергии активации в каталитической реакции может быть связано с тем, что промежуточные соединения состоят из меньшего числа молекул, чем это необходимо для некаталитической реакции.

Простой пример такого катализа — окисление ионов таллия ионами церия:

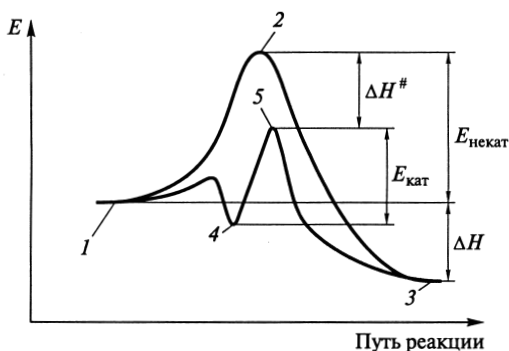
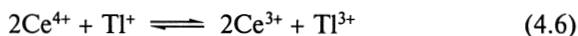
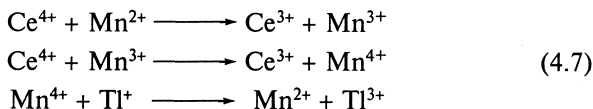


Рис. 4.2. Энергетический профиль некаталитической и гомогенно-каталитической реакций:

1 — исходные вещества; 2 — активированный комплекс; 3 — конечные продукты; 4 — промежуточное соединение — субстрат-катализатор; 5 — активированный каталитический комплекс

Несмотря на то что равновесие реакции сдвинуто вправо, реакция идет очень медленно, так как необходима встреча трех частиц. Введение катализатора Mn^{2+} резко ускоряет реакцию. Реакция становится многостадийной, но в каждой стадии бимолекулярной:



Влияние катализатора на снижение энергии активации можно проиллюстрировать следующими данными.

| <i>Тип реакции</i> | <i>Энергия активации, кДж/моль</i> |
|---|--|
| Некаталитические реакции | 125 ... 190 |
| Гомогенный и гетерогенный катализ | 70 ... 120 |
| Ферментативный катализ | 35 ... 70 |

4.2. Гомогенный катализ. Промышленное использование гомогенных каталитических процессов

Гомогенный катализ широко используется в химической технологии, особенно в химической технологии органических веществ и производстве полимерных материалов: при жидкофазном хлорировании, этерификации, алкилировании, окислении, растворной и стереоспецифической полимеризации и в других процессах. При выборе катализатора особое значение имеют его активность и селективность, доступность, относительно низкая стоимость, малая коррозионная способность, малое воздействие на окружающую среду.

Гомогенные катализаторы, как правило, очень активны, но они имеют и определенные недостатки:

сложность отделения катализатора от реакционной массы (отмывка, отгонка), при котором может образовываться большое количество токсичных или загрязненных сточных вод;

сложность регенерации, что увеличивает долю катализатора в себестоимости продукции;

коррозионность.

В связи с этим имеется тенденция перехода к гетерогенным или иммобилизованным (гетерогенизированным) катализаторам.

В настоящее время принята следующая классификация гомогенных каталитических реакций в зависимости от природы катализатора и среды:

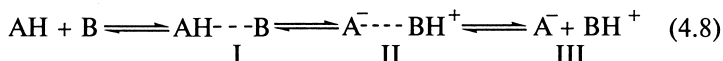
- 1) общий кислотно-основный катализ;
- 2) специфический кислотно-основный катализ.

Кроме этих основных типов гомогенного катализа выделен еще один тип процессов — электрофильный и нуклеофильный катализ.

Встречаются и смешанные реакции.

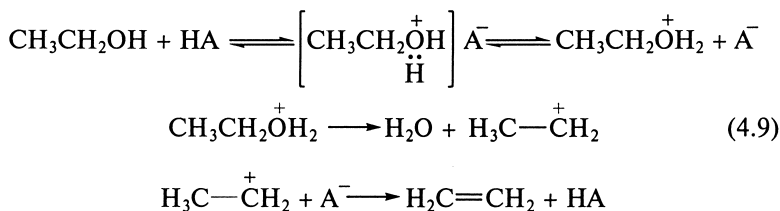
Кислотный катализ. Это наиболее распространенный катализ в органическом синтезе. При нем исходный реагент или субстрат должен обладать основными свойствами и быть способным присоединять протон. Протонирование реагента приводит к появлению положительного заряда и сильной поляризации соседних связей, что вызывает дефицит электронов на одном из соседних атомов и облегчает дальнейшие превращения. Такими реагентами являются органические соединения, обладающие свободными или лабильными электронными парами: кислород- и азотсодержащие соединения (ROH , RCOOH , R_2CO , R_3N) и вещества с π -электронами ненасыщенных ($\text{C}=\text{C}$, $\text{C}\equiv\text{C}$) или ароматических связей.

Наиболее распространенными катализаторами такого типа являются протонные кислоты (их еще называют кислотами Бренстеда), вступающие с основаниями в кислотно-основное равновесие, которое в зависимости от силы кислоты и свойств среды может включать в себя промежуточные стадии образования комплексов без переноса зарядов вследствие образования водородных связей (I), комплексов с переносом заряда — ионные пары (II) и свободных ионов (III):

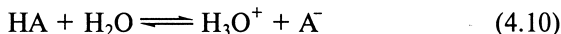


Катализ может осуществляться как кислотой недиссоциированной формы, так и растворителем с кислотными свойствами (RCOOH , ROH , H_2O) или протонированными молекулами (H_3O^+ , RO^+H_2).

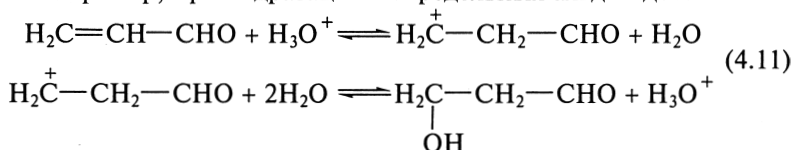
Общий кислотный катализ основан на переносе протона на реагирующую молекулу от любого донора протонов, кроме иона гидроксония H_3O^+ . Например, при дегидратации спирта:



Специфический кислотный катализ вызывается ионами гидроксония H_3O^+ , получающимися при диссоциации кислоты в водном растворе:

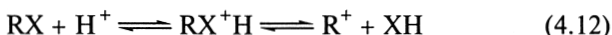


Например, при гидратации непредельных альдегидов:



Превращение протонированной молекулы в продукты реакции может протекать по двум механизмам: А-1 или А-2 (в зависимости от молекулярности).

Механизм А-1 включает в себя стадию мономолекулярного распада протонированной молекулы по σ -связи:



Этот распад лимитирует скорость реакции. Ему благоприятствует наличие электронодонорных заместителей, стабилизирующих карбкатион, который затем быстро реагирует с нуклеофилом, давая продукт замещения, или с основанием, отщепляющим протон с образованием ненасыщенного соединения.

Обычно при таких реакциях происходит изомеризация карбкатиона в более стабильный из возможных изомеров.

К реакциям механизма А-1 относятся превращения спиртов, простых и сложных эфиров, азотистых соединений со стабилизированным карбонийионом.

Реакции механизма А-2 происходят при кислотном катализе шире, чем реакции механизма А-1, и включают как протонирование по σ -связи, так и присоединение протона по двойным связям $\text{C}=\text{C}$, кратным связям углерода с гетероатомом ($\text{C}=\text{X}$, $\text{C}\equiv\text{X}$, где $\text{X} - \text{O}, \text{N}, \text{S}$), и по кратным связям гетероатом — гетероатом [$-\text{N}=\text{O}$, $=\text{S}(=\text{O})=\text{O}$ и т.п.].

Дальнейшее превращение протонированной исходной молекулы происходит в бимолекулярной реакции:

1) соединения, протонированные по σ -связанному заместителю (RX^+H), подвергаются нуклеофильной атаке по ненасыщенному атому углерода (этот механизм характерен для замещения гидроксильных, эфирных, тиоэфирных и амино-групп, которое возможно только при кислотном или электрофильном катализе);

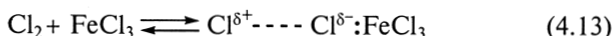
2) соединения, протонированные по кратным связям, присоединяют нуклеофил с последующим отщеплением протона или присоединением по ароматическим и двойным связям с последующим отщеплением протона.

Кроме рассмотренных выше реакций кислые катализаторы могут вызывать и цепную ионную реакцию, например кислотную полимеризацию изобутилена.

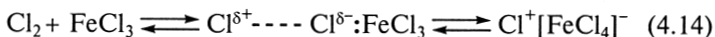
Электрофильный катализ. Этот катализ по механизму близок кислотному катализу. Он осуществляется апротонными кислота-

ми Льюиса, к которым относятся нейтральные соединения и ионы, способные использовать свободную пару электронов основания (органического реагента) для образования стабильной электронной оболочки одного из своих атомов. Кислотами Льюиса могут быть соли некоторых металлов: $ZnCl_2$, $AlCl_3$, $FeCl_3$, $TiCl_4$, $SnCl_4$ и др.; ионы металлов Li^+ , Ag^+ , Hg^{2+} ; молекулы и ионы BF_3 , SO_3 , P_2O_5 , R^+ , N^+O_2 и др.

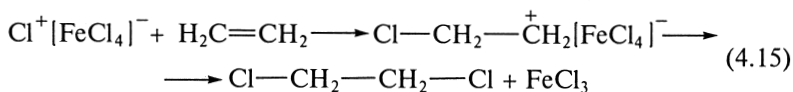
Взаимодействие кислоты Льюиса с реагентом с образованием активизированного комплекса состоит в образовании донорно-акцепторной связи с помощью пары электронов основания, которая заполняет вакантную орбиталь одного из атомов катализатора:



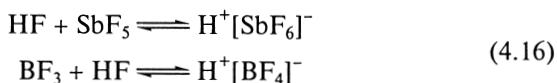
Таким образом, роль электрофильного катализатора аналогична роли протона в кислотном катализе. Кислоты Льюиса более эффективны, чем протонные кислоты, при активировании слабоснóвных реагентов, галогенов, алкилгалогенидов, галогенангидридов. Образование донорно-акцепторного комплекса сильно поляризует связь галогена с остальной молекулой или полностью разрывает ее с образованием катиона в составе ионной пары:



Образовавшийся катион или поляризованная молекула вступает в реакции, характерные для сильных электрофилов с последующей регенерацией катализатора:



Иногда кислоты Льюиса активируют не органическую молекулу — основание, а протонную кислоту — сокатализатор:

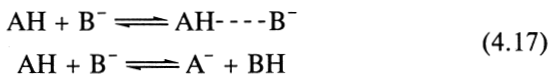


Такие комплексы оказываются более сильными протонными кислотами, чем сами протонные кислоты (HF вообще трудно отдает протон). Они очень активны в реакциях с образованием промежуточного комплекса олефинов с протоном, например при алкилировании ароматических соединений.

Следует иметь в виду, что галогениды металлов разлагаются при взаимодействии с кислород- и азотсодержащими органическими соединениями и поэтому не применяются в реакции с их участием.

Оснóвный катализ. Он осуществляется основаниями — веществами со свободными или подвижными электронными парами.

Таковыми катализаторами могут быть анионы (HO^- , RO^- , NH_2^-) и нейтральные молекулы (NH_3 , R_3N и др.). Реагент в этом виде катализа должен обладать кислотными свойствами. Активирование его состоит в отрыве от молекулы реагента протона катализатором и образовании аниона или комплекса с водородной связью:

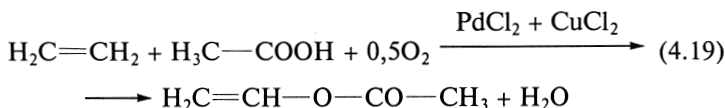
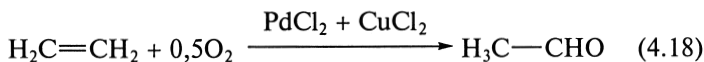


Общий основный катализ — активация реагента любым основанием, кроме гидроксил иона (OH^-), специфический — активация реагента только анионом OH^- .

Активированный реагент далее подвергается или мономолекулярному распаду с регенерацией катализатора, например декарбоксилирование органической кислоты, или участвует в качестве нуклеофила в реакции со вторым реагентом, например при альдольной конденсации.

Основный и нуклеофильный катализы имеют меньшее значение, особенно в органическом синтезе, чем кислотный и электрофильный.

Металлокомплексный катализ. Он начал развиваться относительно недавно — с середины XX в. как специфические каталитические процессы в технологии органических веществ и синтезе полимерных материалов, хотя традиционные виды катализа (кислотно-основный и гетерогенный) известны уже более двух столетий. Одни из первых работ по применению металлокомплексного катализа посвящены окислению олефинов до карбонильных соединений (4.18) и винилацетатов (4.19) в присутствии солей Pd(II) и гидрированию алкенов в присутствии растворимых комплексов Rh(I) :



Эти работы дали толчок развитию химии металлоорганических соединений переходных металлов, которые или сами являются катализаторами, или образуются в каталитическом цикле.

Гомогенный металлокомплексный катализ имеет ряд преимуществ перед гетерогенными каталитическими процессами:

высокую активность (скорость), так как каждая молекула катализатора является активным центром;

высокую селективность, так как катализатор в отличие от гетерогенного имеет только один тип активных центров;

меньшую чувствительность к каталитическим ядам;

возможность стереоселективных синтезов, т. е. синтезов соединений с определенной заданной пространственной структурой.

К недостаткам катализаторов подобного типа следует отнести трудности с выделением из гомогенной среды (как и для всех гомогенных катализаторов) и относительно низкую термическую устойчивость.

Каталитическими свойствами обладают комплексные соединения d -элементов, у которых имеются незаполненные или частично заполненные $3d$ -, $4d$ - и $5d$ -орбитали: ^{22}Ti , ^{26}Fe , ^{27}Co , ^{42}Mo , ^{45}Rh , ^{46}Pd , ^{78}Pt .

Универсальность каталитического действия металлокомплексов обусловлена наличием в их молекулах свободных или частично заполненных d -орбиталей, которые располагаются в пространстве, простираясь далеко на периферию атома или иона. Поэтому электроны на этих орбиталях подвергаются сильному влиянию координационного окружения, но, в свою очередь, и сами сильно влияют на соседние атомы и ионы. С использованием d -орбиталей могут образовываться связи практически с любыми элементами Периодической системы, что обеспечивает многообразие лигандов в комплексах переходных элементов. Лиганд — атом, ион или молекула, способные играть роль донорного партнера в одной или более координационных связях. Лигандами могут быть многие органические молекулы и их потенциальные реагенты (CO , NO_2 , H_2O и др.). Элементы с d -орбиталями могут иметь до 9 лигандов, но, как правило, координационные числа в комплексах металлов, катализирующих органические реакции, находятся в интервале 4...6. Этим координационным числам соответствует пять пространственных координаций лигандов, соответствующих на-

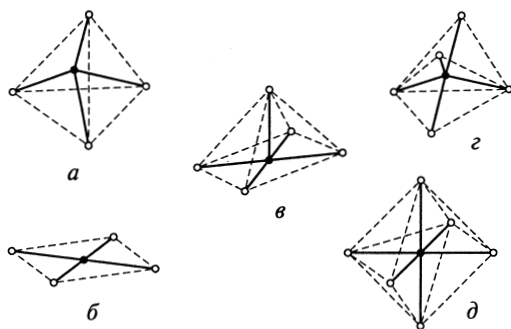


Рис. 4.3. Пространственное расположение лигандов в комплексах переходных металлов:

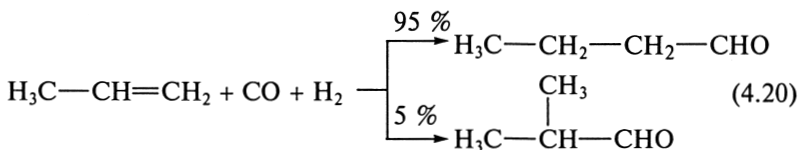
a — тетраэдр; b — квадрат; v — тетрагональная пирамида; z — тригональная бипирамида; d — октаэдр

правлениям d -орбиталей: тетраэдр, квадрат, тетрагональная пирамида, тригональная бипирамида, октаэдр (рис. 4.3).

Реакции, катализируемые комплексами переходных металлов, представляют собой последовательность элементарных стадий, которая начинается с вхождения реагента (или реагентов) в координационную сферу металла и приводит к образованию промежуточного активированного комплекса. При этом связи между атомами в субстрате ослабевают, происходит активация реагирующего вещества, снижается энергия активации реакции, в которую он вступает.

Рассмотрим некоторые наиболее изученные и имеющие практическое приложение реакции.

Реакция гидроформилирования олефинов с получением альдегидов, в основном масляного и изомасляного, является наиболее многотоннажной (3,5 млн т в год):



Для гидроформилирования олефинов наиболее активны металлокомплексные катализаторы на основе Co и Rh, в том числе модифицированные разными лигандами (пиридином, трифенилфосфином). В роли катализатора выступает гидрид карбонила кобальта (или другого металла) $\text{HCo}(\text{CO})_4$ — белое кристаллическое вещество с температурой плавления 26°C , выше которой оно неустойчиво и очень токсично. В растворе оно сохраняется при температуре 200°C только при давлении 10 МПа, чем объясняется необходимость высокого давления в процессе гидроформилирования.

π -Акцепторный лиганд CO имеет энергетически доступную вакантную орбиталь, образует дополнительную π -связь при взаимодействии свободных пар d -электронов металла со свободной орбиталью лиганда.

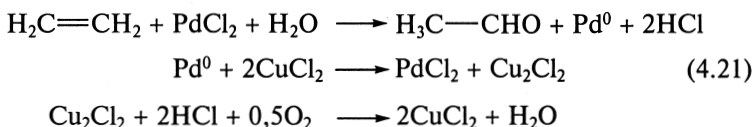
Введение таких лигандов, как фосфины, арсины, стибнины, повышает устойчивость катализатора к внешним воздействиям олефинов. Замена CO на $\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, обладающий меньшей π -акцепторной способностью, приводит к увеличению электронной плотности на металле и упрочению связей между металлом и оставшимися группами CO. Активность катализатора в реакции гидроформилирования несколько снижается, но повышается его гидрирующая способность, т.е. одновременно катализатор может служить и для восстановления полученного альдегида в спирт.

На основе этилена созданы два процесса *окисления олефинов до кислородсодержащих соединений (по гетеролитическому механизму)*:

1) Вакер-процесс — окисление до ацетальдегида [формула (4.18)];

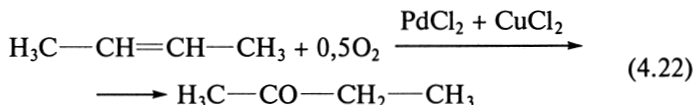
2) процесс И. И. Моисеева — окисление до винилацетата [формула (4.19)].

Обе реакции протекают в присутствии катализатора на основе Pd(II), в качестве окислителя используется кислород, в качестве сокатализатора, раскисляющего Pd(0), — соль меди:

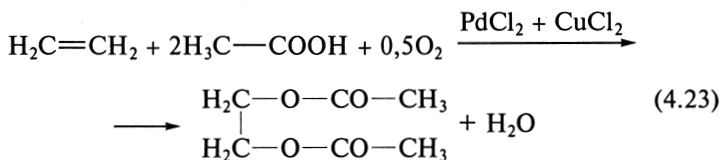


В присутствии той же каталитической системы при проведении процесса в уксусной кислоте происходит образование винилацетата (промышленный процесс), а с пропиленом получают аллил-ацетат.

При окислении высших олефинов получают кетоны, например метилэтилкетон из бутена-2:

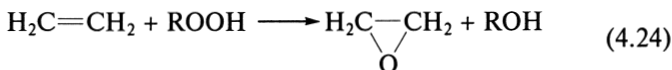


При использовании избыточного количества окислителя (CuCl₂) по отношению к PdCl₂ образуются эфиры гликоля:



Без металлокомплексного катализатора осуществление выше-названных реакций практически невозможно.

Интересным примером окисления является эпоксидование олефинов гидропероксидами:



Традиционный промышленный метод получения подобных оксидов — хлоргидринный. Процесс сопровождается образованием

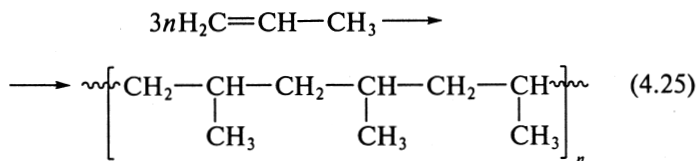
большого количества токсичных и экологически вредных стоков и отходов. В настоящее время оксид этилена получается прямым окислением этилена кислородом воздуха на серебросодержащем катализаторе, но с малой конверсией и селективностью. Гидропероксидное окисление позволяет получать оксиды практически любого олефина в достаточно мягких условиях; при этом в качестве второго продукта получается спирт, селективность составляет 90...95 %. Реакцию катализируют комплексы Mo, V, W, Ti. При координации гидропероксида с катализатором связь осуществляется посредством π -орбитали гидропероксида, а один из ее атомов кислорода с пониженной электронной плотностью может взаимодействовать с π -электронами олефина, давая эпоксид.

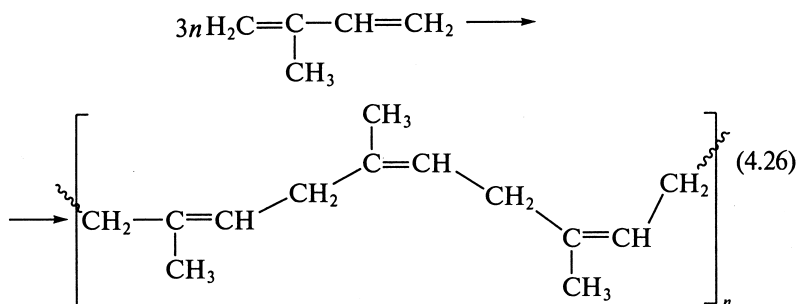
Металлокомплексные катализаторы дали возможность получить на основе олефинов и диолефинов новые олигомерные и полимерные продукты, обладающие совершенно уникальными свойствами. Особый интерес в этом классе веществ представляют катализаторы Циглера—Натта. В 1964 г. Циглер за создание и использование каталитической системы $TiCl_4/Al(C_2H_5)_3$ в полимеризации этилена получил Нобелевскую премию.

Катализатор Циглера—Натта получается смешиванием в определенном соотношении раствора $TiCl_4$ (бесцветная, сильно дымящая на воздухе, гигроскопичная жидкость с температурой кипения $135,8^\circ C$) и триэтилалюминия [бесцветная, самовоспламеняющаяся на воздухе жидкость с температурой кипения $49^\circ C$ при давлении 133 Па (1 мм рт. ст.)]. В зависимости от соотношения Al и Ti изменяется частота обрыва цепи образующегося полиэтилена, т. е. молекулярная масса образующегося полимера. Таким образом, Al является и сокатализатором, и регулятором.

В общем виде образование макромолекулы полимера при стереорегулярной полимеризации в присутствии катализатора Циглера—Натта можно представить как рост «волос от корня». Этот метод обеспечивает строго линейное строение полиэтилена по сравнению с полиэтиленом высокого давления, получаемым радикально-цепной полимеризацией.

С использованием катализаторов Циглера—Натта получают так называемые стереорегулярные полимеры: полипропилен [реакция (4.25)], 1,4-*цис*-полиизопрен — аналог натурального каучука [реакция (4.26)] и др.





Металлокомплексобразователем может быть не только Ti, но и любой другой *d*-элемент. Вместо сокатализатора можно использовать не только Al, но и любой другой элемент III группы Периодической системы в зависимости от того, какой субстрат применяется в реакции, а также от направления последней.

Несмотря на высокую активность и селективность металлокомплексных катализаторов, применение их в промышленности связано с теми же трудностями, что и других гомогенных катализаторов. Поэтому сейчас их стараются закрепить на поверхности твердых носителей с получением иммобилизованных катализаторов. Используются различные способы закрепления, как физические, так и химические, однако последним отдается предпочтение.

4.3. Гетерогенный катализ

Гетерогенный катализ имеет большое значение в промышленности. С его помощью осуществляются дегидрирование (изопрена, дивинила, стирола), гидрирование (циклогексана, аминов), окисление (оксида этилена, окислительный аммонолиз с получением акрилонитрила), а также гидратация, алкилирование и др.).

Гетерогенный катализ имеет ряд преимуществ перед гомогенным, которые состоят в малом расходе катализатора на единицу количества продукта, снижении количества или устранении сточных вод, отсутствии расходов на выделение катализатора из раствора (он легко отделяется от реакционной массы или не захватывается ею), снижении капитальных затрат, опасности коррозии, продолжительности использования (одна загрузка катализатора может работать длительное время — до нескольких месяцев, года).

Катализатор представляет собой носитель (основу), на который различными методами нанесена активная часть.

По способу осуществления гетерогенно-каталитические процессы можно разделить на три разновидности:

со стационарным неподвижным катализатором (зерна катализатора диаметром 3... 10 мм);

с подвижным шариковым катализатором, перемещаемым по зонам реактора механическим транспортом;

с плавающим (псевдооживленным) пылевидным (диаметр зерен 1...2 мм) катализатором, диспергированным в потоке реагентов, способным перемещаться по зонам реактора пневматически.

Катализатор должен отвечать ряду требований:

- 1) высокая каталитическая активность;
- 2) достаточно большая селективность по целевому продукту;
- 3) простота получения, обеспечивающая воспроизводимость каталитических свойств;
- 4) достаточная стабильность свойств и способность к регенерации, т.е. к восстановлению активности;
- 5) высокая механическая прочность при сжатии, ударе, истирании;
- 6) небольшие экономические затраты на единицу продукции.

Сумма требований к катализатору определяет и способ его получения.

В зависимости от способа получения различают катализаторы: осажденные (соли, оксиды);

на носителях (соли, оксиды, металлы);

природные (силикаты, алюмосиликаты);

плавленные (металлы, оксиды, металлические сетки и спирали); скелетные.

Большое влияние на свойства катализатора оказывает способ его получения.

Так как при гетерогенном катализе очень важна площадь поверхности катализатора, то стремятся получить катализатор с развинутой поверхностью. Для каждой реакции размер пор, форма и диаметр зерен, а также другие параметры подбираются эмпирически и учитываются при получении катализатора.

Способы получения катализатора делятся на мокрые и сухие. Наиболее распространен мокрый как дающий катализаторы с наиболее воспроизводимыми свойствами. Он заключается в смешивании растворов солей (обычно азотнокислых), что позволяет получить катализатор очень высокой однородности, добиться осаждения активной основы катализатора в виде геля из водного раствора под действием различных осадителей, например:



Таким способом готовят и носители, и смешанные катализаторы при осаждении смесей солей. Гель тщательно отмывают и прокаливают. При этом получают оксиды (в нашем примере Al_2O_3), смеси оксидов, а при их восстановлении металлы и т.д. Активность и структура катализатора зависят от многих условий:

- концентрации растворов солей;
- температуры и скорости осаждения;

чистоты исходных продуктов;
способа сушки, прокаливания и придания формы зернам катализатора.

Практически все эти условия подбираются эмпирически.

Катализаторы на носителях готовят пропиткой: на полученную основу, например Al_2O_3 , наносят H_3PO_4 из раствора определенной концентрации.

Сплавление используется для получения скелетных катализаторов (никель Реня и др.). Получают сплав Ni с Al (1:1), который размельчают и обрабатывают 30%-ным раствором NaOH. Растворимые алюминаты натрия вымывают водой, после чего остается пористая высокоактивная губка никеля, обладающая высокой активностью и пирофорностью.

При сухом способе производится смешивание измельченных исходных солей. Смесь солей подвергается прокаливанию или обжигу. Соли разлагаются с образованием смеси оксидов металлов, которые могут быть подвергнуты восстановлению до металлов. Этот способ позволяет получить сравнительно неактивные катализаторы, так как не достигается необходимое распределение компонентов.

Производство катализаторов — очень сложная и трудоемкая отрасль химической промышленности, направленная на интенсификацию производства.

Эффективность использования катализаторов в промышленных гетерогенно-каталитических процессах существенно зависит от их технологических характеристик: активности, температуры зажигания, селективности действия, устойчивости к ядам, пористости, механической прочности, теплопроводности, доступности и дешевизны.

Активностью катализатора A называется степень его ускоряющего воздействия на данную химическую реакцию. Она определяется как соотношение констант скоростей каталитической $k_{кат}$ и некаталитической k реакций:

$$A = \frac{k_{кат}}{k} = \frac{k_{0кат} \exp\left(-\frac{E_{кат}}{RT}\right)}{k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)}, \quad (4.28)$$

где $k_{0кат}$ и k_0 — предэкспоненциальные коэффициенты; E — энергия активации реакции в отсутствие катализатора; $E_{кат}$ — энергия активации реакции с катализатором.

Для тех случаев, когда каталитическая и некаталитическая реакции имеют один порядок и, следовательно, предэкспоненциальные коэффициенты в уравнении Аррениуса для них одинаковы ($k_{0кат} = k_0$), активность катализатора

$$A = \exp\left(\frac{\Delta E}{RT}\right), \quad (4.29)$$

где $\Delta E = E - E_{\text{кат}}$.

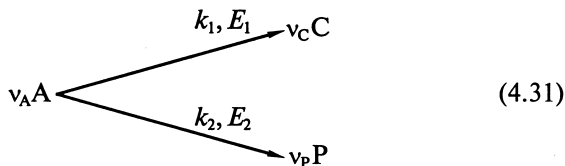
Снижая энергию активации реакции, катализатор ускоряет ее на много порядков. Так, для реакции



активность применяемого в ней ванадиевого катализатора $A = 3 \cdot 10^{11}$, т. е. скорость реакции возрастает в сотни миллиардов раз.

Температурой зажигания катализатора $T_{\text{зж}}$ называется минимальная температура, при которой процесс начинает протекать с достаточной для технологических целей скоростью. Чем выше активность катализатора, тем ниже температура его зажигания. При низкой температуре зажигания расширяется рабочий интервал между нею и режимной температурой процесса, упрощается конструкция реактора, уменьшается расход тепла на подогрев реагентов, стабилизируется технологический режим. Для экзотермических каталитических реакций при некоторой температуре зажигания скорость выделения тепла становится равной скорости ее отвода (расход тепла на нагрев реакционной смеси и унос тепла с продуктами реакции). В этом случае температура зажигания является той минимальной температурой, при которой обеспечивается автотермичность процесса.

Селективностью катализатора называется его способность избирательно ускорять одну из реакций, если в системе термодинамически возможно протекание нескольких реакций. Для сложной реакции, состоящей из двух параллельных реакций, протекающей по схеме



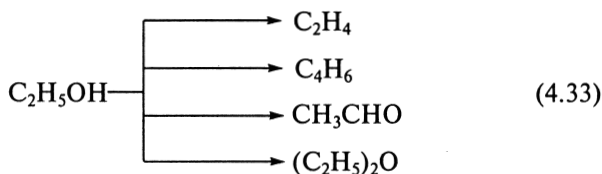
и включающей реакции $A \rightarrow C$ и $A \rightarrow P$, которые характеризуются соответственно константами скорости k_1 и k_2 и энергиями активации E_1 и E_2 ; селективность по направлению $A \rightarrow C$ определится как

$$S_C^A = f \left[\frac{k_1}{k_2} \exp\left(\frac{E_2 - E_1}{RT}\right) \right]. \quad (4.32)$$

Из этой формулы следует, что при некоторой заданной температуре T можно путем подбора катализатора изменять разность

$E_2 - E_1$ и, следовательно, направить процесс в сторону образования целевого продукта.

Селективность катализатора имеет большое значение в таких химико-технологических процессах, как окисление аммиака в производстве азотной кислоты, различных процессах органического синтеза. С помощью катализаторов становится возможным получать из одного сырья различные целевые продукты, например:



Пористость катализатора характеризует его удельную поверхность и влияет на площадь поверхности контакта катализатора с реагентами. Для каталитических процессов большое значение имеет доступность поверхности твердого катализатора для реагирующих веществ, так как чем больше поверхность контакта, тем выше скорость превращения их в целевые продукты в единицу времени.

Пористость катализатора выражается отношением свободного объема пор к общему объему катализатора и характеризуется его удельной поверхностью, т. е. поверхностью, отнесенной к единице массы или объема катализатора. Современные катализаторы имеют весьма развитую удельную поверхность, достигающую 10... 100 м²/г.

Механическая прочность контактной массы должна быть такой, чтобы она не разрушалась под действием собственной массы в аппаратах с неподвижным слоем катализатора и не истиралась в аппаратах с движущимся слоем катализатора и аппаратах с «кипящим» слоем катализатора.

Устойчивость к контактными ядам. Практическому использованию гетерогенно-каталитических процессов препятствует снижение активности катализатора в ходе процесса. Причинами этого являются:

уменьшение активной поверхности при осаждении пыли или продуктов реакции;

механическое разрушение;

отравление каталитическими (контактными) ядами.

Отравлением катализатора называется частичная или полная потеря его активности под воздействием незначительного количества некоторых веществ — контактных ядов. Они образуют с активированными центрами катализатора химические соединения, прочно удерживающиеся на его поверхности, и блокируют их, снижая таким образом активность катализатора. Для каждой группы катализаторов существуют определенные виды контактных ядов.

Отравление катализатора может быть обратимым, когда контактные яды снижают активность катализатора временно, пока находятся в зоне катализа, и необратимым, когда активность катализатора не восстанавливается после удаления контактных ядов из зоны катализа. Контактные яды могут содержаться в реагентах, поступающих в каталитический процесс, а также образовываться в качестве побочных продуктов в самом процессе. Устойчивость к контактным ядам является важнейшим свойством промышленных катализаторов. Для удлинения срока службы контактных масс в химико-технологических процессах предусматривается стадия тщательной очистки реагентов от вредных примесей и регенерирование катализатора (например, выжигание высокоуглеродистой полимерной пленки, обволакивающей зерна катализатора, в процессах каталитического крекинга нефтепродуктов, изомеризации и дегидрирования органических соединений).

Коротко рассмотрим вещества, относящиеся к гетерогенным катализаторам.

1. Переходные металлы групп I (Cu, Ag) и VIII (Fe, Ni, Co, Pt, Pd) Периодической системы. Эти металлы используются в процессах гидрирования (кроме Ag), а Ag и Cu — в ряде реакций окисления: получение формальдегида из метанола, этиленоксида окислением этилена и др.

2. Оксиды металлов переменной валентности — полупроводники (MgO , ZnO , CuO , Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , WO_3 , MoO_3 , V_2O_5) или смеси оксидов: хроматы ($CuO \cdot 7Cr_2O_3$), молибдаты ($Bi_2O_3 \cdot 72MoO_3$), вольфраматы ($CoO \cdot 7WO_3$) и др. В большинстве случаев это оксиды переходных металлов. В состав таких катализаторов часто входят модификаторы, усиливающие определенные действия катализатора. Катализаторы этой группы применяются в процессах гидрирования (хроматы), дегидрирования (Cr_2O_3 , Fe_2O_3 , CrO_3), окисления (молибдаты, ванадаты) и др.

3. Оксиды неметаллов (например, SiO_2), оксиды металлов (например, Al_2O_3), их нейтральные и кислые соли [$Ca_3(PO_4)_2$, $CaHPO_4$, $MgHPO_4$], в том числе природные и синтетические алюмосиликаты [$(Al_2O_3)_m \cdot 7(SiO_2)_n \cdot 7(H_2O)_p$] и цеолиты. Катализаторы этой группы являются или изоляторами, или ионными проводниками. Они катализируют реакции кислотно-основного типа (крекинг нефти, дегидратация и гидратация и др.).

4. Кислоты или соли на носителе, которые в зависимости от природы осуществляют кислотный или металлокомплексный катализ. Например, H_3PO_4 на оксиде алюминия (III) при гидратации этилена в этиловый спирт, $ZnCl_2$ при гидрохлорировании метанола, $HgCl_2$ при синтезе винилхлорида из этилена и хлорида водорода и др. Их можно отнести к иммобилизованным катализаторам.

5. Бифункциональные катализаторы, являющиеся комбинацией оксида металла или носителя кислотного типа (Al_2O_3 и т.п.) с переходным металлом или его оксидом. Это катализаторы бифункционального действия для сложных реакций, проходящих на разных реакционных центрах (так называемых совмещенных). Например, катализатор в виде смеси $\text{ZnO} + \text{Al}_2\text{O}_3$, используемый при получении бутадиена из этанола по Лебедеву, совмещает альдольную конденсацию, дегидратацию и дегидрирование. К ним же относятся катализаторы Pt на Al_2O_3 для риформинга нефтяных фракций, Pt и Pd на кислотном носителе для изомеризации углеводородов.

При получении катализатора к его основным компонентам добавляют модификаторы и промоторы, которые увеличивают срок службы катализатора, повышают его активность и избирательность. Например, добавление 15...35 % K_2CO_3 (K_2O) к железооксидным катализаторам (55...80 % Fe_2O_3 , 2...28,5 % Cr_2O_3) способствует саморегенерации катализатора при проведении дегидрирования в присутствии водяного пара. Это увеличивает срок службы катализатора: продолжительность одного цикла — до 1...2 мес, одной загрузки — до 2 лет.

В процессе работы гетерогенный катализатор проходит через несколько этапов (стадий):

1) активации, или разработки, на которой происходит окончательное формирование физико-химических свойств, а иногда и химического состава продукта. Обычно активация проводится путем постепенного разогрева катализатора до температуры реакции в потоке воздуха, газа или воды без реагирующих веществ или в их присутствии. Режим активации подбирается эмпирически;

2) постоянной активности — рабочий, стационарный период работы;

3) прогрессирующего «утомления», связанного с изменением структуры поверхности катализатора (рекристаллизация, испарение воды, зауглероживание). Во многих случаях эти изменения обратимы и активность может быть восстановлена обработкой воздухом (выжигание кокса) и(или) водяным паром при высоких температурах либо промывкой растворителями, кислотами, щелочами.

Наличие некоторых веществ в исходной смеси, поступающей в зону реакции, может частично или полностью снизить активность катализатора — «отравить» катализатор. Так, добавление 0,03 мг/л HCN полностью дезактивирует никелевый катализатор гидрирования. Часто легкость удаления примесей, отравляющих катализатор, определяет экономическую целесообразность того или иного процесса. Например, при синтезе аммиака с использованием катализатора на основе железа около 75 % себестоимости процесса падает на очистку водорода.

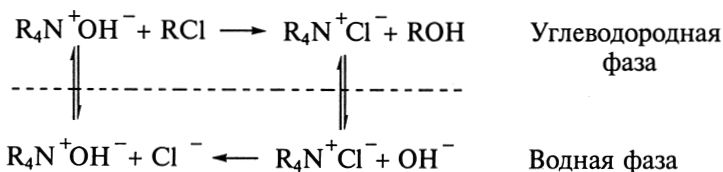
4.4. Новые направления в катализе

Катализ межфазного переноса. Этот вид катализа открыт сравнительно недавно, но используется для проведения ряда гетерофазных реакций: гидролиза и щелочного дегидрохлорирования хлорпроизводных, замещения атома хлора другими галогенами, группой SO_2ONa и т. д.

Катализаторами межфазного переноса являются преимущественно четвертичные аммониевые основания $\text{R}_4\text{N}^+\text{X}^-$, имеющие в своем составе алкильную группу R, содержащую от 12 до 18 углеродных атомов, например $\text{C}_{16}\text{H}_{33}(\text{CH}_3)_3\text{N}^+\text{Cl}^-$. Такие соединения называются катаминами. Они способны растворяться в обеих фазах: и водной, и углеводородной. Например, при взаимодействии хлорпроизводных с щелочами



Катализатор в гидроксидной форме переходит в углеводородную фазу, где происходит химическая реакция. Образующийся катамин хлоридной формы возвращается в водную фазу, где диссоциирует на ионы, что облегчается сильной полярностью среды и сольватацией образовавшихся ионов. Принципиальный механизм катализа межфазного переноса



При подходе к пограничной пленке сольватация снижается, катамин в ассоциированной гидроксидной форме переходит в органическую фазу и вступает во взаимодействие с реагентом. Обычно подобные реакции проводятся в водной фазе, в которой растворимость RCl мала, и процесс идет при повышенных температуре и давлении. Катализ межфазного переноса позволяет провести процесс в мягких условиях, иногда при комнатной температуре. Это связано с тремя факторами:

1) переводом реакции в органическую фазу низкой полярности, что увеличивает скорость взаимодействия между ионом OH^- и диполем RCl;

2) более высокой концентрацией щелочного реагента в органической фазе по сравнению с водной;

3) увеличением поверхности контакта фаз, так как катамины являются не только катализаторами, но и хорошими поверхностно-активными веществами, что позволяет перевести реакцию из диффузионной области в кинетическую.

Катализ межфазного переноса представляет собой особую форму катализа, так как увеличение скорости реакции связано не с активированием органических молекул, а с физическими факторами, способствующими переходу реакции из водной фазы в органическую. Кинетика его определяется как химическими, так и физико-химическими закономерностями.

Иммобилизованные катализаторы. Гомогенные катализаторы проявляют высокую активность и селективность, но их применение в промышленности затруднено необходимостью отделения от реакционной массы и регенерации, что не наблюдается при использовании гетерогенных катализаторов. В настоящее время пытаются объединить преимущества того и другого катализа путем иммобилизации, или гетерогенизации, гомогенного катализатора. Это достигается различными путями:

химическим связыванием гомогенного катализатора с нерастворимой основой;

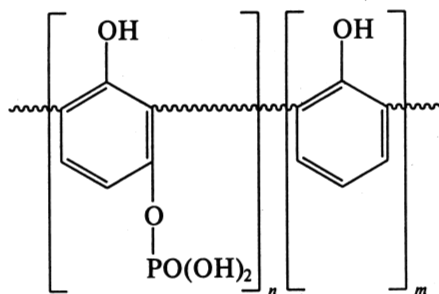
заполнением пор носителя гомогенным катализатором;

включением гомогенного катализатора в гель.

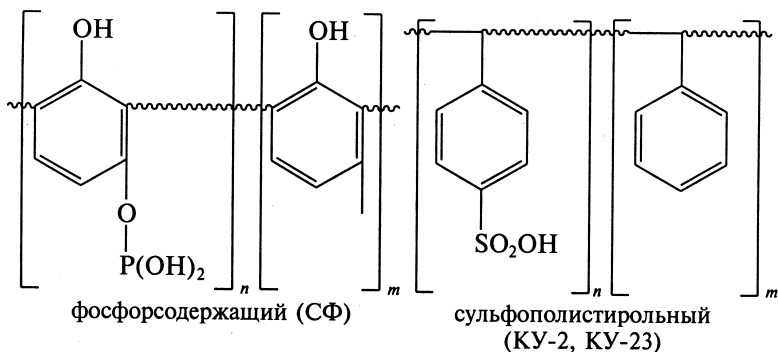
Наибольшее распространение получили катализаторы на основе органических и неорганических носителей. Чаще всего в качестве основы используют полистирол и его сополимеры со сшивающими агентами (дивинилбензолом, бутадиеном), применяют также полиимиды, поливинилпиридин и др. Органический полимер может не иметь пор. В этом случае активные группы закрепляются на его поверхности. Носители, полученные сополимеризацией со сшивающими агентами, имеют поры разного диаметра в зависимости от количества сшивающего агента и способа получения.

При нанесении на такую полимерную основу активных кислотных или основных групп получают ионообменные смолы, которые используют для выведения соответствующих ионов из растворов или в качестве катализаторов.

Так, для кислотного катализа важны катионообменные катализаторы (смолы), содержащие в качестве прививок к полимерной цепи сильные кислые группы: $-\text{OP}(\text{OH})_2$, $-\text{OPO}(\text{OH})_2$, $-\text{SO}_2\text{OH}$:



фосфорсодержащий (РФ)



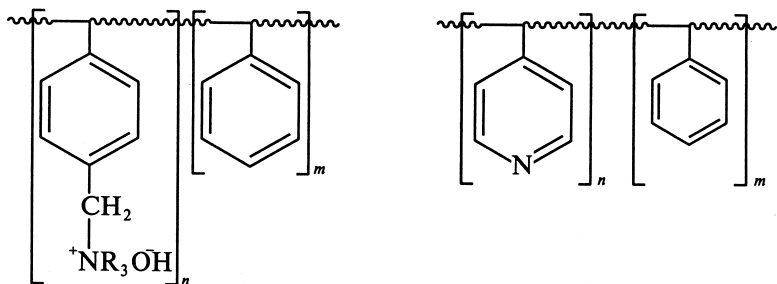
Активность катализатора определяется содержанием в нем активных групп в миллиграмм-эквивалентах/грамм (мг-эquiv/г) (для сульфокатионитов от 3 до 5 мг-эquiv/г, для фосфорсодержащих катионитов от 7 до 10 мг-эquiv/г).

Реакция протекает на поверхности катализатора и в его порах. Вследствие того что концентрация активных групп на поверхности очень велика, скорость реакции чаще выше, чем в гомогенном катализе. Такие катализаторы с успехом применяются в реакциях гидратации третичных олефинов (изобутилена, изопентена), дегидратации третичных спиртов, этерификации, алкилирования, конденсации олефинов с формальдегидом, разложению гидропероксидов и др. Однако применение их ограничено относительно низкой температурой — 140... 150 °С.

Для основного катализа обычно используют анионообменные катализаторы (смолы), содержащие в основном разнообразные аминогруппы:

Для большинства катализаторов подобного типа температура реакции не должна быть выше 80 °С.

Иммобилизация гомогенных катализаторов может быть осуществлена заполнением пор носителя раствором катализатора. Например, раствор $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ в гликоле добавляют в суспензию SiO_2 в метаноле, и после испарения метанола в порах носителя

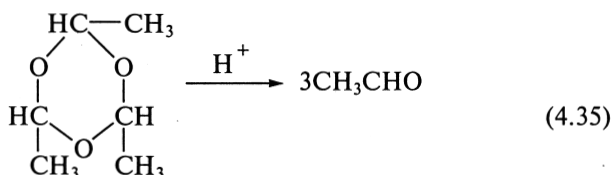


остается раствор катализатора в гликоле. Такая форма катализатора, как и гомогенная, активна в реакциях гидрирования и изомеризации олефинов.

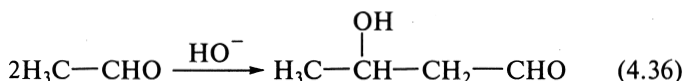
Подобным образом можно получить катализатор гидроформилирования — $[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Rh}(\text{CO})\text{Cl}]$ на SiO_2 и другие катализаторы, активные в различных газофазных и жидкофазных процессах.

Таким же методом получают гетерогенизированные кислотные катализаторы гидратации и этерификации, например H_3PO_4 на Al_2O_3 для перевода путем гидратации этилена в этанол.

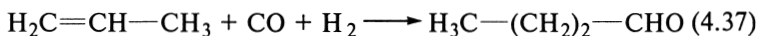
Иммобилизованные катализаторы часто превосходят по активности и селективности гомогенные катализаторы того же типа. Так, к преимуществам иммобилизованных катализаторов относится возможность гетерогенизации на единой основе (носителе) разных активных групп для катализа последовательных реакций. Например, катализ одновременно кислотой и основанием, что невозможно при гомогенном катализе. Так можно осуществить одновременную деполимеризацию паральдегида



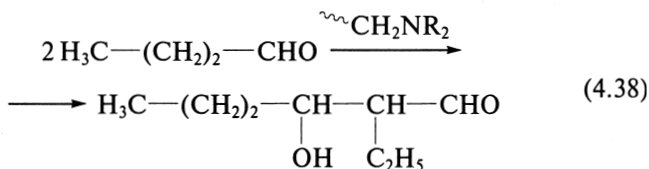
и его альдольную конденсацию



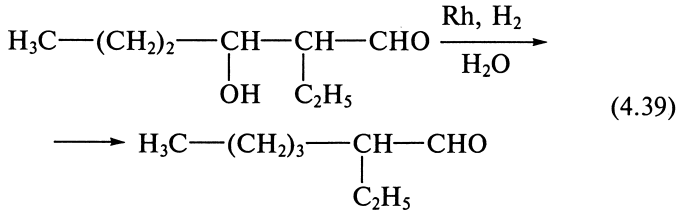
Полифункциональный катализатор с закрепленными на полистирольной матрице группами $-\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{RhCl}(\text{CO})\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ и $-\text{CH}_2\text{NR}_2$ дает возможность в одну стадию провести трехстадийный процесс: гидроформилирование пропилена (активный центр — карбонил металла)



альдольную конденсацию (активный центр — аминогруппа)



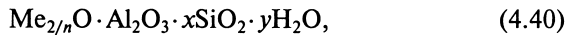
и восстановление альдоля в 2-этилгексаналь (активный центр — комплекс родия)



Процессы, протекающие в присутствии иммобилизованных катализаторов, включают в себя элементы кинетики как гомогенных, так и гетерогенных и гетерофазных реакций.

Механизм действия таких катализаторов не изменяется при переходе от гомогенной среды к иммобилизованной фазе.

Цеолиты. Особая группа кислых катализаторов — цеолиты (от греческого слова цео — кипящий, литос — камень) представляют собой алюмосиликаты с трехмерной кристаллической структурой общей формулы



где n — валентность катиона металла Me; x — мольное соотношение оксидов кремния и алюминия, называемое силикатным модулем; y — число молей воды.

Недостатком всех цеолитов является их небольшая механическая прочность, поэтому в чистом виде они в качестве промышленного катализатора не используются, а вводятся в матрицу катализаторов в диспергированном виде в количестве от 10 до 20 % (по массе).

В настоящее время насчитывается несколько десятков разновидностей природных и синтетических цеолитов, различающихся структурой, типом катионов Me, силикатным модулем и числом молекул кристаллизационной воды. Структура цеолитов характеризуется наличием большого числа полостей, соединенных между собой каналами (окнами) или микроканалами, размеры которых сравнимы с размерами реагирующих молекул. Обычно полости имеют больший диаметр, чем каналы.

При нагревании цеолита вода удаляется и образуется ячеистая структура. Удельная поверхность цеолитов достигает 700... 1000 м²/г. Обезвоженные цеолиты способны избирательно адсорбировать молекулы различных веществ в зависимости от размеров каналов. Если диаметр адсорбируемого вещества больше, чем сечение канала, то оно не может проникнуть во внутренние поры цеолита (эффект сита).

Обычно тип структуры синтетического цеолита обозначают буквами латинского алфавита А, Х, Y и т. д. Перед буквами ставят химическую формулу катиона металла, компенсирующего отрицательный заряд алюминия в алюмосиликате. Например, CaX означает цеолит типа X в кальциевой обменной форме; LaY, ReY — соответственно лантановая и редкоземельная форма цеолита Y.

Цеолиты типа А, имеющие малые размеры окон (табл. 4.1) и небольшой силикатный модуль, как правило, не используются в каталитических процессах, а применяются в качестве адсорбентов.

В каталитических процессах наибольшее применение нашли цеолиты типов X и Y.

Каталитическая активность цеолитов обуславливается наличием заряженных ионов алюминия на его поверхности (центров Бренстеда) и, как следствие, его кислотными свойствами. Натриевая форма цеолитов каталитически малоактивна и наименее термостабильна. Оба эти показателя существенно улучшаются при увеличении силикатного модуля цеолитов, а также степени ионного обмена на двухвалентные и особенно на трехвалентные металлы. Среди них более термостабильны цеолиты типа ReY, обладающие к тому же важным свойством — высокой каталитической активностью. Благодаря этим достоинствам цеолиты типа ReY как активный компонент катализаторов крекинга получили исключительно широкое применение в мировой нефтепереработке.

Таблица 4.1

Классификация и некоторые характеристики цеолитов

| Тип цеолита | Силикатный модуль x | Марка цеолита | Диаметр, нм | |
|-------------|-----------------------|---------------|-------------|------|
| | | | полости | окна |
| А | 1,8... 2,0 | LiA | 1,2 | 0,44 |
| | | NaA | 1,1 ... 1,2 | 0,4 |
| | | KA | 1,1 | 0,33 |
| | | CaA | 1,1 | 0,5 |
| X | 2,3... 3,0 | NaX | 1,1 ... 1,3 | 0,9 |
| | | CaX | 1,1 ... 1,3 | 0,8 |
| Y | 3,0... 6,0 | NaY | 1,1 ... 1,3 | 0,9 |
| | | CaY | 1,1 ... 1,3 | 0,8 |
| Морденит | 8,3... 10,7 | Ca-морденит | 0,7 | 0,46 |
| | | H-морденит | 0,7 | 0,66 |

Контрольные вопросы

1. Какие вещества называют катализаторами?
2. В чем заключается природа действия катализаторов?
3. Может ли катализатор сместить равновесие химической реакции?

Почему?

4. Может ли катализатор изменить селективность химической реакции? Почему?

5. Каковы достоинства и недостатки гомогенных катализаторов?

6. Какие разновидности гомогенного катализа вы знаете?

7. Каковы достоинства и недостатки гетерогенных катализаторов?

8. Какие основные технологические характеристики твердых катализаторов вы знаете?

9. Через какие этапы работы проходит гетерогенный катализатор? Что вы знаете об «отравлении» катализаторов и каталитических ядах?

РЕАКЦИОННЫЕ АППАРАТЫ И ЭЛЕМЕНТЫ ИХ РАСЧЕТА**5.1. Классификация реакторов по характеру смешивания и вытеснения веществ, участвующих в процессе**

Для проведения процессов химического превращения веществ используются различные реакционные аппараты (реакторы), различающиеся по характеру смешивания и вытеснения веществ, участвующих в процессе, по способу размещения и удерживания в них катализатора, по наличию или отсутствию подвода либо отвода теплоты, а также по способам теплоподвода или теплоотвода.

По характеру смешивания и вытеснения участвующих в процессе веществ реакторы подразделяются на следующие типы: идеального или почти идеального смешивания (рис. 5.1, *a*); идеального или почти идеального вытеснения (рис. 5.1, *б*); противоточного типа (рис. 5.1, *в*); комбинированного типа (рис. 5.2... 5.4).

Как правило, смешивание или вытеснение в действительности не бывает идеальным. Правильнее говорить о существенном преобладании смешивания или вытеснения. Поэтому термины «идеальное смешивание» или «идеальное вытеснение» в дальнейшем приводятся с некоторой условностью.

Реакторами идеального смешивания обычно служат емкостные аппараты с механическим перемешиванием мешалкой или циркуляционным насосом (см. рис. 5.1, *a*). Достоинством этих аппаратов является хорошее перемешивание реагентов и катализатора (если таковой используется). Недостатком их при непрерывной работе, т. е. при непрерывной подаче исходных веществ и непрерывном выводе реакционной смеси, является прямое попадание части молекул исходных веществ в выводимую реакционную смесь без их достаточно длительного пребывания в реакционной зоне. Другим недостатком является невозможность при непрерывной работе осуществить начальную стадию реакции, используя исходные реагенты высокой концентрации, так как они почти сразу оказываются разбавленными продуктами реакции.

Реакторами идеального вытеснения обычно служат трубчатые аппараты или колонны, длина или высота которых значительно превосходит диаметр. На рис. 5.1, *б* показан вертикальный аппарат с движением сверху вниз. Разумеется, возможно и противоположное направление — снизу вверх. Реактор идеального вытеснения может иметь горизонтальную, вертикальную или наклонную форму, форму змеевика и т. п. Достоинство аппаратов идеального

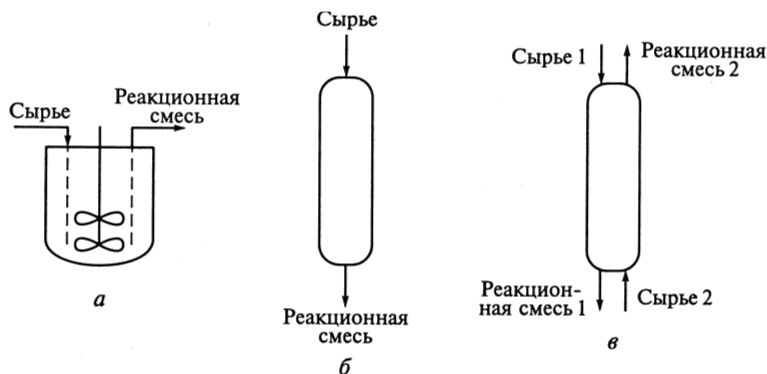


Рис. 5.1. Реакторы идеального смешивания (а), идеального вытеснения (б), противоточного типа (в)

вытеснения — отсутствие возможности непосредственного попадания исходных реагентов в выводимую реакцию смесь. Недостатком реакторов вытеснения является трудность достижения хорошего перемешивания в каждой из последовательных зон аппарата. Для преодоления этого недостатка стремятся проводить процесс при высокой скорости, что способствует турбулизации потока. Нередко реакторы снабжают различными устройствами или насадкой, которые способствуют перемешиванию в сечениях (зонах) без нарушения общего принципа вытеснения.

Реакторы противоточного типа (см. рис. 5.1, в) часто используют в тех случаях, когда реакция смесь является двухфазной: либо жидкость — газ (пар), либо жидкость — жидкость. Их достоинство — возможность обеспечить существенное преобладание количества одного (первого) из реагентов над количеством другого (второго) реагента на одном конце аппарата и, наоборот, преобладание второго реагента над первым на противоположном конце аппарата. Это способствует более полной конверсии реагентов. В сущности, в таких аппаратах каждый из встречных потоков (каждая фаза) «работает» в режиме вытеснения в определенном направлении. Проблемой в работе таких аппаратов является обеспечение достаточно интенсивного контактирования фаз. Обычно для лучшего контактирования одна из фаз используется как «сплошная», а другую тонко измельчают на микрочастицы (пузырьки, капли), проходящие сквозь «сплошную» фазу. На конечных участках аппаратов (или вне их) осуществляют сепарирование фаз путем отстаивания.

В ходе отстаивания при газожидкостных процессах газовая фаза отделяется от жидкой фазы, а в процессах жидкость — жидкость происходит разделение двух жидких фаз (расслаивание).

Аппараты почти идеального смешивания пригодны для жидкофазных процессов, особенно при использовании жидкого или растворимого катализатора. Их часто применяют в процессах периодического типа. Достаточно широко они распространены и в некоторых непрерывных процессах. При этом обычно используют батареи из нескольких последовательно соединенных реакторов идеального смешивания, например в процессах полимеризации. В этом случае на вращающемся валу бывают закреплены не только перемешивающие устройства, но и скребки, позволяющие очищать теплообменную поверхность от полимерных отложений.

Применение реакторов идеального вытеснения более удобно для процессов с твердыми катализаторами, как жидкофазных, так и особенно газофазных, хотя применение их в процессах с растворимыми катализаторами также возможно и достаточно распространено.

Противоточные реакторы эффективны при осуществлении многих равновесных реакций, так как дают возможность создать избыток соответствующих реагентов в крайних по ходу реактора сечениях.

Реакторы идеального смешивания и идеального вытеснения являются предельными случаями всего возможного многообразия реакторов. Широко применяются реакторы комбинированного типа.

Реакторы комбинированного типа сочетают зоны идеального вытеснения с зонами перемешивания. На рис. 5.2 приведен реактор с внутренней рециркуляцией реакционной смеси.

Реактор выполнен в форме кожухотрубчатого аппарата, в межтрубное пространство которого при проведении экзотермической реакции поступает хладагент, а при проведении эндотермической реакции — греющий агент (теплоагент).

Функции разных трубок при этом различны. Исходную смесь (сырье) подают в часть трубок (на рис. 5.2 они крайние) с помощью патрубков, входящих частично в нижнюю часть этих трубок; смесь в них движется снизу вверх. Реакционная смесь, выходящая из трубок сверху, объединяется, и часть ее переливается вниз реактора по другой части трубок (на рис. 5.2 центральная трубка). Такая конструкция позволяет увеличить скорость движения смеси в трубках, что способствует лучшему ее перемешиванию, в

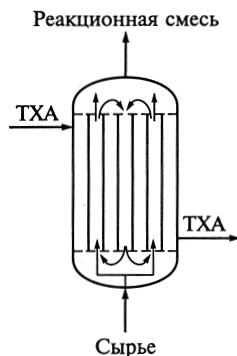


Рис. 5.2. Реактор комбинированного типа с внутренней рециркуляцией и местным смешиванием потоков:

ТХА — тепло- или хладагент

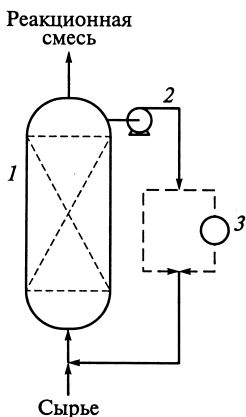


Рис. 5.3. Реактор комбинированного типа с внешней рециркуляцией:

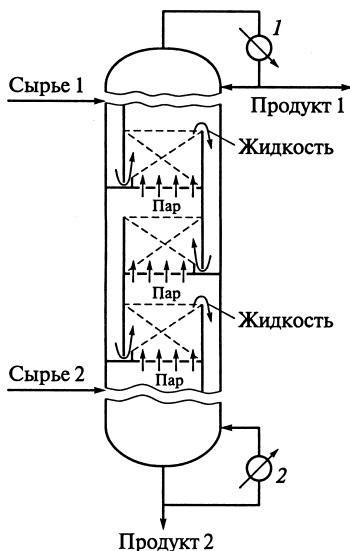
1 — реактор; 2 — циркуляционный насос; 3 — теплообменник

частности в системах с двумя жидкими фазами, при неизменяющемся общем времени пребывания смеси в реакционной зоне определенной вместимости.

Существует способ достижения подобного эффекта и с использованием внешних переливных устройств (труб). При этом скорость циркуляции резко усиливается, если на указанном внешнем пере-

ливном (рециркуляционном) устройстве устанавливается центробежный насос. Такой реактор показан на рис. 5.3. Пунктиром обозначена зона с твердым катализатором или массообменной насадкой. При необходимости подвода или удаления реакционной теплоты рециркулируемый поток пропускают через теплообменник.

В этом аппарате также исключена возможность попадания молекул исходных веществ в выходящую реакционную смесь без пребывания в течение значительного времени в зоне химического превращения.



Для аппаратов большой мощности разработан реактор, показанный на рис. 5.4.

Он напоминает ректификационную колонну, высота каждого слоя катализатора и соответственно высота слоя жидкости на тарелке довольно большие (0,5...2 м). Жидкость поступает по переточному устройству из вышележащей зоны, далее поднимается вверх, пересекая реакционную зону, и перетекает в нижележащую зону. Пары из

Рис. 5.4. Реактор комбинированного типа, совмещающий «прямоток» в реакционных зонах и общий противоток в аппарате в целом:

1 — холодильник-конденсатор; 2 — кипятильник

нижележащей зоны поступают через распределительные устройства и поднимаются вверх вместе с жидкостью. Таким образом, на каждой тарелке осуществляется практически прямоточное контактирование жидкости и пара. В целом же в таком колонном реакционно-ректификационном аппарате реализуется принцип противотока.

На этом и других рисунках символ \oslash используется для обозначения несмесительного теплообменника, в котором рабочую смесь нагревают (или испаряют), а символ \otimes — для несмесительного теплообменника, в котором рабочую смесь охлаждают (или конденсируют).

5.2. Особенности реакторов с использованием твердых катализаторов в стационарном и во взвешенном состояниях

По способу «поддержания» твердого катализатора в реакционной зоне различают реакторы:

со стационарным состоянием катализатора (стационарным слоем или несколькими слоями);

со взвешенным «псевдокипящим» катализатором, причем катализатор может находиться во взвешенном состоянии как в жидком, так и в газовом потоке.

Реакторы со стационарным состоянием катализатора в промышленности преобладают вследствие их меньшей сложности и менее строгих требований к размеру частиц, твердости катализатора и к постоянству нагрузки.

В стационарном состоянии катализатор часто располагают в один или несколько слоев на поддерживающих сетках реактора и сквозь него пропускают поток жидкости или пара (либо паро-жидкостной смеси) сверху вниз или снизу вверх (рис. 5.5, а). Иногда, в основном во избежание большого сопротивления газовому потоку катализаторного слоя, используют реакторы радиального типа (рис. 5.5, б). Исходный поток (сырье) подают в центральное пространство, окруженное катализатором; при этом движение потока через катализатор носит радиальный характер. Разумеется, возможно и противоположное техническое решение, когда исходный поток (сырье) подают с внешней стороны катализаторного слоя, а реакционную смесь выводят из внутреннего пространства.

Реакторы со взвешенным катализатором используются в крупнотоннажных производствах, в частности в процессах:

каталитического крекинга (газойля);

каталитического дегидрирования углеводородов, например алканов C_3 — C_5 .

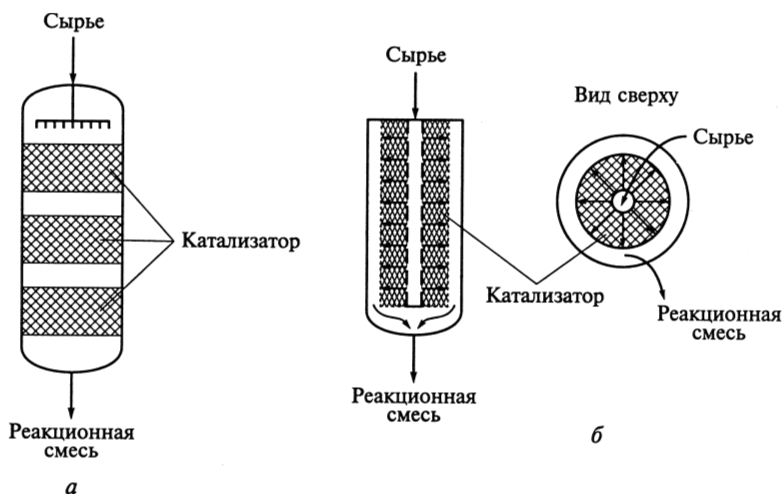


Рис. 5.5. Реакторы со стационарным катализатором:

a — продольное движение потока через катализатор; *б* — радиальное движение

Катализатор поддерживают во взвешенном состоянии в зоне со значительной скоростью движения газа или жидкости, после чего поток с катализатором попадает в зону значительно большего сечения, где скорость потока уменьшается, катализатор отделяется от потока и возвращается в реакционную зону (рис. 5.6).

Обычно для отделения мелких частиц катализатора от реакционной смеси внутри реактора помещают циклон — аппарат с «винтовым» движением потока. Катализатор отбрасывается на стенки циклона, «стекает» вниз и возвращается в реакционную зону.

Достоинство реакторов со взвешенным катализатором — хороший массообмен и возможность непрерывного вывода катализатора на регенерацию, а также использования катализатора в качестве теплоносителя. Определенные трудности использования реакторов со взвешенным катализатором — жесткие требования к размеру частиц катализатора (он должен быть достаточно мелким, но не чрезмерно), интенсивности взвешивающего потока



Рис. 5.6. Реактор со взвешенным катализатором

жидкости или газа, прочности катализатора (при истирании), а также необходимость улавливания мелких частиц катализатора и отделения их от выходящего реакционного потока.

Из зоны непрерывной регенерации в реактор непрерывно возвращают регенерированный и, как правило, подогретый катализатор.

5.3. Классификация реакторов по подводу и отводу теплоты

Реакционные процессы по тепловым характеристикам классифицируют так:

- экзотермические (с выделением теплоты);
- эндотермические (с поглощением теплоты);
- без теплового эффекта.

Нередко в реакторе одновременно протекают две или несколько реакций, из которых одна является экзотермической, а другая — эндотермической. Для правильной организации теплоподвода или теплоотвода важен общий совокупный тепловой эффект всех протекающих реакций.

Экзотермическими чаще всего бывают реакции, при которых образуется меньшее количество веществ, чем вступает в реакцию. Наоборот, эндотермическими чаще всего бывают реакции, при которых образуется большее количество веществ, чем вступает в реакцию. Без существенного теплового эффекта нередко протекают реакции, при которых количество вступающих в реакцию и образующихся веществ одинаково.

Сказанное дает лишь сугубо ориентировочный подход к оценке теплового эффекта. Следует иметь в виду, что указанный выше принцип может не соблюдаться. В частности, реакционный процесс может проходить с поглощением определенных газообразных веществ, что ведет к выделению теплоты или, наоборот, проходить с испарением жидкости, что связано с поглощением теплоты.

По наличию теплоподвода или теплоотвода либо их отсутствию реакторы подразделяются следующим образом:

- нагреваемые;
- охлаждаемые;
- адиабатические.

По способу теплоподвода или теплоотвода из реакционной зоны различают реакторы:

- с теплообменом через стенки реакционной зоны;
- с непосредственным введением хлад- или теплоагента в реакционную зону;
- с использованием других способов подвода или удаления теплоты или комбинированием различных способов.

Довольно распространено использование аппаратов с теплообменом через стенку (рис. 5.7).

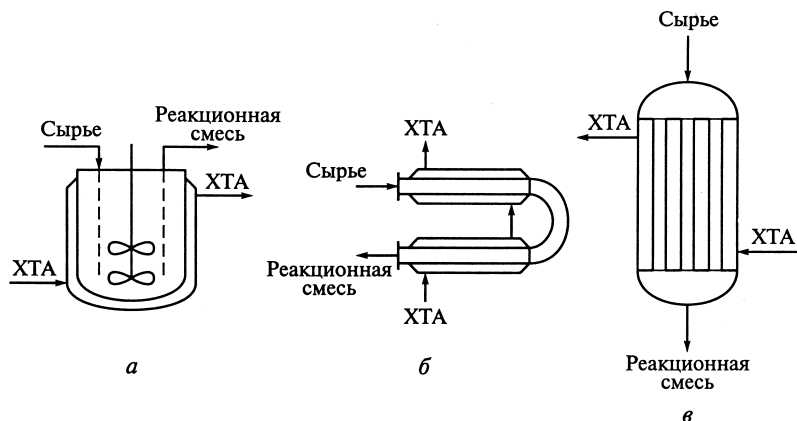


Рис. 5.7. Реакторы с подводом или отводом теплоты через стенку:

а — смешительного типа с рубашкой; *б* — типа «труба в трубе»; *в* — кожухотрубчатый; ХТА — холодо- или теплоагент

Реактор смешительного типа (см. рис. 5.7, *а*) имеет рубашку, в которую — в зависимости от экзо- или эндотермичности процесса — подают соответственно холодо- или теплоагент (часто используется обобщенное обозначение ХТА — холодо-, теплоагент). Реактор типа «труба в трубе» (см. рис. 5.7, *б*) имеет внутреннюю трубу, в которой проводят реакционное превращение, и внешнюю, куда подают охлаждающий или греющий агент.

Широко распространены кожухотрубчатые реакторы (см. рис. 5.7, *в*), в трубках которых осуществляется химическое превращение, а в межтрубное пространство подают тепло- или холодагент.

Теплопередача через стенку всегда сопряжена с неполнотой использования потенциала греющего или охлаждающего агента. Коэффициент полезного действия такого реактора в отношении теплообмена зависит от многих факторов (агрегатного состояния теплообменивающихся сред, интенсивности перемешивания, наличия отложений на стенках) и колеблется в широком интервале.

Более эффективен «прямой теплообмен», когда греющий или охлаждающий агент вводят непосредственно в реакционную зону. Правда, это можно делать далеко не всегда: во-первых, вводимый холодо-теплоагент может существенно влиять на реакцию или катализатор, во-вторых, его придется отделять от реакционной смеси. Тем не менее «прямой теплообмен» находит применение, например, в процессах термической или термокаталитической переработки углеводородов; в частности, в процессах дегидрирования в реактор вводят острый пар, после конденсации которого вода легко отделяется от углеводородов. Вполне естественно вводить острый

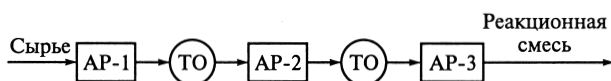
пар и при проведении эндотермических процессов, в которых вода является одним из реагентов.

Иногда важным для процесса бывает поддержание строго определенной температуры во всех точках реакционной зоны. Реакторы, выполняющие такую задачу, называют *изотермическими*. Идеальной изотермичности, однако, добиться практически невозможно. Обычно существует градиент (изменение) температуры как вдоль реактора, так и в его сечении даже в тех случаях, когда удается достичь равенства температуры потоков на входе в реактор и на выходе из него. Нередко отмечают «горячие точки» внутри изотермических реакторов.

Адиабатические реакторы являются полной противоположностью изотермических реакторов. Это реакторы, которые не нагревают и не охлаждают. Они гораздо проще и дешевле изотермических. Обычно существует определенный температурный интервал, в пределах которого можно допустить изменение температуры в реакционной зоне. Если он выдерживается в адиабатических условиях, то не требуется каких-либо теплообменных усложнений в конструкции реактора или реакторного узла.

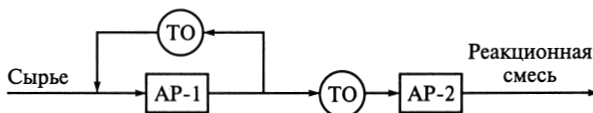
Если в простом адиабатическом реакторе при сильно экзо- или эндотермической реакции не удастся выдержать заданный температурный интервал, существует ряд несложных приемов устранения указанного недостатка.

Один из них — последовательное использование двух или нескольких относительно небольших адиабатических реакторов (АР) с промежуточным охлаждением или нагреванием потока между ними (ТО — теплообменник):



Процесс может проводиться и в одном аппарате, который включает две или несколько адиабатических реакционных зон, между которыми осуществляют теплообмен, как показано на рис. 5.8.

Другим достаточно эффективным и распространенным способом поддержания температуры в адиабатическом реакторе в допустимом интервале является рециркуляция охлаждаемой или нагреваемой (в зависимости от экзо- или эндотермичности процесса) части выходящей реакционной смеси на вход в реактор («петлевой контур»):



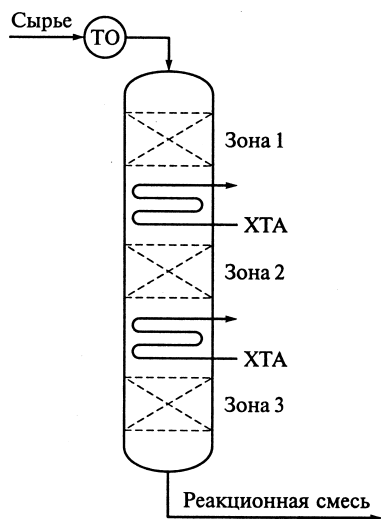


Рис. 5.8. Реактор с несколькими адиабатическими зонами, между которыми осуществляют теплообмен: ТО — теплообменник; ХТА — тепло- или холодоагрегат

Это влечет за собой разбавление входящего потока рециркулируемой смесью, содержащей продукты реакции и возможно инертные вещества, что снижает скорость реакции по крайней мере на начальном участке реактора. Однако такое разбавление при экзотермических реакциях может быть довольно полезным, так как позволяет избежать перегрева в начале реактора, когда реагенты присутствуют в большой концентрации.

Эффективным способом терморегулирования является также частичное испарение реакционной смеси (рис. 5.9).

При этом испаряемые вещества или их смесь можно сконденсировать и вернуть в реакционную зону (см. рис. 5.9, а и пунктирную линию на рис. 5.9, б) либо испаренный поток направить на дальнейшую переработку (возможно вместе с жидким потоком), где его теплота будет использована, например, в процессе разделения ректификацией.

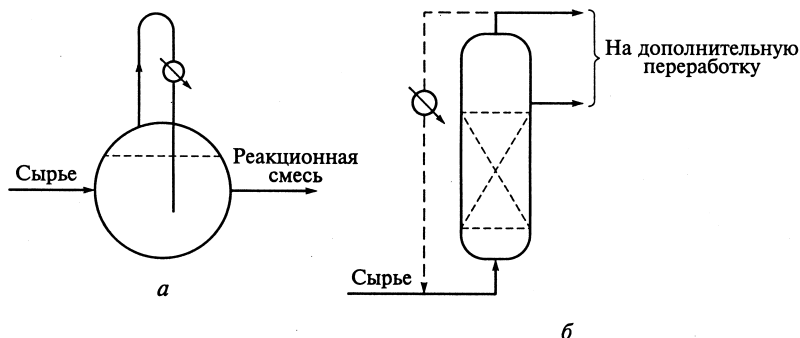


Рис. 5.9. Реакторы с частичным испарением реакционной смеси:

а — реактор смешивания; б — реактор вытеснения

5.4. Элементы технологического расчета реакторов

Учет кинетических факторов. Скорость процесса химического превращения в реакторах зависит от ряда факторов:

скорости самих химических реакций в условиях идеального контакта между реагентами и с катализатором (если он используется);

от массообменно-диффузионных процессов, определяющих скорость сближения реагирующих молекул между собой и с активными центрами катализатора (в том числе от скорости удаления образующихся продуктов от активных центров катализатора);

удаленности состава реакционной смеси от равновесного (для обратимых реакций) или возможного предельного состояния (т. е. полного исчерпания одного из реагентов).

Передко скорость реакции W выражают с помощью уравнения закона действующих масс. Например, для бимолекулярной необратимой реакции типа $A + B \rightarrow C$

$$W = kC_A C_B, \quad (5.1)$$

где k — константа скорости; C_A и C_B — молярные концентрации реагирующих веществ.

Чаше, однако, используют концентрации, возведенные в определенные степени (m , n , p), которые учитывают совокупно различные факторы (например, что многие превращения в действительности происходят сложнее, чем это кажется на первый взгляд, и, по существу, их механизм является многостадийным):

$$W = kC_A^m C_B^n. \quad (5.2)$$

Если реакция является равновесной ($A + B \rightleftharpoons C$), то уравнение (5.2) имеет вид

$$W = kC_A^m C_B^n - k_{-1}C_C^p, \quad (5.3)$$

где k_{-1} — константа скорости обратной реакции.

Правильнее использовать (при наличии необходимых данных) для жидкофазных реакций не концентрации (молярные доли), а активности компонентов a , определяемые соотношением (для любого i -го компонента):

$$a = \gamma_i C_i, \quad (5.4)$$

где C_i — концентрация; γ — коэффициент активности, отражающий степень свободы вещества (степень его неассоциированности с другими веществами в жидкой смеси).

В этом случае уравнение (5.3) приобретает вид

$$W = k a_A^m a_B^n - k_{-1} a_C^p, \quad (5.5)$$

где значения коэффициентов m , n , p могут не совпадать с их значениями в уравнении (5.3).

Значения констант скорости k , k_{-1} и показателей степени должны быть подобраны таким образом, чтобы правильно описывалось наступление равновесия в случае равновесных реакций. При равновесии имеет место равенство

$$ka_A^m a_B^n = k_{-1} a_C^p. \quad (5.6)$$

Приведенные уравнения даны для реакций типов $A + B \longrightarrow C$ и $A + B \rightleftharpoons C$. Подобным образом можно написать и соответствующие уравнения для других типов реакций: $A \rightleftharpoons B$, $A \rightleftharpoons B + C$, $A + B \rightleftharpoons C + D$ и т.д.

В ходе процесса химического превращения скорости реакций постепенно уменьшаются, пока химическое превращение не прекратится полностью из-за истощения по крайней мере одного из реагентов или по причине наступления химического равновесия.

Расчет реакций, протекающих в гетерогенных системах (жидкость—пар, две несмешивающиеся жидкие фазы, применение твердого катализатора и т.п.) существенно усложняется, так как при этом весьма важную роль играют диффузионные факторы (диффузионное торможение). Можно выделить два вида диффузионного торможения: внешнее (в основном межфазное) и внутреннее (внутри катализатора — при подходе реагентов к активным центрам катализатора с вытеснением продуктов реакции).

Внешнее диффузионное торможение в значительной степени преодолевается интенсификацией межфазного обмена (путем перемешивания, измельчения фаз и т.п.). Преодоление внутреннего диффузионного торможения весьма затруднительно. Во избежание такового следует использовать катализаторы с легким доступом к их активным центрам. Наиболее остра проблема преодоления внутреннего диффузионного торможения для цеолитных (молекулярно-ситовых) катализаторов, имеющих поры весьма малого диаметра. Наличие таких пор зачастую приводит к тому, что образующиеся более крупные вещества с большим размером молекул не могут выйти из катализатора и наступают его «отравление». Для цеолитных катализаторов характерно частое регенерационное выжигание из них накапливающихся веществ с помощью кислорода воздуха.

Для процессов с твердыми катализаторами большое значение имеет различие в сорбции разных компонентов на активной поверхности (активных центрах) катализатора. Для описания реакций на таких катализаторах чаще всего используют уравнения Лэнгмюра—Хиншеллуда или их модификации. Рассмотрим уравнения для реакции $A + B \rightleftharpoons C$.

При газофазных реакциях обычно часть активных центров катализатора остается незанятой. С учетом этого уравнение Лэнгмюра—Хиншеллуда имеет вид

$$W = k \frac{p_A p_B \rho_A \rho_B}{(1 + \sum_i p_i \rho_i)^2} \left(1 - \frac{p_C}{K_p p_A p_B} \frac{1 + \sum_i p_i \rho_i}{1 + \sum_i p_i^p \rho_i} \right), \quad (5.7)$$

где k — константа скорости прямой реакции; K_p — константа равновесия реакции; p_A, p_B, p_C, p_i — парциальные давления соответственно компонентов А, В, С и i в рассматриваемый момент; p_i^p — парциальное давление компонента i в момент наступления равновесия; ρ_A, ρ_B, ρ_i — коэффициенты сорбции для компонентов А, В, i на активных центрах катализатора.

При жидкофазных реакциях все активные центры катализатора заняты. Это позволяет упростить уравнение, причем вместо абсолютных значений коэффициентов сорбции использовать их относительные значения β . При этом коэффициент сорбции каждого компонента делят на коэффициент сорбции одного определенного компонента, например компонента А. В этом случае $\beta = 1$. Значения β для остальных компонентов выражаются соотношениями

$$\beta_B = \rho_B / \rho_A; \quad \beta_C = \rho_C / \rho_A; \quad \beta_i = \rho_i / \rho_A.$$

В уравнении чаще всего используются не молярные доли компонентов, а соответствующие активности a .

Уравнение для жидкофазных реакций имеет вид

$$W = k \frac{a_A a_B \beta_B}{(\sum_i a_i \beta_i)^2} \left(1 - \frac{a_C}{K_a a_A a_B} \frac{\sum_i a_i \beta_i}{\sum_i a_i^p \beta_i} \right), \quad (5.8)$$

где K_a — константа равновесия реакции, выраженная через активности.

Приведенные выше кинетические уравнения не отражают многих факторов, мешающих химическому превращению, в частности факторов внешнего и внутреннего диффузионного торможения. Обычно реакции идут медленнее, чем это следует из простых кинетических уравнений. Нередко в их правую часть вводят, основываясь на промышленном опыте, множитель $n < 1$, учитывающий неполноту использования кинетических возможностей, или указанные факторы учитывают с помощью иных, более сложных вычислений.

При расчете реакторов идеального смешивания непрерывного типа обычно учитывают доли компонентов, выводимых с реакционной смесью и недолго пребывающих в реакционной зоне. Эти доли обычно тем больше, чем медленнее протекают реакции.

Процессы идеального вытеснения стремятся проводить с использованием распределительных (измельчающих) устройств и при больших скоростях потоков, способствующих массо- и теплообмену.

Определение основных размеров реакторов. Зная из кинетических расчетов или опытных данных объем поступающей в реакционный аппарат смеси (нагрузку) V_n ($\text{м}^3/\text{ч}$) и необходимое время ее пребывания в реакционной зоне τ (ч), определяют необходимый объем реакционной смеси в аппарате $V_{p,c}$ (м^3) по уравнению:

$$V_{p,c} = \xi V_n \tau, \quad (5.9)$$

где ξ — коэффициент запаса, который обычно принимают по опытными данным в пределах 1,2...2.

Если в процессе используют твердый катализатор, то объем реакционной зоны $V_{p,z}$ определяют как сумму $V_{p,c}$ и объема катализатора V_k :

$$V_{p,z} = V_{p,c} + V_k. \quad (5.10)$$

Выбор площади общего сечения $S_{p,z}$ и высоты H (или длины) реакционной зоны, обеспечивающих найденный объем $V_{p,z}$, зависит от типа аппарата (идеального смешивания, идеального вытеснения и т. п.), степени эндо- или экзотермичности процесса, применяемого тепло- или хладагента и способа теплообмена (если он используется), размеров и формы частиц твердого катализатора (если таковой применяется) и некоторых других факторов.

Если тепловой эффект процесса значителен и происходит теплообмен через стенки аппарата, то именно расчет теплообмена может оказаться определяющим при выборе сечения реакционной зоны или (при использовании кожухотрубчатого реактора с реакционными зонами внутри трубок) сечения каждой трубки.

При использовании реакторов идеального вытеснения с твердым катализатором определяющей при выборе сечения реакционной зоны $S_{p,z}$ может оказаться максимально допустимая линейная скорость ω_l потока реакционной массы в слое катализатора. Часто в расчетах используют условную (фиктивную) ω_ϕ скорость потока, рассчитанную на полное сечение реакционной зоны, которую выбирают так, чтобы при этом ω_ϕ не превышала максимально допустимой.

При известном (выбранном) значении ω_ϕ площадь общего сечения реакционной зоны вычисляют по формуле

$$S_{p,z} = V_n / \omega_\phi. \quad (5.11)$$

Затем вычисляют высоту (или длину) реакционной зоны

$$H = V_{p,z} / S_{p,z}. \quad (5.12)$$

Обычно для реакторов идеального вытеснения необходимо соблюдение условия

$$H \gg S_{p,z}, \quad (5.13)$$

а часто и более конкретного условия

$$H/S_{p,3} \geq 3 \dots 5. \quad (5.14)$$

Если рассчитанные $S_{p,3}$ и H не соответствуют условию (5.13) или (5.14), то значение $S_{p,3}$ уменьшают (если это не ведет к недопустимому завышению $\omega_{л}$) либо используют два или более параллельных реакторов.

Для определения необходимого давления на входе в реактор рассчитывают динамическое сопротивление аппарата ΔP . При этом учитывают все факторы ΔP_i , создающие сопротивление (сопротивление слоев катализатора, сопротивление в сужениях, например в распределительных устройствах и т. п.):

$$\Delta P = \sum_i \Delta P_i. \quad (5.15)$$

Материальный баланс реактора. При расчете реактора должны быть соблюдены общий и покомпонентный материальный балансы.

Общий материальный баланс означает равенство суммы входящих потоков и суммы выходящих потоков, выраженных в единицах массы (килограммах, тоннах и т. п.) в час, например:

$$G_1 + G_3 = G_2 + G_4, \quad (5.16)$$

где G_1 и G_3 — масса входящих потоков, 1-го и 3-го; G_2 и G_4 — масса выходящих потоков, 2-го и 4-го.

Покомпонентный материальный баланс учитывает расходование (уменьшение количества) и образование (увеличение количества) того или иного вещества в результате протекающих реакций. Для любого компонента i материальный баланс выражается уравнением

$$G_1\omega_{i1} + G_3\omega_{i3} = G_2\omega_{i2} + G_4\omega_{i4} \pm \Delta g_i, \quad (5.17)$$

где ω_{i1} , ω_{i2} , ω_{i3} , ω_{i4} — массовые доли компонента i соответственно в потоках 1-, 2-, 3- и 4-м; Δg_i — увеличение количества компонента в результате реакций.

Параметр Δg_i вычисляется исходя из уравнений реакций и молекулярных масс компонентов. Например, если протекает реакция $A + B \rightleftharpoons C$, используется реактор с одним входящим (G_1) и одним выходящим (G_2) потоками и известна конверсия компонента А (X_A), то Δg_i вычисляется следующим образом:

$$\Delta g_A = G_1\omega_{i1}X_A; \quad (5.18)$$

$$\Delta g_B = \frac{\Delta g_A M_B}{M_A}; \quad (5.19)$$

$$\Delta g_C = \frac{\Delta g_A M_C}{M_A}, \quad (5.20)$$

где M_A , M_B , M_C — молекулярные массы соответственно компонентов А, В и С.

Тепловой баланс реактора. При расчете теплового баланса реактора учитывается теплосодержание входящих и выходящих потоков, тепловой эффект протекающих реакций, а также количество теплоты, подводимой в реактор или удаляемой из реактора через систему его нагревания или охлаждения (при наличии таковой). При этом учитывается, в частности, количество теплоты, поглощаемой или выделяемой при изменении агрегатного состояния веществ: испарении жидкостях (теплота поглощается) или конденсации пара (теплота выделяется).

При использовании реактора с одним входящим (G_1) и одним выходящим (G_2) потоками тепловой баланс характеризуется уравнением

$$G_1 \sum_{i1} \omega_{i1} (c_{i1}^L t_1 + q_{i1}^{\text{исп}}) \pm Q_p \pm Q_{\text{т.о}} = G_2 \sum_{i2} \omega_{i2} (c_{i2}^L t_2 + q_{i2}^{\text{исп}}), \quad (5.21)$$

где c_{i1}^L и c_{i2}^L — соответственно удельные (на единицу массы и единицу температуры) теплоемкости каждого i -го вещества при жидком агрегатном (фактическом или условном) состоянии L потоков G_1 и G_2 ; t_1 и t_2 — температуры потоков, °С; $q_{i1}^{\text{исп}}$ и $q_{i2}^{\text{исп}}$ — удельная (на единицу массы) теплота испарения каждого вещества (обычно $q_{i1}^{\text{исп}} \approx q_{i2}^{\text{исп}}$); Q_p — количество теплоты, выделяющееся (+) или поглощаемое (–) в результате реакций; $Q_{\text{т.о}}$ — количество теплоты, подводимое в реактор (+) или удаляемое из него (–) в результате теплообмена.

При этом, если поток находится в жидком состоянии, то для него все $q_p^{\text{исп}}$ равны нулю. Значения c_i^L и $q_i^{\text{исп}}$ обычно находятся в справочниках.

Значение Q_p определяется как сумма тепловых эффектов всех протекающих реакций в общей массе входящих (или выходящих) потоков. Например, если в реакторе протекает одна реакция $A + B \rightleftharpoons C$, то Q_p вычисляется по уравнению

$$Q_p = \Delta g_C \Delta q_p, \quad (5.22)$$

где Δq_p — удельная теплота реакции, относящаяся к единице массы образующегося вещества С.

Если дана (известна) теплота реакции, относящаяся к молярной единице образующегося вещества С ($\Delta q_p^{\text{мол}}$, например, в кДж/моль вещества С), то для использования в приведенном уравнении она должна быть пересчитана в Δq_p :

$$\Delta q_p = \frac{\Delta q_p^{\text{мол}}}{M_C}, \quad (5.23)$$

где M_C — молекулярная масса вещества С.

Обычно уравнения теплового баланса используют для определения температуры выходящих из реактора потоков либо количества теплоты, которое следует подвести к реактору или удалить из него путем теплообмена (с последующим расчетом количества тепло- или хладагента).

Контрольные вопросы

1. Как классифицируют реакторы по характеру смешивания и вытеснения веществ? В чем достоинства и недостатки реакторов разного типа?
2. Как классифицируют реакторы в зависимости от способа «поддержания» катализатора в реакционной зоне? В чем достоинства и недостатки реакторов разного типа?
3. Как осуществляют теплоподвод и теплоотвод к реакционной зоне? В каких случаях они необходимы?
4. Что такое адиабатические реакторы? В чем их достоинства, недостатки, каковы способы преодоления недостатков адиабатических реакторов?
5. От чего зависит скорость химического превращения веществ в реакторах? Как можно увеличить или уменьшить ее?
6. Как учитывают влияние концентраций веществ на скорость реакции?
7. Как учитывают различия в сорбции веществ на активной поверхности или активных центрах катализатора?
8. Как выбирают размер реактора и соотношение между длиной (высотой) и площадью сечения (диаметром) реактора?
9. Какие тепловые характеристики учитывают при расчете теплового баланса реактора?

ЧАСТЬ II

**ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ РАЗДЕЛЕНИЯ
РЕАКЦИОННЫХ СМЕСЕЙ И ПРИНЦИПЫ
ФОРМИРОВАНИЯ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ
СИСТЕМ**

Глава 6

**ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ И АППАРАТУРНО-
ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЕ ОФОРМЛЕНИЕ РАЗДЕЛЕНИЯ
РЕАКЦИОННЫХ СМЕСЕЙ**

6.1. Ректификация и ректификационное оборудование

Для разделения реакционных смесей в большинстве случаев применяется ректификация, а также (в специфических случаях) такие процессы, как:

экстрактивная и азеотропная ректификация (в присутствии селективных агентов);

абсорбция;

экстракция жидкость — жидкость;

хемосорбция (обычно растворами хемосорбентов);

адсорбция.

Технология разделения реакционных смесей составляет отдельную и довольно специфическую часть химической технологии. Часто разделению подлежат достаточно сложные смеси веществ, включающие в себя продукты основных и побочных реакций и непрореагировавшие исходные вещества.

При разделении смесей обычно не происходит химического превращения веществ. В основе процессов разделения лежат физико-химические закономерности, связанные с особенностями фазового равновесия жидкость — пар и жидкость — жидкость и азеотропообразования.

В качестве основного оборудования в технологии разделения используются колонны ректификации, экстрактивной ректификации, азеотропной ректификации, абсорбции, десорбции, жидкость-жидкостной экстракции, содержащие соответствующие массообменные элементы, и специальное теплообменное оборудование.

При сочетании процессов (схем) химического превращения веществ и разделения смесей образуются химико-технологические системы. Оптимальное сочетание указанных процессов проводится на основе соответствующего системного анализа.

Ректификация является важнейшим процессом разделения смесей, преобладающим в химической технологии.

Физико-химические основы ректификации. В основе ректификации лежит тот факт, что паровая фаза, находящаяся в равновесии с жидкой смесью, как правило, имеет состав, отличающийся от состава жидкой смеси. Обычно в равновесной паровой фазе выше, чем в равновесной жидкой фазе, оказываются концентрации компонентов с меньшей температурой кипения и ниже — концентрации компонентов с более высокой температурой кипения. Иногда — при соответствующем фазовом равновесии — возможно обогащение паровой фазы компонентами с более высокой температурой кипения. При этом следует учитывать отклонения жидкой смеси от идеального поведения (от закона Рауля).

Степень обогащения равновесного пара одним компонентом i по сравнению с другим компонентом j характеризуется коэффициентом относительной летучести

$$\alpha_{ij} = \frac{y_i x_j}{x_i y_j}, \quad (6.1)$$

где x_i и x_j — мольные доли компонентов i и j в жидкой фазе; y_i и y_j — мольные доли компонентов i и j в паровой фазе; α_{ij} — коэффициент относительной летучести компонента i к компоненту j .

Коэффициенты относительной летучести позволяют рассчитать состав одной равновесной фазы (паровой или жидкой), если известен состав другой фазы.

Для вычисления коэффициентов относительной летучести (при определенной температуре) используют уравнение

$$\alpha_{ij} = \frac{P_i^0 \gamma_i}{P_j^0 \gamma_j}, \quad (6.2)$$

где P_i^0 и P_j^0 — давление пара чистых веществ i и j при рассматриваемой температуре; γ_i и γ_j — коэффициенты активности компонентов i и j в жидкой фазе.

В идеальных системах коэффициенты активности равны единице и уравнение (6.2) соответственно упрощается, однако в большинстве случаев системы не являются идеальными.

Давление пара чистых веществ (P_i^0 и P_j^0 и т.п.) может быть найдено в справочниках или вычислено по уравнению Антуана

$$\lg P_i^0 = A - \frac{B}{T + C}, \quad (6.3)$$

где T — температура, °С.

Коэффициенты уравнения Антуана для индивидуальных веществ (A , B и C) имеются в справочниках.

Определение коэффициентов активности представляет собой сложную задачу. Следует, однако, запомнить важное правило: ни-

когда нельзя считать систему идеальной ($\alpha = 1$) только потому, что в данный момент нельзя установить необходимые коэффициенты активности. Это может привести к серьезным ошибкам!

Существуют методы, позволяющие весьма приближенно оценить характер отклонений от закона Рауля в системе; понять, сколь велики эти отклонения и можно ли ожидать наличия азеотропии или расслаивания смеси, исходя из особенностей групп, входящих в состав веществ, смесь которых рассматривается.

В этом отношении прост и полезен метод Юэла. Согласно ему все вещества делятся на пять групп:

I. Не имеющие в составе молекул ни атомов — электронных доноров (обычно они бывают в полярных группах), ни активных («кислых») водородных атомов (протонов). В группу входят в основном углеводороды (кроме α -ацетиленовых) и простые эфиры.

II. Не имеющие в молекулах атомов — электронных доноров, но имеющие активные («кислые») водородные атомы. Сюда относятся, например, хлороформ CHCl_3 , α -ацетиленовые углеводороды, алкиламины.

III. Имеющие в молекулах атомы — электронные доноры, но не имеющие активных водородных атомов, в частности, в составе гидроксильных групп. Сюда относятся полярные апротонные растворители: кетоны, нитрилы, N-замещенные амиды, альдегиды.

IV. Имеющие в молекулах атомы — электронные доноры и гидроксильные группы, но не склонные к образованию в растворе прочных многомерных сеток. Сюда относятся спирты с одной группой —OH, карбоновые кислоты, N-незамещенные амиды и т. п.

V. Имеющие в молекулах атомы — электронные доноры и гидроксильные группы, часто две и более, склонные к образованию в растворе относительно прочных многомерных сеток (вода, гликоли и т. п.).

Вещества групп I и II не склонны к проявлению в их смесях между собой существенных отклонений от закона Рауля. Вещества группы I склонны к значительным положительным отклонениям от закона Рауля в смесях с веществами групп III, IV и V, а вещества группы II — в смесях с веществами групп IV и V.

Что касается смесей веществ групп II и III, то им свойственны и положительные (чаще), и отрицательные отклонения от закона Рауля (пример отрицательных отклонений: система ацетон — хлороформ, имеющая отрицательный азеотроп).

Нередко, особенно при относительной близости температур кипения веществ, в системах со значительными отклонениями от закона Рауля имеет место образование азеотропов — нераздельно кипящих смесей. При положительных отклонениях от закона Рауля могут образовываться «положительные азеотропы» с температурой кипения меньшей, чем у образующих их веществ. При отрицательных отклонениях от закона Рауля соответственно могут об-

разовываться «отрицательные азеотропы» с температурой кипения большей, чем у образующих их веществ. При большом различии в свойствах веществ (принадлежности к далеким друг от друга группам в классификации Юэла) проявляются ограничения в их взаимной растворимости (пример: система углеводород — вода).

Среди смесей органических веществ резко преобладают смеси с положительными отклонениями от закона Рауля. Наиболее характерная для таких систем зависимость логарифмов коэффициентов активности компонентов γ от состава жидкой фазы показана на рис. 6.1 на примере двухкомпонентной (бинарной) системы.

На рис. 6.1 видно, что коэффициент активности каждого компонента существенно возрастает с уменьшением его концентрации в жидкой фазе и с увеличением концентрации другого компонента. Чаще всего зависимость коэффициентов активности компонентов от состава жидкой фазы является несимметричной.

Забега вперёд, заметим, что при ректификации смесей с положительными отклонениями от закона Рауля (для простоты возьмем четкую ректификацию бинарной смеси, при которой компонент 1 преимущественно выводится из колонны вверху, а компонент 2 — преимущественно снизу) имеем:

вверху колонны

$$\alpha_{1,2}^B = \frac{P_1^0}{P_2^0} \frac{\gamma_1 \rightarrow 1}{\gamma_2 \rightarrow \max}, \quad (6.4)$$

внизу колонны

$$\alpha_{1,2}^H = \frac{P_1^0}{P_2^0} \frac{\gamma_1 \rightarrow \max}{\gamma_2 \rightarrow 1}, \quad (6.5)$$

т. е. $\alpha_{1,2}^B < \alpha_{1,2}^H$, нередко $\alpha_{1,2}^B \ll \alpha_{1,2}^H$.

Это значит, что именно в верху колонны создаются наиболее неблагоприятные условия для разделения, вплоть до образования азеотропов.

Существует ряд интерполяционных уравнений для расчета γ и описания зависимости коэффициентов активности от состава

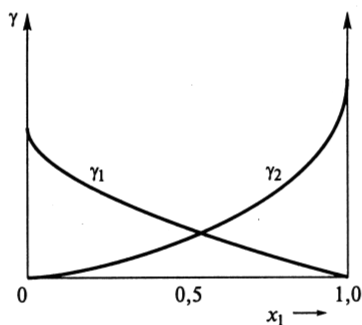


Рис. 6.1. Характерная зависимость коэффициентов активности γ_1 и γ_2 — компонентов 1 и 2 от состава жидкой фазы в бинарной системе с положительными отклонениями от закона Рауля:

x_1 — мольная доля компонента 1 в жидкой фазе

жидкой смеси. Из них наибольшее распространение получили уравнения Вильсона, которые для бинарных систем имеют вид

$$\ln \gamma_1 = -(x_1 + \Lambda_{1,2}x_2) + x_2 \left(\frac{\Lambda_{1,2}}{x_1 + \Lambda_{1,2}x_2} - \frac{\Lambda_{2,1}}{x_2 + \Lambda_{2,1}x_1} \right); \quad (6.6)$$

$$\ln \gamma_2 = -(x_2 + \Lambda_{2,1}x_1) + x_1 \left(\frac{\Lambda_{2,1}}{x_2 + \Lambda_{2,1}x_1} - \frac{\Lambda_{1,2}}{x_1 + \Lambda_{1,2}x_2} \right). \quad (6.7)$$

Если известны параметры $\Lambda_{1,2}$ и $\Lambda_{2,1}$ (в общем случае Λ_{ij} и Λ_{ji}) для каждого сочетания (каждой бинарной системы) компонентов, образующих многокомпонентную систему, коэффициенты активности любого компонента (например, компонента k) при любом составе многокомпонентной системы могут быть вычислены по уравнению

$$\ln \gamma_k = -\ln \left(\sum_j x_j \Lambda_{kj} \right) + 1 - \sum_i \frac{x_i \Lambda_{ik}}{\sum_j x_j \Lambda_{ij}}. \quad (6.8)$$

Обычно эти уравнения входят в состав компьютерных программ, предназначенных для расчета процессов, включающих в себя контактирование жидкости и пара (ректификации, экстрактивной и азеотропной ректификации, абсорбции). Для бинарных систем значения Λ_{ij} и Λ_{ji} даются в справочной литературе.

Если для каких-либо комбинаций компонентов данные по фазовому равновесию жидкость—пар и соответственно константы интерполяционных уравнений отсутствуют, для приближенного вычисления коэффициентов активности можно воспользоваться методом ЮНИФАК*, в основе которого лежит знание параметров, характеризующих межгрупповое взаимодействие. Функциональных групп существует несоизмеримо меньше, чем веществ, и параметры межгруппового взаимодействия имеются в справочной литературе. Метод ЮНИФАК является приближенным, однако может оказать существенную помощь при проведении расчетов. В ответственных случаях следует пользоваться константами интерполяционных уравнений, определяемыми при обработке точных экспериментальных данных по фазовому равновесию жидкость—пар.

Ректификационные колонны и массообменные устройства. Однократное частичное испарение позволяет получить в виде пара (его затем можно сконденсировать) смесь, обогащенную более легкими (с учетом P^0 и γ) компонентами. Неиспаренная часть будет обогащена более тяжелыми компонентами. Если далее полу-

* ЮНИФАК — универсальные независимые коэффициенты активности функциональных групп.

ченный пар подвергнуть частичной конденсации, то в виде пара из аппарата будет выводиться смесь, еще более обогащенная легкими компонентами. При этом сконденсированная часть может возвращаться в предыдущий аппарат.

Принцип многократного испарения и конденсации весьма эффективно реализован в ректификационных колоннах. Внутри колонны имеются многочисленные массообменные элементы и происходит противоток жидкости и пара, контактирующих между собой. Паровой поток в колонне создается в присоединенном к ней снизу кипятильнике, а жидкий (флегмовый) поток — в присоединенном к ней сверху конденсаторе (дефлегматоре).

Простейшая ректификационная система (ее всю обычно называют ректификационной колонной) показана на рис. 6.2.

Питание (разделяемую смесь) 1 подают в среднюю часть колонны. Сверху колонны выводят паровой поток 3, который конденсируют в охлаждаемом теплообменнике (дефлегматоре) 4. Конденсат поступает в емкость 5, из которой насосом часть конденсата возвращают в колонну в качестве флегмы 2, а другую часть выводят в качестве продукта (дистиллята).

Снизу колонны выходит жидкий поток, часть которого подают в обогреваемый кипятильник 6 (и из него паро-жидкостной поток возвращают в колонну), а другую часть выводят в качестве кубового продукта (остатка).

Весьма важно обеспечить наилучший массо- и теплообмен в колонне.

Различают ректификационные колонны:

насадочные, в которых роль массо- и теплообменных элементов выполняет помещаемая (обычно насыпаемая) в нее насадка, которая может иметь различную форму, например форму колец;

тарельчатые, в которых роль массо- и теплообменных элементов играют тарелки различной конфигурации, имеющие прорезы; на тарелках поддерживают определенный уровень жидкости, сквозь которую с достаточной скоростью и в достаточно измельченном со-

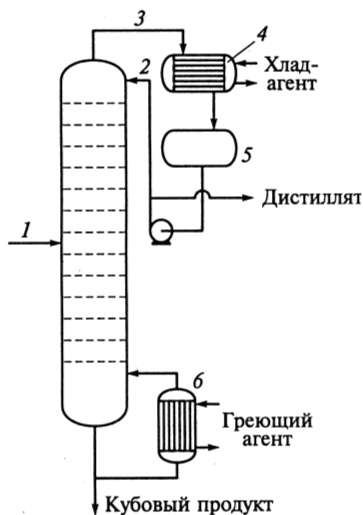


Рис. 6.2. Принципиальная схема ректификационной колонны с обвязкой: 1 — питание; 2 — флегма; 3 — паровой поток; 4 — дефлегматор; 5 — флегмовая емкость; 6 — кипятильник

стоянии пропускают пар, поступающий через отверстия в тарелках или через специальные распределительные устройства (колпачки, клапаны и т. п.)

Ректификационные тарелки в зависимости от способа переливания жидкости в нижележащую зону (тарелку, куб) подразделяются так:

провального типа, например ситчатые, решетчатые;

с «организованным» переливом, например колпачковые, клапанные, ситчатые.

В тарелках провального типа жидкость протекает в нижележащую зону через те же отверстия, через которые снизу поступает пар. В тарелках с «организованным» переливом жидкость перетекает в нижележащую зону через специальные переливные устройства. Для наилучшего распределения поступающего из нижележащей зоны пара используют специальные элементы: колпачки с узкими (обычно вертикальными) прорезями или клапаны. Принципиальное отличие клапанов от колпачков заключается в их определенной подвижности, благодаря которой происходит регулирование проходного сечения — при повышении так называемой нагрузки по пару клапан приподнимается, увеличивая проходное сечение. Наоборот, при понижении нагрузки по пару клапан опускается, уменьшая проходное сечение. В результате этого независимо от нагрузки обеспечивается высокая скорость прохождения пара, что способствует лучшему массообмену.

На рис. 6.3 показаны сечения тарелок различного типа.

В виде сегментов в сечениях ситчатой и колпачковой тарелок показаны переливные зоны: одна (справа — «+») — для слива жидкости в нижележащую зону, другая (слева — «+») — для приема жидкости с вышележащей тарелки.

Колпачками обычно являются жестко закрепленные элементы, имеющие узкие прорези (рис. 6.4, а).

Клапаны (рис. 6.4, б) имеют подвижный элемент, меняющий проходное сечение в зависимости от нагрузки по пару. Движение жидкости и пара на тарелке, снабженной клапанными или кол-

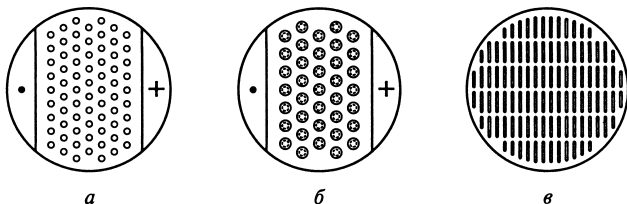


Рис. 6.3. Сечения тарелок различного типа (вид сверху):

а — ситчатая тарелка; б — колпачковая тарелка; в — решетчатая тарелка

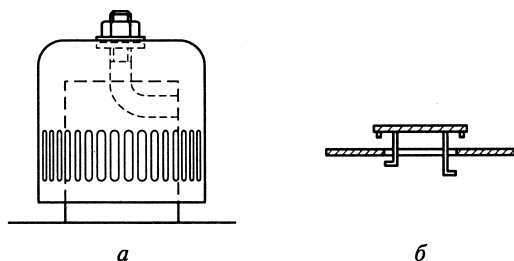


Рис. 6.4. Колпачковые (а) и клапанные (б) элементы

пачковыми тарелками с переливными устройствами, показано на рис. 6.5.

На рис. 6.5 слева показано переливное устройство, по которому поступает жидкость с вышележащей тарелки, справа — переливное устройство, по которому жидкость переливается в нижележащую зону. Уровень жидкости на тарелке в значительной степени зависит от высоты переливной планки 2. Во избежание переброса пара на вышележащую тарелку через переливное устройство на тарелке установлена гидрозатворная планка 1.

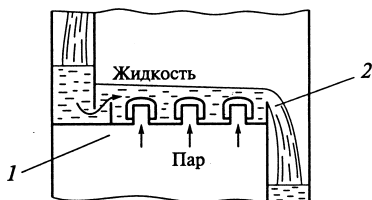
Выбор типа массообменных элементов в ректификационной колонне (тарелок, насадки) зависит от многих факторов.

При разделении веществ с низкой термической стабильностью обычно используют насадочные колонны или колонны с тарелками провального типа. Такие устройства имеют меньшее гидродинамическое сопротивление и позволяют избежать чрезмерно высокой температуры в нижней части колонны и в кубе. Недостаток таких устройств — узкий диапазон устойчивой работы в зависимости от нагрузки (при низкой нагрузке на тарелке практически не будет жидкости). При работе с высококипящими веществами нередко используют вакуум или ректификацию с подачей водяного пара непосредственно в куб колонны.

При отсутствии указанной проблемы, связанной со стабильностью веществ, предпочтительно использовать колонны с клапанными или колпачковыми тарелками (в последнее время предпочтение отдается клапанным тарелкам). Достоинством таких колонн является устойчивая работа при значительном (в 2... 3 раза) колебании нагрузки.

Рис. 6.5. Движение жидкости и пара на тарелке, снабженной клапанными (или колпачковыми) тарелками или переливными устройствами:

1 — гидрозатворная планка; 2 — переливная планка



Для подвода теплоты к колонне обычно используют кожухотрубчатые кипятильники термосифонного типа, в трубки которых поступает нагреваемый (и частично испаряемый) поток, а в межтрубное пространство — греющий агент.

В трубках такого кипятильника образуется паро-жидкостная смесь, поступающая затем в куб колонны, где происходит ее сепарирование. Реже используют рибойлеры — обогреваемые испарительные аппараты, из которых в колонну поступает только испаренный поток.

Для охлаждения парового потока, выводимого вверху колонны, также обычно используют кожухотрубчатые теплообменники (обычно охлаждаемые водой). Иногда для экономии энергии пользуются воздушными холодильниками, в которых через слои трубок снаружи продувают атмосферный воздух.

Элементы расчета процесса ректификации. Четкость разделения смесей ректификацией зависит от ряда факторов:

свойств разделяемой смеси и ее компонентов;

эффективности ректификационной колонны, которая, в свою очередь, зависит от эффективности массообменных элементов (тарелок, насадки) в ней;

доли возвращаемых в колонну потоков по отношению к выводимым потокам;

паровой и жидкостной нагрузки колонны, которая влияет на эффективность работы массообменных элементов.

От свойств разделяемой смеси и ее компонентов зависят коэффициенты относительной летучести разделяемых веществ. Чем они больше, тем легче разделение.

Для расчета эффективности массообмена в ректификационных колоннах существуют различные весьма сложные методы. Обычно при проектировании ректификационных колонн ориентируются на имеющийся опыт эксплуатации колонн с теми или иными массообменными элементами.

Эффективность колонн характеризуют числом теоретических тарелок n , на каждой из которых происходит полный массообмен между жидкостью и паром и каждую из которых покидают равновесные потоки жидкости и пара. В действительности «идеальный» массообменный эффект на тарелке не достигается.

При найденном (или известном) необходимом для разделения числе теоретических тарелок n необходимое число реальных (практических) тарелок N вычисляют по формуле

$$N = n\eta, \quad (6.9)$$

где η — коэффициент полезного действия (КПД) тарелки.

Обычно КПД тарелок от 0,3 до 0,8 (т. е. от 30 до 80 %). Он существенно зависит от ряда факторов: нагрузки колонны, вязкости разделяемой смеси (увеличение вязкости влияет отрицательно),

коэффициентов относительной летучести разделяемых веществ (чем они выше, т.е. чем дальше друг от друга находятся вещества по температуре кипения, тем ниже КПД тарелки).

Эффективность массообменных насадок обычно характеризуют показателем $H_{э,т}$ — высотой слоя насадки, эквивалентного одной теоретической тарелке (ВЭТТ). Если известно (найден) необходимое число теоретических тарелок, необходимую высоту насадки в колонне H_n вычисляют по формуле

$$H_n = nH_{э,т}. \quad (6.10)$$

Увеличение нагрузки почти до предела (но не достигая его), при котором происходит «зависание» жидкости в колонне, именуемое «захлебыванием», является фактором, способствующим увеличению эффективности массообмена, и, наоборот, снижение нагрузки ведет к снижению эффективности массообмена. Это связано с тем, что при большой нагрузке происходят турбулизация потока, измельчение частиц пара и более эффективный контакт между паром и жидкостью. В случае использования тарелок провального типа или насадки чрезмерное снижение нагрузки приводит к «провалу» жидкости и резкому падению эффективности.

При вынужденном снижении нагрузки на существующие колонны в них иногда забивают (заглушают) часть парораспределительных элементов (колпачков, клапанов, отверстий), чтобы обеспечить более высокую скорость движения пара через остальные элементы. Другой прием — поддержание большой внутренней нагрузки в колонне по пару и жидкости путем увеличения доли возвращаемых в колонну потоков, что, однако, влечет за собой увеличение энергозатрат на единицу (например, тонну) разделяемой смеси.

Количества возвращаемых в колонну потоков жидкости (флегмы) F_ϕ , пара F_n и выводимого дистиллята ($d = D/F$) взаимосвязаны. Обычно для характеристики количества (доли) возвращаемой жидкости (флегмы) используют *флегмовое число* R , определяемое соотношением

$$R = F_\phi / D. \quad (6.11)$$

Флегмовое число является весьма важным технологическим параметром. С его увеличением четкость разделения смеси возрастает. В каждом конкретном случае разделения смесей существует минимально допустимое флегмовое число R_{\min} , ниже которого невозможно достичь четкости разделения, сколь бы велико ни было число теоретических тарелок.

Технико-экономический анализ позволяет установить, за счет чего выгоднее достичь требуемой четкости разделения: большого числа тарелок (большого слоя насадки) или большого флегмового числа.

При этом необходимо учитывать, что создание колонны с большим числом тарелок требует однократных затрат, а для поддержания большого флегмового числа требуется постоянный расход энергии. Обычно работают с флегмовыми числами, превышающими R_{\min} не более чем в 1,5 раза.

Материальный баланс ректификации необходим для проверки правильности технологического расчета, вычисления доли отбора смеси в дистиллят, установления отсутствия потери продуктов. Определение материального баланса является элементом технологического расчета ректификации.

Общий материальный баланс ректификационной колонны (при использовании ректификационной колонны с потоком одной разделяемой смеси F и отсутствии «боковых» отборов с промежуточных сечений колонны) определяется уравнением

$$F = D + B, \quad (6.12)$$

где F , D и B — потоки, обычно выражаемые в молях.

Для каждого из компонентов i соблюдается равенство

$$Fx_{i,F} = Dx_{i,D} + Bx_{i,B}, \quad (6.13)$$

где $x_{i,F}$, $x_{i,D}$ и $x_{i,B}$ — мольная доля компонента i соответственно в исходной смеси, дистилляте и кубовом остатке.

Если поток F поступает в колонну в жидком состоянии при температуре, равной температуре тарелки, на которую он поступает, то материальный баланс по каждому компоненту i в верхней, укрепляющей части колонны (выше точки подачи потока F) выражается уравнением

$$y_{i,n-1} = \frac{R}{R+1} x_{i,n} + \frac{1}{R+1} x_{i,D}, \quad (6.14)$$

где $y_{i,n-1}$ — мольная доля компонента i в паровом потоке, поступающем снизу на тарелку n ; $x_{i,n}$ и $x_{i,D}$ — мольные доли компонента i соответственно в потоке жидкости, стекающей с тарелки n , и в дистилляте (нумерация тарелок снизу вверх); R — флегмовое число.

Материальный баланс по компоненту i в нижней (исчерпывающей) части колонны

$$y_{i,m} = \frac{R+1/\alpha}{R+1} x_{i,m+1} + \frac{1/\alpha-1}{R+1} x_{i,B}, \quad (6.15)$$

где $y_{i,m}$ — мольная доля компонента i в паровом потоке m , уходящем с тарелки m ; $x_{i,m+1}$ и $x_{i,B}$ — мольные доли компонента i соответственно в потоке жидкости, поступающем на тарелку m , и в кубовом продукте.

Уравнения (6.14) и (6.15) именуется уравнениями рабочих линий в укрепляющей и исчерпывающей частях колонны.

Точный расчет ректификации требует многочисленных повторений (итераций) и ведется компьютерными методами с использованием данных, характеризующих фазовое равновесие жидкость — пар в рассматриваемых смесях.

Тепловой баланс ректификации составляется для определения необходимого подвода теплоты (тепловой нагрузки) через кипятильник ΔQ_K и необходимого теплосъема (тепловой разгрузки) в дефлегматоре ΔQ_D , чтобы затем определить необходимый расход греющего агента в кипятильнике и охлаждающего агента в дефлегматоре.

Соблюдается тепловой баланс, определяемый уравнением

$$F(c_F t_F + q_F) + \Delta Q_K = D c_D t_D + B c_B t_B + \Delta Q_D, \quad (6.16)$$

где c_F, c_D, c_B — удельная теплоемкость потоков F, D, B ; t_F, t_D, t_B — температура потоков F, D, B , °C; q_F — удельная теплота испарения смеси потока F (при подаче смеси в жидком состоянии $q_F = 0$).

Должно соблюдаться взаимное соответствие единиц измерения. Если потоки выражают в молях, то молярную удельную теплоемкость выражают в кДж/(моль · К) и удельную теплоту q выражают в кДж/моль.

Теплосъем в дефлегматоре рассчитывается (при известном флегмовом числе R) по уравнению

$$\Delta Q_D = (R + 1) D q_D = (R + 1) D \sum_i x_{i,D} q_i, \quad (6.17)$$

где q_D — удельная теплота испарения (конденсации) смеси, поступающей в дефлегматор; $x_{i,D}$ — концентрация каждого из компонентов в потоке, конденсируемом в дефлегматоре; q_i — удельная теплота испарения каждого из компонентов.

После того как определено ΔQ_D , вычисляют ΔQ_K .

По найденным ΔQ_K и ΔQ_D рассчитывают подачу греющего агента (теплоагента) в кипятильник и подачу хладагента в дефлегматор, учитывая при этом разность теплосодержаний входящих и выходящих потоков тепло- или хладагента.

Различают два вида технологического расчета ректификации: поверочный; проектный.

При *поверочном расчете*, основываясь на заданном числе теоретических тарелок n , положении тарелок питания, флегмовом числе R и доле отбора в дистиллят d , определяют состав продуктов разделения. При *проектном расчете* исходя из заданных требований к составу продуктов разделения (четкости разделения) определяют необходимые n, R, d и номер тарелки питания $n_{\text{пит}}$. Обычно получают набор вариантов с различными $n, n_{\text{пит}}, R, d$, из которых проводят выбор с учетом технико-экономических факторов. Для

этого, в частности, определяют расход тепло- и хладагента, исходя из теплового баланса.

6.2. Экстрактивная и азеотропная ректификация

Экстрактивная и азеотропная ректификация — это ректификация, проводимая в присутствии селективного разделяющего агента. Эти процессы применяют в тех случаях, когда разделение смесей обычной ректификацией оказывается невозможным из-за образования азеотропов между разделяемыми компонентами.

Суть процессов в том, что в присутствии вещества (или группы веществ), именуемого экстрагентом (или азеотропным агентом), фазовое равновесие между разделяемыми компонентами существенно изменяется и азеотропия между ними не проявляется.

Различие между экстрактивной и азеотропной ректификацией заключается в следующем:

при экстрактивной ректификации в качестве экстрагента используются относительно высококипящие вещества, не образующие (или почти не образующие) азеотропов с разделяемыми компонентами;

при азеотропной ректификации в качестве разделяющих агентов используются вещества, образующие азеотропные смеси с некоторыми (более легкокипящими) из разделяемых компонентов и присутствующие в них в достаточно большом количестве.

Недостатком азеотропной ректификации является необходимость последующего отделения разделяющего агента от азеотропной смеси с продуктами разделения. Иногда такое отделение является относительно легким. Однако технология с использованием экстрактивной ректификации является более простой по сравнению с азеотропной ректификацией и ее применение в промышленности заметно преобладает.

Физико-химические основы экстрактивной и азеотропной ректификации. Выше сказано, что коэффициенты относительной летучести разделяемых компонентов α_{ij} определяются уравнением (6.2).

Разделяющий агент вызывает изменение активности разделяемых компонентов и повышение соотношения γ_i/γ_j . В присутствии экстрагента это отношение записывается как γ_i^s/γ_j^s . Отношение коэффициентов относительной летучести разделяемых компонентов в присутствии экстрагента α_{ij}^s к коэффициенту активности в его отсутствие α_{ij} называют селективностью разделяющего агента S :

$$S_{ij} = \frac{\alpha_{ij}^s}{\alpha_{ij}} = \frac{\gamma_i^s \gamma_j}{\gamma_j^s \gamma_i}. \quad (6.18)$$

Выбор разделяющего агента производится так, чтобы отклонение от закона Рауля в его смеси с компонентами, предназначенными для отбора в дистиллят, было значительно больше, чем в смеси с компонентами, предназначенными для отбора в составе кубового продукта, т. е.

$$\gamma_i^s \gg \gamma_j^s. \quad (6.19)$$

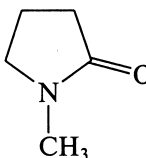
Весьма широко экстрактивную ректификацию применяют для разделения близкокипящих смесей углеводородов, различающихся по числу кратных связей, в частности для разделения углеводородных C_4 -, C_5 -, C_6 -фракций, содержащих углеводороды разной степени насыщенности, в том числе для выделения из этих фракций соответственно 1,3-бутадиена, изопрена и бензола.

Например, в смеси с углеводородами C_4 1,3-бутадиен образует азеотропы с изобутаном (молярная доля 1,3-бутадиена 14%), *n*-бутаном (молярная доля *n*-бутана 11%), изобутиеном (молярная доля 1,3-бутадиена 17%), 1-бутиеном. Отделить 1,3-бутадиен от указанных углеводородов обычной ректификацией невозможно. Изопрен образует азеотроп с *n*-пентаном и имеет почти тангенциальную зеотропию с изопентаном, 1-пентеном и 2-метил-1-бутиеном. Бензол образует азеотропы с большинством алканов C_6 . Разделить такие смеси обычной ректификацией тоже невозможно.

В качестве селективных агентов для разделения близкокипящих углеводородов с разным числом кратных связей обычно используют высокополярные апротонные растворители:

ацетонитрил $CH_3-C\equiv N$ (дипольный момент $\mu = 3,5$ дб, $T_{кип} = 81,6^\circ C$);

N,N-диметилформамид $HC(=O)-N(CH_3)_2$ ($\mu = 3,8$ дб, $T_{кип} = 152,5^\circ C$);

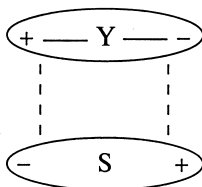
N-метилпирролидон  ($\mu = 4,1$ дб, $T_{кип} = 202,0^\circ C$);

N,N-диметилацетамид $CH_3-C(=O)-N(CH_3)_2$ ($\mu = 3,8$ дб, $T_{кип} = 165,5^\circ C$) и некоторые другие.

Апротонными являются растворители, не имеющие активных атомов водорода (в частности, в аминогруппе водороды должны быть замещены метильными радикалами). Это позволяет избежать

самоассоциации молекул растворителя, что может привести к снижению как растворимости углеводородов в них, так и селективности. Выбираемый растворитель не должен вступать в химическое взаимодействие с разделяемыми компонентами, должен быть достаточно термически и гидролитически стабильным, доступным и недорогим.

Молекулы полярного агента S поляризуют молекулы непрелдельного углеводорода Y



и между ними образуются слабые химические связи, однако достаточные для изменения поведения углеводорода в растворе (в сущности, образуются лабильные межмолекулярные комплексы углеводород — разделяющий агент).

Взаимодействие полярных молекул полярного агента с углеводородом тем сильнее, чем больше в молекуле последнего кратных связей, α -ацетиленовых протонов (активных водородных атомов) и циклов. По силе взаимодействия с полярными агентами углеводороды можно расположить в следующий ряд: алканы < алкены < < алкадиены < α -ацетилены < ароматические углеводороды. Чем дальше друг от друга расположены разделяемые углеводороды в этом ряду, тем выше эффект разделяющего агента.

Действие разделяющего агента тем сильнее, чем выше его концентрация в жидкости, находящейся в колонне.

Достоинством экстрактивной ректификации в отличие от азеотропной является то, что на ее тарелках в зоне экстрактивной ректификации может быть создана любая необходимая концентрация экстрагента.

Выбор рабочей концентрации экстрагента проводится на основе технико-экономического анализа. Обычно при выделении 1,3-бутадиена из C_4 -фракций необходимо поддерживать массовую долю экстрагента 65...70 % (остальное — углеводороды), при выделении 70...75 % изопрена из C_5 -фракций. При выделении бензола из C_6 -фракций обычно достаточно массовой доли экстрагента 40...50 %.

Если при отсутствии экстрагента и избытке более легкокипящего (л) углеводорода его летучесть по отношению к более высококипящему (в) $\alpha_{л,в} \leq 1$, то имеет место азеотропия, если $1 < \alpha_{л,в} \leq 1,06$ — почти тангенциальная зеотропия. Из табл. 6.1 видно, что в присутствии 70 и 75 % экстрагента все соответствующее

Таблица 6.1

**Сравнение коэффициентов относительной летучести углеводородов
в отсутствие и в присутствии экстрагента**

| Углеводород (компонент i) | α_{ij} (j — 1,3-бутадиен) | | | Углеводород (компонент i) | α_{ij} (j — изопрен) | | |
|---------------------------------|-------------------------------------|--|-----------------------|------------------------------|--------------------------------|--|-------------------------|
| | Без экстрагента | | Массовая доля АН 70 % | | Без экстрагента | | Массовая доля ДМФА 75 % |
| | $x_i/x_j = 1$ | $x_i \rightarrow 1$ ($x_j \rightarrow 1$) | | | $x_i/x_j = 1$ | $x_i \rightarrow 1$ ($x_j \rightarrow 1$) | |
| Изобутан | 1,16 | 0,92 | 3,4 | Изопентан | 1,2 | 1,04 | 1,2 |
| Изобутен | 1,03 | 0,96 | 1,78 | 1-Пентен | 1,14 | 1,06 | 1,9 |
| 1-Бутен | 1,03 | 1,00 | 1,78 | 2-М-1-Бутен | 1,12 | 1,05 | 2,03 |
| цис-2-Бутен | (1,32) | (1,24) | 1,30 | 2-М-2-Бутен | (1,15) | (1,12) | 1,39 |
| 1,3-Бутадиен | 1 | 1 | 1 | Изопрен | 1 | 1 | 1 |
| <i>n</i> -Бутан | (1,18) | (0,93) | 2,42 | <i>n</i> -Пентан | (1,08) | (0,91) | 2,39 |

Примечание. АН — ацетонитрил, ДМФА — диметилформамид; М — метил; в скобках приведены значения α_{ij} при избытке углеводорода j .

щие алканы и алкены имеют $\alpha_{ij} > 1,3$, т.е. отделимы от алкадиена в дистиллят.

Технология экстрактивной и азеотропной ректификации. Принципиальная схема разделения экстрактивной ректификацией показана на рис. 6.6. Разделяемую смесь подают в среднюю часть колонны экстрактивной ректификации, экстрагент — в верхнюю часть колонны, однако не на самый верх, так как зона выше подачи экстрагента служит для отделения от него ректификацией продукта (дистиллята).

Снизу колонны 1 выводят раствор в экстрагенте компонентов, которые затем после десорбции в колонне 2 составляют десорбат.

В частности, при выделении 1,3-бутадиена из смесей углеводородов C_4 дистиллят содержит бутаны и бутены, а десорбат — 1,3-бутадиен и примесь ацетиленовых углеводородов.

При выделении изопрена из смесей углеводородов C_5 дистиллят содержит пентаны и пентены, а десорбат — преимущественно изопрен и *n*-пентадиены. При выделении бензола из C_6 -фракций дистиллят содержит неароматические углеводороды, а десорбат — бензол.

Снизу колонны 2 выводят десорбированный экстрагент, который рециркулируют в колонну 1. При этом проводят рекуперацию теплоты горячего десорбированного потока экстрагента.

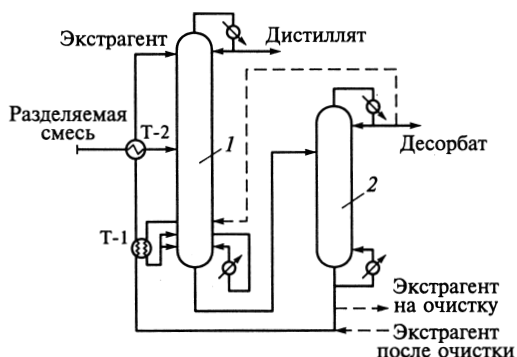


Рис. 6.6. Схема разделения смесей экстрактивной ректификацией:
 1 — колонна экстрактивной ректификации; 2 — десорбционная колонна; Т-1 и Т-2 — теплообменники

Для эффективного использования теплоты горячего экстрагента внизу колонны 1 устанавливают две «глухие тарелки», которые пропускают вверх пары, но не пропускают в нижележащую зону жидкость.

С верхней «глухой тарелки» жидкость поступает в теплообменник Т-1, где происходит теплообмен с горячим десорбированным экстрагентом, и образующаяся парожидкостная смесь поступает на нижнюю «глухую тарелку» или в куб колонны.

С нижней «глухой тарелки» жидкость более горячая, чем на верхней «глухой тарелке», поступает в кипятильник, обогреваемый водяным паром. Из теплообменника Т-1 частично, но не до конца охлажденный экстрагент поступает в теплообменник Т-2, где его теплота используется для испарения поступающей на разделение углеводородной смеси.

Использование теплоты десорбированного экстрагента позволяет резко сократить подачу водяного пара в кипятильник колонны 1.

Обычно в экстрагенте постепенно накапливаются примеси, для удаления которых часть потока десорбированного экстрагента направляют в узел очистки экстрагента (с последующим возвращением очищенного экстрагента в общий циркуляционный контур).

Способ очистки экстрагента зависит от характера накапливающихся примесей. Например, в процессах выделения 1,3-бутадиена и изопрена в ДМФА накапливаются продукты их димеризации, которые отделяют от экстрагента азеотропной ректификацией с водой.

Азеотропная ректификация удобна, когда требуется отделить углеводороды от полярных веществ. В этом случае разделяющим агентом служит вода. Проблем с последующим отделением раз-

Рис. 6.7. Схема очистки полярного экстрагента от углеводородных примесей гетероазеотропной ректификацией с водой:

1 — колонна гетероазеотропной ректификации; 2 — сепаратор-отстойник

деляющего агента от выделенного углеводородного продукта не возникает, поскольку вода и углеводороды практически нерастворимы.

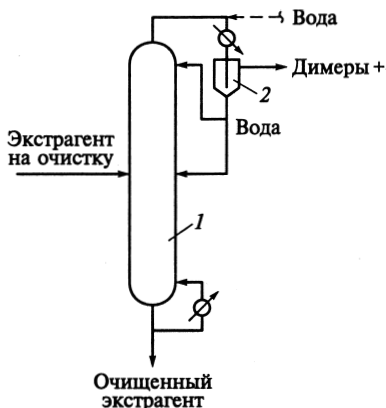
Когда разделяющий агент и выделяемый в качестве дистиллята продукт взаимно нерастворимы, процесс называют *гетероазеотропной ректификацией*.

На рис. 6.7 приведена схема очистки N,N-диметилформамида, используемого в качестве селективного экстрагента при выделении 1,3-бутадиена или изопрена, от димеров 1,3-бутадиена или димеров изопрена.

Требующий очистки экстрагент поступает в среднюю часть колонны гетероазеотропной ректификации 1, где присутствует достаточное количество воды. Выводимый сверху колонны поток конденсируют и конденсат подвергают расщавлению в сепараторе 2. Снизу сепаратора выводят водный поток, который рециркулируют в колонну 1. Сверху сепаратора выводят углеводородные примеси (в основном димеры).

Снизу колонны 1 выводят очищенный от углеводородных примесей экстрагент.

В качестве основного оборудования для экстрактивной ректификации и сопутствующей ей десорбции используют ректификационные колонны, в которых переливные устройства тарелок имеют относительно большое сечение, так как соотношение жидкого и парового потоков в колоннах значительно больше, чем при обычной ректификации. В качестве основного оборудования для азеотропной ректификации используют обычные ректификационные колонны, как правило, в сочетании с сепаратором-отстойником.



6.3. Абсорбция

Абсорбция — это извлечение конденсируемых в жидком абсорбенте веществ из газовых потоков.

Физико-химические основы абсорбции. Конденсация вещества из газового потока происходит тогда, когда его парциальное дав-

ление в газовой смеси превосходит его парциальное давление в жидкости, т. е. при условии

$$p_i > P_i^0 x_i \gamma_i, \quad (6.20)$$

где p_i — парциальное давление; P_i^0 — давление пара чистого компонента при рассматриваемой температуре; x_i — молярная доля вещества в жидкости; γ_i — коэффициент активности.

Парциальное давление определяется также уравнением

$$p_i = P u_i, \quad (6.21)$$

где P — общее давление; u_i — концентрация компонента в газовой фазе.

Из этих уравнений видно, что достичь необходимой конденсации можно несколькими способами:

увеличением общего давления P (а следовательно, p_i);

понижением температуры, т. е. уменьшением P_i^0 ;

введением большого количества высококипящего компонента (абсорбента), в результате чего понизится концентрация x_i .

Часто используют одновременно все указанные способы. Реакционный газ обычно сначала охлаждают (возможно после сжатия, или компримирования), конденсируют наиболее высококипящие компоненты и отделяют их в сепараторе, а затем оставшиеся компоненты извлекают из газового потока путем абсорбции.

В качестве абсорбента обычно используют высококипящие вещества, не дающие значительных отклонений от закона Рауля в смеси с извлекаемыми компонентами. Это делается во избежание повышения γ_i .

Технология абсорбции. Схема извлечения веществ из газового потока с помощью абсорбции приведена на рис. 6.8.

Исходный газовый поток подают в нижнюю часть абсорбционной колонны (абсорбера) 1. В верхнюю часть колонны подают охлажденный абсорбент.

Сверху абсорбера выводят неабсорбированный газовый поток (абгаз), а снизу — раствор абсорбированных веществ в абсорбенте.

Указанный раствор далее поступает в десорбционную колонну (десорбер) 2, сверху которой выводят отгоняемые из абсорбента вещества (абсорбат), а снизу выводят абсорбент, который охлаждают и рециркулируют в колонну 1.

Часто во избежание уноса абсорбента с абсорбатом десорбционную колонну 2 используют как ректификационную, т. е. выше точки подачи раствора на десорбцию организуют укрепляющую ректификационную зону с дефлегматором и часть абсорбата возвращают в колонну в качестве флегмы.

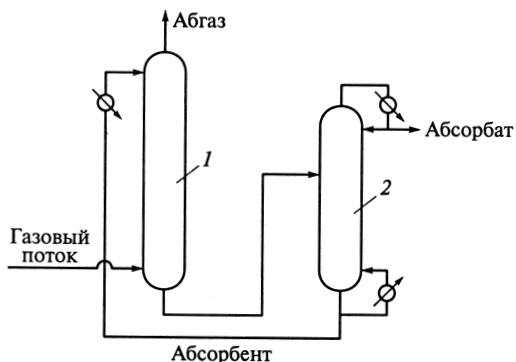


Рис. 6.8. Схема извлечения веществ из газового потока с помощью абсорбции:

1 — абсорбционная колонна (абсорбер); 2 — десорбционная колонна (десорбер)

Как можно видеть при сравнении рис. 6.6 и 6.8, схема абсорбции во многом подобна схеме экстрактивной ректификации. Принципиальным отличием абсорбции от экстрактивной ректификации является отсутствие дефлегмирования, т. е. конденсации выводимого сверху абсорбционной колонны потока и возвращения части его в колонну в качестве флегмы.

Обычно в абсорбционной колонне используют устройства или элементы массо- и теплообмена, аналогичные применяемым в ректификационных колоннах, предпочтительно клапанные или колпачковые тарелки. Особенностью является лишь то, что из-за большого потока абсорбента применяют переливные устройства большего сечения, чем в обычных ректификационных колоннах.

Выбор давления, температуры и подачи абсорбата проводится на основе многовариантного технологического расчета и технико-экономического анализа.

Расчет абсорберов в значительной мере подобен расчету ректификации и обычно осуществляется итеративными методами. При этом учитывают, что часть компонентов являются неконденсируемыми газами и они отсутствуют в жидкой фазе.

6.4. Экстракция жидкость — жидкость

Экстракция представляет собой переход при контактировании двух взаимно нерастворимых или почти взаимно нерастворимых жидких потоков определенных веществ из одного потока в другой.

Физико-химические основы экстракции жидкость — жидкость. В основе экстракции лежит свойство определенных (экстрагиру-

емых) компонентов предпочтительно растворяться в жидком потоке ином, чем жидкий поток, в составе которого они поступили на экстракцию.

Нередко в экстракции участвуют два растворителя, например углеводород и вода. Способность вещества экстрагироваться из одного растворителя в другой характеризуют коэффициентом разделения K_p , который определяется как отношение равновесных концентраций (обычно массовых) экстрагируемого вещества в каждом из контактируемых растворителей.

Простейшим способом экстракции является однократное контактирование двух жидких потоков с последующим расслаиванием. Таким способом часто отмывают водой водорастворимые примеси (аммиак, амины, кислород- и серосодержащие соединения) из углеводородных потоков.

Часто однократного контактирования бывает недостаточно и тогда прибегают к многократной экстракции либо экстракцию осуществляют в колонном аппарате, в который сверху подают более тяжелый (с большей плотностью) поток, а снизу — более легкий поток.

В промышленности экстракцию жидкость — жидкость используют для разделения сложных углеводородных смесей, в частности для извлечения ароматических углеводородов (бензола, толуола, ксилолов) из их смесей с другими углеводородами — C_6 — C_8^+ .

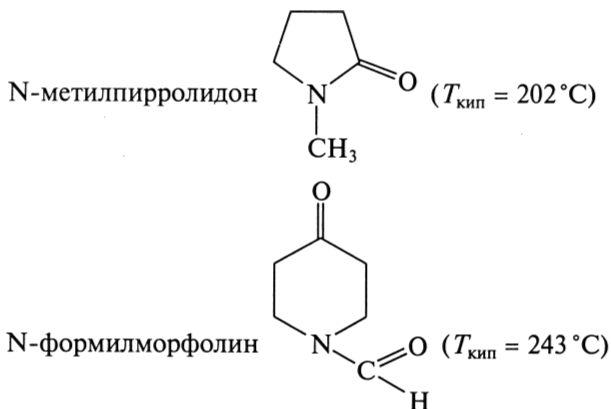
В этом случае в качестве экстрагентов применяют полярные растворители и используют тот факт, что в смесях с ними коэффициенты активности ароматических углеводородов значительно ниже, чем коэффициенты активности других углеводородов (алканов, циклоалканов, алкенов и циклоалкенов). Вследствие этого ароматические углеводороды более растворимы в полярных экстрагентах.

Показателем, характеризующим разделительный эффект в единичном акте экстракции (в одной ступени контакта) в таких системах, является коэффициент относительной экстрактивности β_{ji} углеводородов i и j , определяемый уравнением

$$\beta_{ji} = \frac{x_j x'_i}{x_i x'_j} = \frac{\gamma_i \gamma'_j}{\gamma_j \gamma'_i}, \quad (6.22)$$

где x и x' — молярные концентрации разделяемых компонентов соответственно в экстрагенте и углеводородной фазе (рафинате), а индексы i и j относятся соответственно к менее и более растворимым в экстрагенте углеводородам.

Для извлечения ароматических углеводородов из смесей C_6 — C_8^+ используют высококипящие полярные растворители: гликоли ($T_{\text{кип}} = 197 \dots 328 \text{ }^\circ\text{C}$), сульфолан ($T_{\text{кип}} = 288 \text{ }^\circ\text{C}$);



Три последних растворителя наиболее эффективны и постепенно вытесняют гликоли из процессов экстракции.

Технология экстракции жидкость — жидкость. Простейшая схема одноступенчатой экстракции показана на рис. 6.9.

Исходные потоки I и II (например, углеводородный поток I, содержащий примеси, и водный поток II) смешивают в смесителе 1, затем расслаивают в сепараторе-отстойнике 2 и из образовавшихся слоев выводят соответствующие жидкие потоки. Например, при отмывке углеводородов сверху выводят отмытый углеводородный слой (рафинат), а снизу — водный экстракт с поглощенными веществами, которые далее могут быть выделены из него, например, ректификацией.

Более сложную технологию используют при выделении ароматических углеводородов (бензола, толуола, ксилолов) из углеводородных смесей $C_6—C_8$ (рис. 6.10).

В этом процессе экстракция жидкость — жидкость сочетается с экстрактивной ректификацией, потому что в зоне, где содержание неароматических углеводородов велико, существуют две жидкие фазы. Однако по мере обогащения смеси (раствора) ароматическими углеводородами углеводородная фаза исчезает и остается лишь одна жидкая фаза — раствор углеводородов в экстрагенте. Дальнейшее разделение углеводородов ведется в режиме экстрактивной ректификации.

Исходная углеводородная смесь поступает в среднюю часть жидкость-жидкостного экстрактора 1 (см. рис. 6.10). Сверху в него подается экстрагент.

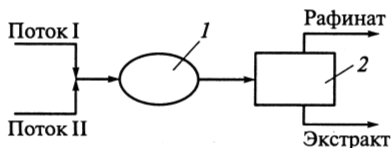


Рис. 6.9. Простейшая схема одноступенчатой экстракции:

1 — смеситель; 2 — сепаратор-отстойник

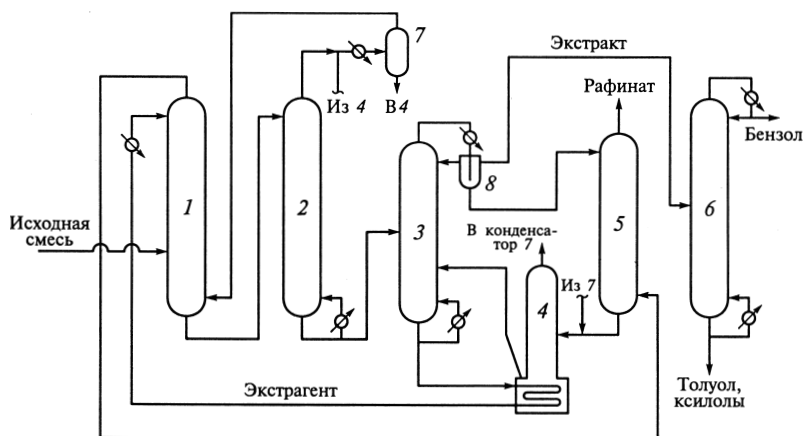


Рис. 6.10. Схема извлечения ароматических углеводородов из C_6 — C_8 -фракций экстракцией жидкость—жидкость и экстрактивной ректификацией: 1 — экстрактор; 2 — экстрактивная ректификация; 3 — десорбер; 4 — аппарат отгонки воды; 5 — колонна водной промывки рафината; 6 — колонна ректификации бензола из экстракта; 7 и 8 — сепараторы-отстойники

Из экстрактора 1 сверху выводят поток углеводородного рафината с примесью экстрагента, который направляют в колонну водной промывки 5. Сверху колонны 5 выводят товарный рафинат.

Снизу экстрактора 1 раствор углеводородов в экстрагенте подают наверх колонны экстрактивной ректификации 2.

Выведенный сверху колонны 2 паровой поток конденсируют и расслаивают в сепараторе-отстойнике 7. Из его верхней части 7 углеводородный поток рециркулируют в нижнюю часть экстрактора 1, а водный слой направляют в аппарат отгонки воды 4.

Снизу колонны 2 выводят раствор ароматических углеводородов в экстрагенте и подают в десорбер 3. Из нижней части десорбера 3 выводят горячий десорбированный экстрагент, теплоту которого используют в аппарате отгонки воды 4, и затем рециркулируют его в экстрактор 1.

Выводимый сверху десорбера 3 паровой поток конденсируют и далее расслаивают в сепараторе-отстойнике 8. Верхний (углеводородный) слой частично выводят в качестве ароматического экстракта, а частично возвращают в колонну в качестве флегмы.

Снизу сепаратора-отстойника 8 выводят водный поток, который далее используют для отмывки рафината в колонне 5.

Ароматический экстракт, содержащий бензол, толуол и ксилолы, далее подвергают разделению ректификацией. На рис. 6.10 показана ректификационная колонна 6, в которой отгоняют бен-

зол. Далее следует отгонка (ректификация) толуола, а затем, если необходимо, ксилолов.

Массовое отношение экстрагент:сырье составляет (3...5):1. В зоне экстракции поддерживают температуру 80... 100 °С.

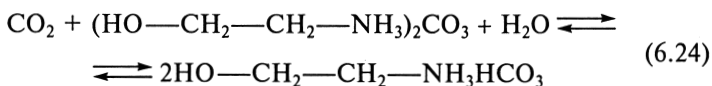
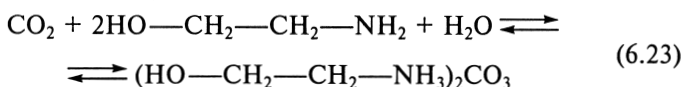
Степень извлечения ароматических углеводов, находящихся в составе экстракта (%): бензола 99,9, толуола 99,6, ксилолов 97.

В качестве массообменных элементов в жидкость-жидкостном экстракторе используют тарелки провального типа (ситчатые, решетчатые) либо насыпную массообменную насадку. В колонне экстрактивной ректификации, десорбции и обычной ректификации применяют клапанные тарелки.

6.5. Хемосорбция

Хемосорбция — это извлечение определенных компонентов из смесей путем их взаимодействия с веществами (хемосорбентами), образующими с этими компонентами относительно легко разрушаемые (лабильные) химические соединения.

В промышленности преобладает использование хемосорбционных процессов, в которых хемосорбенты находятся в жидком состоянии. В частности, для очистки газов от CO_2 и меркаптанов служит этаноламин $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$. Взаимодействие этаноламина, например, с CO_2 протекает по реакциям



Поглощение примесей ведут без нагревания, затем моноэтанольный раствор отделяют от газа, нагревают и осуществляют десорбцию поглощенных примесей.

При атмосферном давлении хемосорбцию CO_2 ведут при температуре 40... 50 °С, а отгонку поглощенного CO_2 — при температуре 100... 120 °С.

При моноэтанольной очистке водорода от CO_2 разделяемая смесь поступает в нижнюю часть хемосорбционной колонны 1 (рис. 6.11). В ее верхнюю часть подают охлажденный водный раствор моноэтанолamina и из верхней же части этой колонны выводят очищенный водород.

Раствор моноэтанолamina с поглощенным CO_2 проходит теплообменник 3, где подогревается горячим десорбированным раствором и поступает в десорбционную колонну 2. В ней происходит разложение соединений CO_2 с моноэтанолaminом, сверху

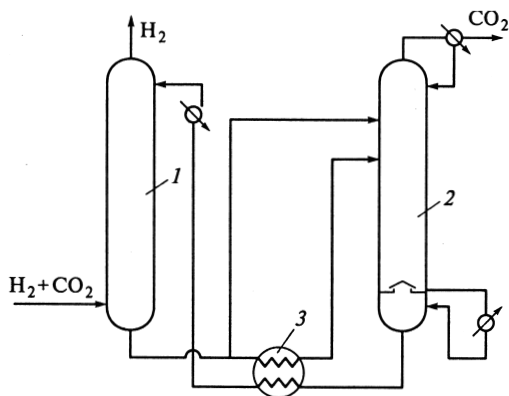


Рис. 6.11. Схема очистки водорода от CO_2 хемосорбцией моноэтаноламина:

1 — хемосорбционная колонна; 2 — десорбер; 3 — теплообменник

выводится CO_2 (обычно используют парциальный конденсатор), а снизу — десорбированный раствор моноэтаноламина, который через систему теплообмена рециркулируют в колонну 1.

Степень очистки водорода от CO_2 определяется требованиями к его чистоте. В принципе, процесс позволяет очистить водород до содержания в нем $1 \cdot 10^{-6}$ доли CO_2 .

Ранее в промышленности широко применялся процесс выделения 1,3-бутадиена из смесей углеводородов C_4 хемосорбцией водно-аммиачным раствором ацетата меди (I). В основе процесса лежал тот факт, что медь (I) способна образовывать с 1,3-бутадиеном относительно стабильные комплексы, которые затем (после поглощения 1,3-бутадиена раствором и отгонки остальных углеводородов) легко разлагаются при повышенной температуре. В настоящее время указанный процесс практически вытеснен более экономичными процессами экстрактивной ректификации с ацетонитрилом или N,N-диметилформамидом.

6.6. Адсорбция

Адсорбция — это поглощение определенных веществ твердыми сорбентами, обычно не связанное с образованием химических соединений.

В качестве адсорбентов часто используют цеолиты (молекулярные сита), активированный уголь и некоторые другие пористые соединения.

Поглощающая способность сорбентов обычно невелика и адсорбция, как правило, используется для очистки жидкостей и газов от микропримесей.

В промышленности адсорбция широко применяется для сушки органических веществ, особенно углеводов, и для очистки воды, поступающей в технологические процессы. Широко используется адсорбция при очистке воды для пищевых и хозяйственных целей.

Обычно адсорбенты после насыщения регенерируют, т. е. освобождают от поглощенных примесей, и далее вновь используют для очистки. Чаще всего регенерацию проводят продувкой адсорбента нагретым газом, обычно воздухом.

Как правило, необходима непрерывная очистка, поэтому узел адсорбции и регенерации включает в себя несколько (минимум два) аппаратов, одни из которых осуществляют очистку, а другие — регенерацию. В ходе процесса функции аппаратов меняются, т. е. осуществляется циклическая работа.

На схеме узла очистки адсорбцией и регенерации адсорбента (рис. 6.12) римскими цифрами I и II указаны номера циклов (вентили заглушек). Во время определенного цикла (например, цикла I) вентили, обозначенные цифрой I, открыты, а вентили, обозначенные цифрой II, закрыты. Наоборот, во время цикла II открыты вентили, обозначенные цифрой II, и закрыты вентили, обозначенные цифрой I.

В качестве адсорбционно-десорбционных аппаратов обычно используют аппараты, пропорциями и формой подобные реакто-

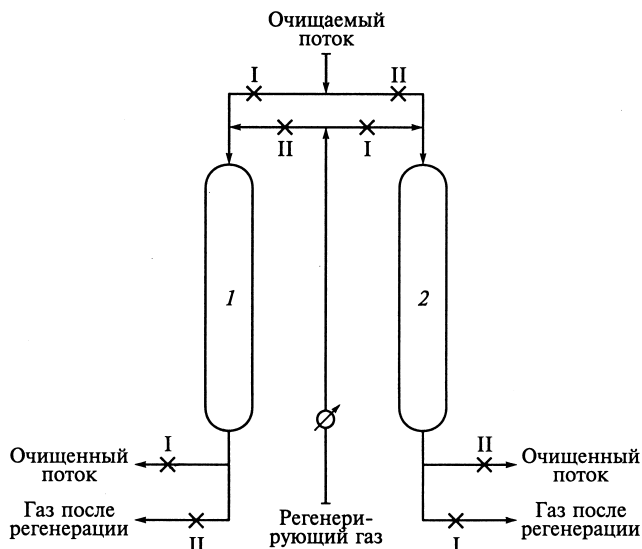


Рис. 6.12. Схема адсорбции с циклической регенерацией адсорбента:

I и II — адсорберы; I и II — вентили заглушек (номера циклов)

рам, применяемым в процессах со стационарным состоянием твердого катализатора.

6.7. Процессы с использованием аппаратов, совмещающих реакторные и разделительные функции

Химическое превращение и разделение реакционных смесей в самостоятельных аппаратах (узлах) не исчерпывает всех технологических возможностей аппаратов и не всегда оптимально. Многие реакции равновесны, и достаточно полному превращению веществ в реакторе мешает накопление продуктов. В сильно экзотермических процессах приходится удалять теплоту из реактора без ее достаточно полезного использования. Поэтому в промышленности все более широко используются технологии, в которых осуществляется эффективное совмещение функций химического превращения и разделения смесей в одном аппарате или в агрегате, по сути работающем как единый аппарат.

Это дает возможность:

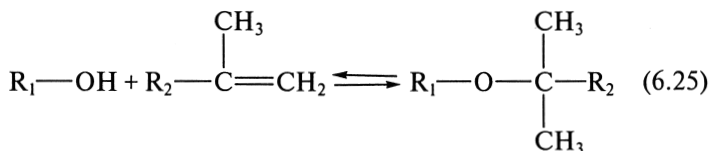
непрерывно выводить продукты реакции и балластные вещества из реакционной зоны, что существенно повышает эффективность процессов с равновесными реакциями;

создавать при противоточной подаче реагентов на противоположных концах реакционной зоны избыток того или иного реагента, что обеспечивает глубокую конверсию взаимодействующего с ним реагента;

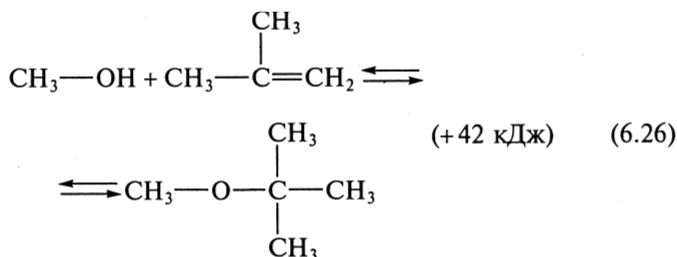
использовать в реакционно-ректификационных процессах теплоту экзотермических реакций для непрерывного удаления из реакционной зоны продуктов реакции и балластных веществ.

В промышленности широко используют совмещенные реакционно-ректификационные и реакционно-экстракционные процессы (так называемые каталитическую дистилляцию и каталитическую экстракцию).

Каталитическая дистилляция эффективна, например, при производстве алкил-*трет*-алкиловых эфиров из соответствующего спирта и *трет*-алкенов, содержащихся в углеводородной смеси, по реакции



Весьма широкое использование в промышленности нашел процесс получения метил-*трет*-бутилового эфира (МТБЭ), служащего высокооктановым компонентом бензина, по реакции



Реакция является равновесной и сильно экзотермической, причем равновесная конверсия в МТБЭ при эквимолярном соотношении реагентов и температуре 70 °С не превышает 84 %.

Использование каталитической дистилляции позволяет достигать конверсии, близкой к 100%-ной.

Схема процесса каталитической дистилляции приведена на рис. 6.13.

В средней части 2 аппарата расположен крупнозернистый (формованный) сульфокатионитный катализатор. Верхняя и нижняя части аппарата имеют массообменные устройства (обычно тарелки) и используются соответственно как укрепляющая и исчерпывающая ректификационные зоны.

Выделяющаяся теплота реакции используется для отгонки непрореагировавших углеводородов из реакционной зоны и затем из аппарата (в качестве дистиллята), а также отделения продукта — МТБЭ. В исчерпывающей ректификационной зоне метанол отгоняется от МТБЭ и возвращается в реакционную зону. В результате снизу исчерпывающей ректификационной зоны выводится концентрированный товарный МТБЭ, а сверху укрепляющей ректификационной зоны — непрореагировавшая углеводородная смесь, практически не содержащая изобутена (менее 1 %).

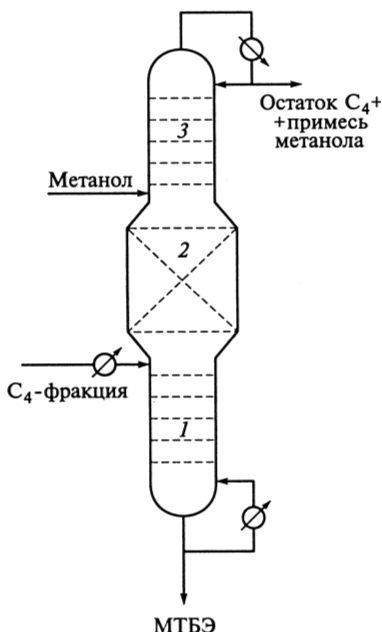


Рис. 6.13. Процесс каталитической дистилляции при получении МТБЭ из изобутенсодержащей С₄-фракции и метанола:

1 и 3 — ректификационные зоны; 2 — реакционно-ректификационная зона

Такие системы весьма эффективны при переработке C_4 -фракций с большой (30...60 %) концентрацией изобутена. Именно такие фракции получают при выделении углеводородов C_4 из реакционных газов пиролиза бензина и каталитического дегидрирования изобутана.

Зоны 1, 2 и 3 нередко используют в виде отдельных аппаратов (колонн), соединенных противоточными потоками жидкости и пара так, что они функционируют как единый аппарат.

Часто аппараты каталитической дистилляции сочетают в технологической схеме с прямоточными реакционными аппаратами (форреакторами), предшествующими аппаратам каталитической дистилляции.

Аналогичные процессы используют для производства этил-

трет-бутилового эфира $C_2H_5-O-C(CH_3)_3$ из этанола и изобу-

тена C_4 -фракции, а также метил-*трет*-пентилового эфира

$CH_3-O-C(CH_3)_2-C_2H_5$ из метанола и изопентенов C_5 -фракций.

Каталитическая экстракция используется в промышленности для гидратации изобутена, содержащегося в смесях (фракциях) углеводородов C_4 .

В аппарат каталитической экстракции, заполненный крупнозернистым (формованным) сульфокатионитным катализатором, сверху подают воду, а снизу — смесь углеводородов C_4 . Образующийся *трет*-бутанол частично выводят в смеси с непрореагировавшими углеводородами, а частично — в смеси с водой. Оба выводимых потока по отдельности подвергают ректификации; из них выделяют *трет*-бутанол с примесью воды. При большом избытке воды по отношению к изобутену [(50...100):1] в реакторе каталитической экстракции достигается 98...99%-ная конверсия изобутена.

Полученный *трет*-бутанол обычно далее подвергают дегидратации в аппарате реакционно-ректификационного типа, содержащем в средней или верхней части формованный сульфокатионитный катализатор. Сверху аппарата отгоняют высококонцентрированный изобутен, который после дополнительной очистки используют в качестве мономера для синтеза бутилкаучука, а снизу выводят воду.

6.8. Другие процессы разделения смесей

Помимо описанных выше основных процессов разделения и применяемого при этом оборудования в химической технологии используется ряд других процессов разделения и разделительного оборудования: испарения, фильтрования, кристаллизации и т.п. Процессы достаточно подробно описаны в технической литературе. Чаще всего они носят вспомогательный характер.

Контрольные вопросы

1. Какие процессы применяются для разделения реакционных смесей?
2. Какой физико-химический фактор лежит в основе ректификации смесей?
3. Как определяются коэффициенты относительной летучести веществ в смесях?
4. Чем отличаются идеальные смеси веществ от неидеальных смесей? Каким параметром характеризуется степень неидеальности?
5. Что такое азеотропия? Можно ли разделить азеотропные смеси?
6. Какие массообменные элементы применяют в процессах ректификации? В каких случаях предпочтительно использование тех или иных массообменных элементов?
7. Какова принципиальная схема ректификационного агрегата (узла)?
8. Что такое теоретическая тарелка? Как определяют число практических тарелок или высоту слоя массообменной насадки, если известно необходимое число теоретических тарелок?
9. Что такое флегмовое число? В какой взаимосвязи находятся флегмовое число и число тарелок?
10. Чем отличаются экстрактивная и азеотропная ректификация от обычной ректификации? В чем различие экстрактивной и азеотропной ректификации?
11. Чем руководствуются при выборе экстрагента для разделения углеводородов с разным числом кратных связей?
12. Для чего используют процессы абсорбции? В чем их отличие от процессов экстрактивной ректификации?
13. В каких случаях используют экстракцию жидкость—жидкость?
14. В чем особенность процессов хемосорбции?
15. Как сочетаются процессы адсорбции и десорбции?

**7.1. Основные типы химико-технологических систем
и их особенности**

Сочетание одного или нескольких процессов химического превращения веществ и разделения реакционных смесей образует химико-технологическую систему.

При рассмотрении химико-технологических систем необходимо учитывать их характер: открытый — после разделения смесей все потоки выводятся из системы, полузакрытый (полуоткрытый) — некоторые из выделяемых потоков возвращаются в зону(-ы) химического превращения (в рецикл). Наличие рецикла может оказывать существенное влияние на химическое превращение или работу химико-технологической системы в целом.

Рециркулируемый поток может содержать вещества или примеси, оказывающие отрицательное влияние на работу катализатора, поэтому может возникать необходимость специальной очистки рециркулируемого потока.

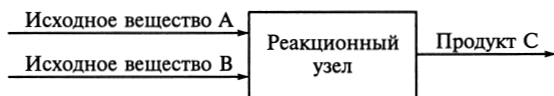
Весьма важно, чтобы в системе обеспечивалось удаление (вывод) всех поступающих в нее или образующихся веществ путем их химического превращения либо удаления потоками, выводимыми из системы (обычно при разделении реакционных смесей). Игнорирование этого принципа приведет к тому, что тот или иной компонент (возможно первоначально присутствующий в незначительных количествах) будет накапливаться в системе и займет почти все реакционное пространство. Проблемы накопления инертных компонентов и их негативное влияние на протекающие процессы довольно часты в химической технологии и им должно уделяться серьезное внимание.

Если в системе используются два или более последовательных процессов химического превращения, необходимо исключить попадание из предшествующего процесса в последующий компонентов, отрицательно на него влияющих (в частности, «отравляющих» катализатор).

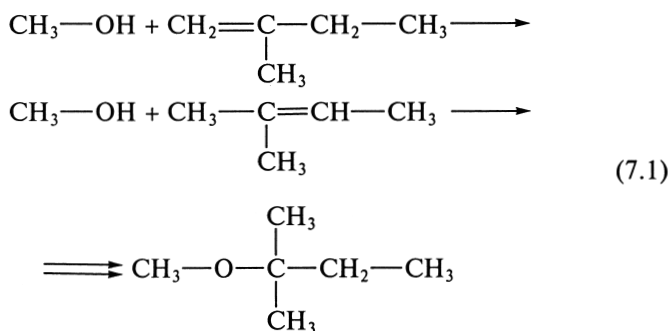
Эта же проблема существует и для систем, в которых после двух параллельно протекающих процессов химического превращения реакционные смеси (или их части) направляются совместно в третий процесс химического превращения.

Важным аспектом является оптимальное использование (рекуперация) теплоты в химико-технологической системе. От этого существенно зависят технико-экономические показатели.

1. Простейшим является вариант, когда извлечения непрореагировавших исходных веществ из реакционной смеси не требуется и присутствие побочных продуктов в целевом продукте технически приемлемо. В этом случае (система I) на примере синтеза $A + B \rightleftharpoons C$ имеем

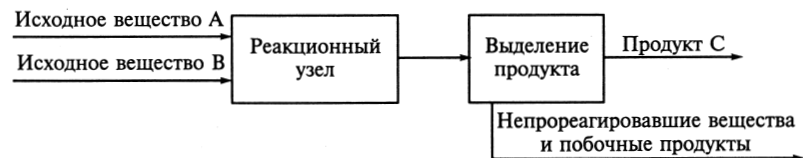


Такая технология может, например, использоваться при получении высокооктанового компонента бензина (С), содержащего метил-*трет*-амиловый эфир (МТАЭ), из углеводородной C_5 -фракции (А), включающей *трет*-пентены, и метанола (В). Вместе с *трет*-пентенами в реакционный узел в составе потока C_5 -фракции (А) поступают сопутствующие вещества (пентаны, *n*-пентены). В присутствии катализатора происходит реакция:



Если используется метанол без существенного избытка, то образующаяся в реакционном узле смесь углеводородов и МТАЭ (продукт С) может далее без разделения направляться в бензин в качестве высокооктановой добавки.

2. Если в процессе требуется отделение концентрированного целевого продукта от непрореагировавших исходных веществ и побочных продуктов, химико-технологическая система II имеет вид



Система II относится к категории систем с открытой технологической цепью, когда отсутствует рециркуляция хотя бы части реакционной смеси или ее компонентов в реактор, т. е. отсутствует обратная связь.

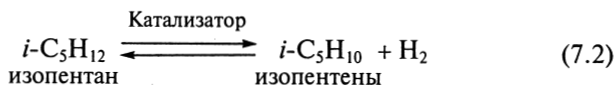
3. Если требуются одновременное отделение побочных продуктов и рециркуляция непрореагировавших исходных веществ, используется более сложная система III:



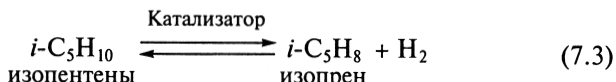
Система III относится к категории систем с частично замкнутой технологической цепью (с обратной связью). Такие системы широко распространены в химической технологии. Отделение непрореагировавших веществ не обязательно предшествует выделению продукта. Узлы 2 и 3 могут быть, если это целесообразно, соединены в ином порядке (узел 1—узел 3—узел 2).

При наличии рециркулируемого потока важно отделить его от тех примесей (побочных продуктов), которые могли бы отрицательно повлиять на работу реакционного узла, например вызвать «отравление» катализатора, а также исключить накопление в системе некоторых инертных компонентов, которые плохо отделяются от рециркулируемых непрореагировавших исходных веществ и оказываются «запертыми» в системе опять до вытеснения основных реагентов. Промышленная реализация таких систем с рециркуляцией требует специального внимания и принятия мер против накопления нежелательных компонентов.

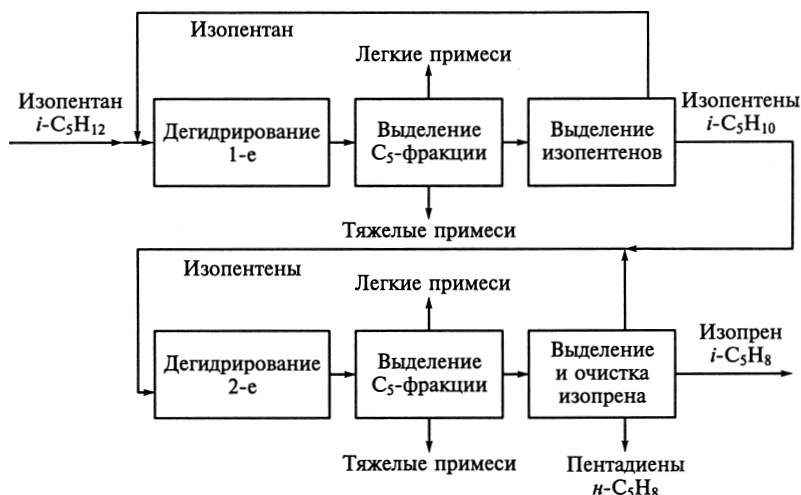
4. Возможны системы, которые включают в себя несколько последовательных стадий химического превращения веществ с промежуточным разделением смесей и частичной рециркуляцией потоков. Примером такой системы является система производства изопрена на основе двухстадийного дегидрирования изопентана: дегидрирование изопентана (дегидрирование 1-е):



дегидрирование изопентенов (дегидрирование 2-е):



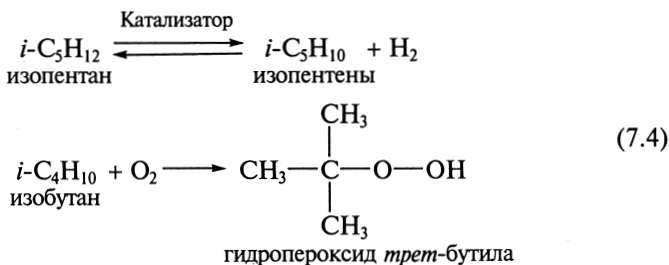
В целом система IV выглядит следующим образом:



Система IV является системой с последовательным химическим превращением и частично замкнутой технологической цепью (с двумя обратными связями).

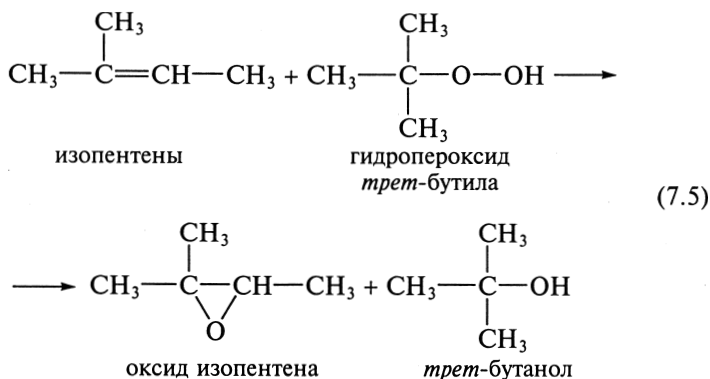
5. Возможен вариант, когда определенные реакции и соответствующее разделение веществ осуществляют в параллельных цепях и лишь на определенном технологическом этапе проводят объединение потоков и совместную переработку веществ.

Примером может служить процесс «одновременного» получения изопрена и изобутана из изопентана и изобутана, в котором первоначально изопентан подвергают дегидрированию в изопентены, а изобутан окисляют с образованием гидропероксида *трет*-бутила по реакциям

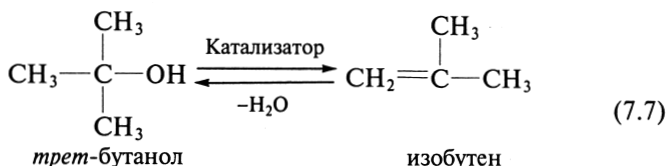
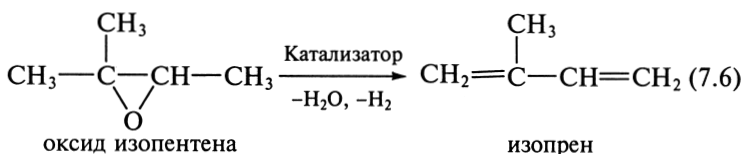


Обе реакции проходят с ограниченной конверсией.

Затем проводят реакцию эпоксицирования с передачей кислорода от гидропероксида к изопентену с образованием оксида изопентена и *трет*-бутанола:



Выделенную из общей реакционной смеси смесь оксида изопентена и *трет*-бутанола подвергают каталитическому разложению с образованием изопрена и изобутена:

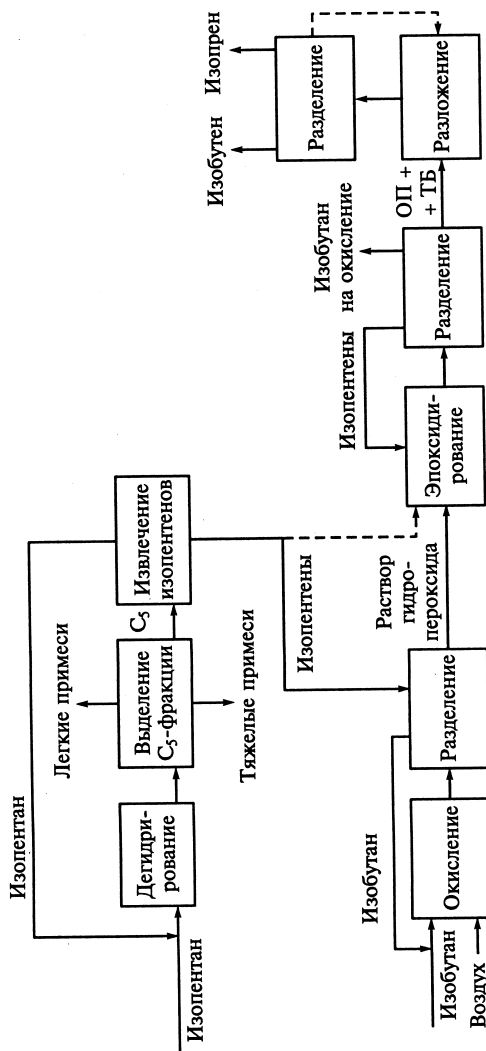


и далее из реакционной смеси выделяют изопрен и изобутен.

Система V (см. с. 141) включает в себя параллельные цепи гидрирования и окисления с разделением смесей и обратными связями, а также последующую цепь совместной переработки веществ, полученных в предшествующих параллельных цепях (причем имеется обратная связь внутри последующей цепи).

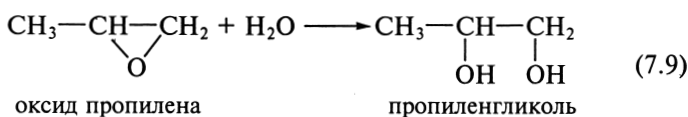
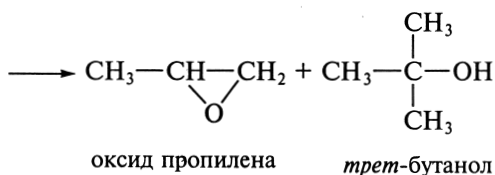
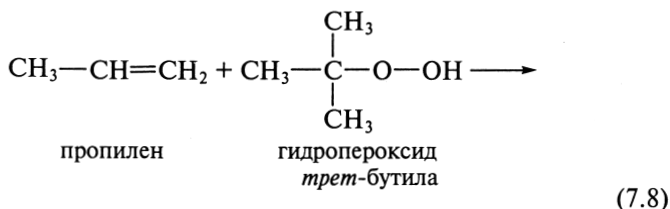
6. Возможен и другой вариант, когда вначале осуществляют цепь последовательной переработки сырья (включая разделение), а затем выделенные из реакционной смеси потоки перерабатывают параллельно в двух или более независимых технологических цепях.

Примером может служить получение изобутена и пропиленгликоля из изобутана и пропилена. В основе процесса лежат реакции жидкофазного окисления изобутана в гидропероксид *трет*-бутила (7.4), эпоксицирования пропилена указанным гидропероксидом.

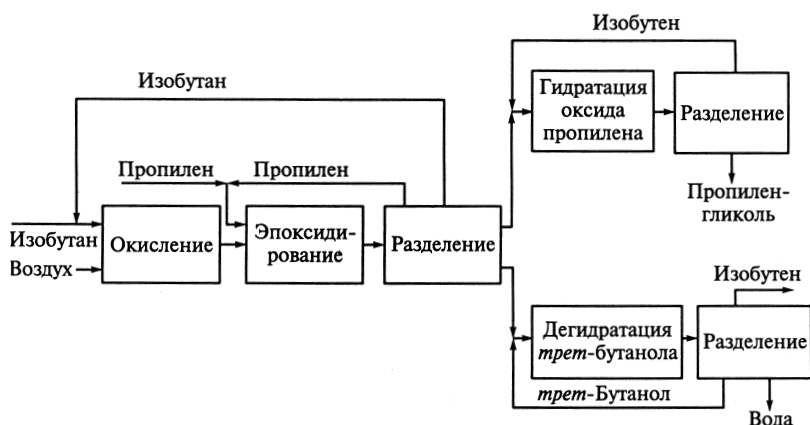


Примечание. ОП — оксид изопентена, ТБ — трет-бутанол

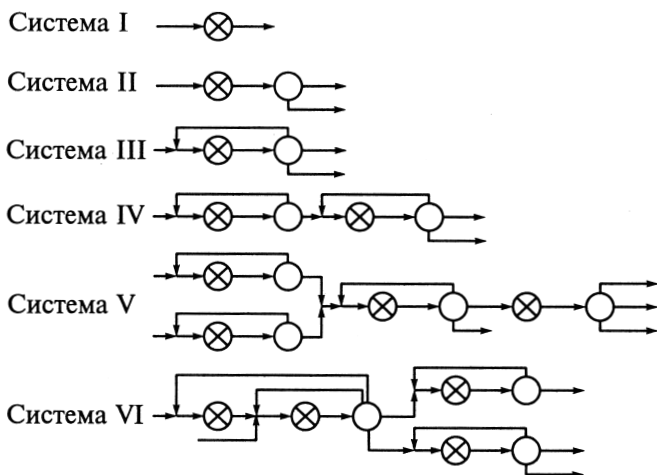
Эта реакция проходит с образованием оксида пропилена и *трет*-бутанола (7.8), гидратации оксида пропилена (7.9) и дегидратации *трет*-бутанола (7.7) в сочетании с соответствующими процессами разделения. Основные реакции (помимо окисления изобутана):



Система VI имеет вид



Рассмотренные системы I...VI символически можно представить в виде следующих микросхем:



Крестиками отмечены реакционные узлы (они могут включать в себя несколько реакционных аппаратов), а кружками — узлы разделения. Если в реакционный узел поступают два или более реагента, их подача показана одной линией.

Ниже дается краткая классификационная характеристика рассмотренных систем.

Система I является простейшей. В ней отсутствует узел разделения веществ.

Система II имеет открытую технологическую цепь с одной реакционной зоной и одним узлом разделения.

Система III имеет полуоткрытую технологическую цепь с одной реакционной зоной, одним узлом разделения и рециркуляцией непрореагировавших исходных веществ.

Системы IV...VI включают несколько реакционных зон и несколько узлов разделения.

Система IV имеет прямую цепь с последовательным расположением реакционных зон и промежуточным разделением реакционной смеси. Она может быть открытой (при отсутствии рециркулируемых потоков) или полуоткрытой (при наличии рециркулируемых потоков).

Система V имеет вначале две самостоятельные цепи, которые затем соединяются, образуя общую цепь.

Система VI имеет вначале одну цепь, которая затем (после разделения реакционной смеси) разветвляется на две цепи, в которых независимо ведется переработка соответствующих веществ.

Системы IV...VI в принципе могут быть открытыми, однако применительно к рассматриваемым конкретным технологиям они имеют полуоткрытый характер.

Разумеется, приведенные системы не исчерпывают всего технологического многообразия, хотя и являются весьма типичными.

Крупные химические предприятия обычно осуществляют целый ряд химико-технологических процессов, иногда совершенно самостоятельных, но чаще объединенных общей технологической задачей или используемым сырьем.

Примерами таких сложных систем являются приводимые далее в подразд. 9.1...9.3 схема первичной переработки нефти и попутного газа (см. рис. 9.1), схема переработки нефти в высококачественное авто- и авиатопливо (см. рис. 9.2) и схема переработки продуктов пиролиза бензина (см. рис. 9.3).

7.2. Формирование технологических схем на основе системного анализа

Системный анализ предполагает учет всех факторов, возникающих при объединении процессов химического превращения веществ и процессов разделения реакционных смесей в общую систему.

Иногда эти факторы создают определенные проблемы и осложнения, но нередко возникают позитивные возможности, например возможность рекуперации и наиболее эффективного использования теплоты.

Формирование технологических схем с учетом особенностей разделения. Формирование наиболее экономичных химико-технологических схем ведется на основе системного анализа, при котором одновременно учитываются особенности и химического превращения веществ, и разделения реакционных смесей.

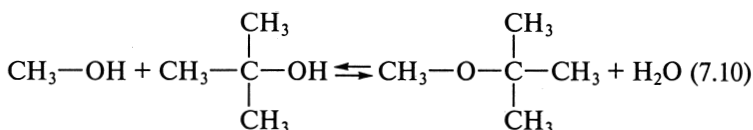
Бессмысленно, например, добиваться чрезвычайно высокой конверсии исходных веществ, если их затем можно легко выделить из реакционной смеси и вернуть на стадию химического превращения.

В то же время трудность разделения реакционной смеси, в частности наличие в ней азеотропии, может потребовать существенного изменения условий химического превращения вплоть до выбора иного способа его осуществления.

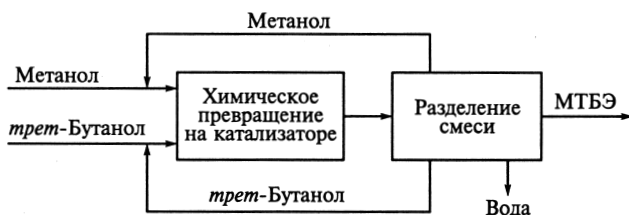
Ниже приведены примеры выбора технологических схем, которые первоначально не казались очевидными или предпочтительными.

Рассмотрим *превращение трет-бутанола и метанола в метил-трет-бутиловый эфир (МТБЭ)*.

трет-Бутанол получают в большом количестве при окислении изобутана. Первоначально преобладало мнение, что наиболее простым и рациональным является процесс получения МТБЭ, основанный на непосредственном взаимодействии *трет*-бутанола и метанола по равновесной реакции



Долгое время на зарубежных предприятиях использовалась следующая система получения МТБЭ на основе прямого взаимодействия *трет*-бутанола с метанолом:



В действительности, однако, участвующие в процессе компоненты (спирты, МТБЭ, вода) образуют между собой многочисленные азеотропы, и узел разделения смеси, изображенный на рис. 7.1 одним прямоугольником, превращается в сложную и энерго-

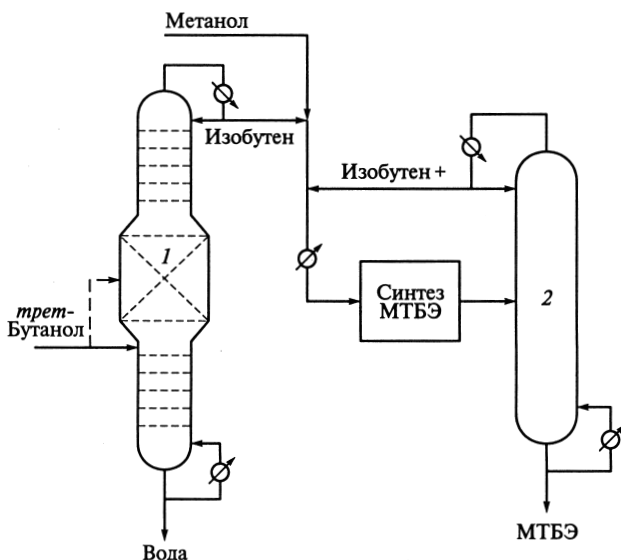


Рис. 7.1. Система получения МТБЭ из *трет*-бутанола и метанола с первоначальной дегидратацией *трет*-бутанола:

1 — реакционно-ректификационный аппарат дегидратации; 2 — ректификационная колонна

емкую многоколонную схему. К тому же образующаяся вода снижает активность катализатора при проведении указанной реакции.

Значительно более экономичным (в 3—4 раза) оказался вариант, включающий в себя две зоны химического превращения: дегидратацию *трет*-бутанола и взаимодействие образующегося изобутена с водой (см. рис. 7.1).

Дегидратация *трет*-бутанола по реакции (7.7) легко проходит в реакционно-ректификационном аппарате 1, в верхней или средней части которого находится формованный сульфокатионитный катализатор (разработан в России), а нижняя часть является ректификационной зоной, в которой непрореагировавший *трет*-бутанол отгоняется от воды. При этом достигается практически 100%-ная конверсия *трет*-бутанола. Далее в отдельной реакционной зоне синтеза МТБЭ изобутен взаимодействует с метанолом, после чего непрореагировавшие углеводороды легко отделяются от образовавшегося МТБЭ ректификацией в колонне 2.

В такой системе не приходится иметь дело со сложной азеотропией, и разделение ограничивается применением одной ректификационной колонны с небольшой рециркуляцией изобутеносодержащего потока в реактор.

Рассмотрим превращение изобутена C_4 -фракций в *трет*-бутанол и МТБЭ. Содержание изобутена во многих промышленных C_4 -фракциях весьма велико (40...50%). Обычно его стремятся превратить или в *трет*-бутанол (с последующим получением изобутена либо изопрена), или в МТБЭ — высокооктановый компонент бензина.

В подразд. 6.7 был рассмотрен процесс гидратации изобутена в смеси углеводородов C_4 с использованием противоточной «каталитической экстракции». Процесс требует большого избытка воды по отношению к изобутену, энергоемкой ректификации *трет*-бутанола от воды и поэтому довольно сложен и дорог. Сложность гидратации заключается в том, что вода и углеводороды C_4 взаимно нерастворимы. Трудно обеспечить одновременно достаточный доступ к активным центрам катализатора и воды, и изобутена (особенно, когда большая часть изобутена уже прореагировала).

В процессе синтеза МТБЭ из метанола и изобутена этой проблемы нет. Смесь метанола и углеводородов C_4 гомогенна. Поэтому рациональным оказывается сочетание процессов: сначала проводится гидратация части изобутена, а затем превращение оставшегося в углеводородной смеси изобутена в МТБЭ. Процесс гидратации изобутена при этом резко упрощается.

Схема переработки приведена на рис. 7.2.

Для гидратации могут использоваться два альтернативных варианта:

сплошной фазой, заполняющей каталитическую зону, является вода, а углеводородная смесь через распределительное устройство подается в реактор снизу (см. рис. 7.2, а);

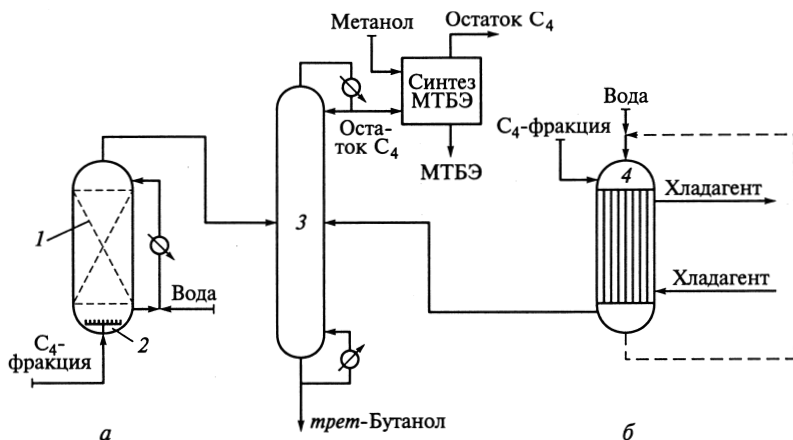


Рис. 7.2. Реакционно-экстракционный процесс гидратации изобутена в C_4 -фракции с последующим выделением *трет*-бутанола ректификацией из углеводородного экстракта:

1 — адиабатический реактор со сплошной водной фазой; 2 — распределительное устройство; 3 — ректификационная колонна; 4 — кожухотрубчатый реактор со сплошной углеводородной фазой

сплошной фазой (на рисунке в трубках кожухотрубчатого реактора) является углеводородная смесь, а вода подается сверху в мелко диспергированном состоянии через форсунки (см. рис. 7.2, б).

Реакционная смесь расслаивается: в первом варианте — в верхней части реактора, во втором варианте — в нижней части реактора, и из реакторного блока выводится экстракт образовавшегося *трет*-бутанола в непрореагировавших углеводородах C_4 . Затем углеводороды C_4 отгоняются в ректификационной колонне 3 и снизу нее выводится *трет*-бутанол с небольшой примесью воды.

Процесс довольно прост. Основное количество воды замкнуто в реакторном узле, и дополнительно вода вводится лишь в количестве, компенсирующем ее расход на реакцию. Конверсия изобутена при гидратации не очень велика (60...70%). Однако в смеси C_4 -углеводородов остальное количество изобутена легко превращается в МТБЭ. Общая конверсия изобутена достигает 99%.

Рациональное использование теплоты в химико-технологической системе. Весьма важно при формировании технологических схем обеспечить рациональное использование теплоты путем оптимальной организации теплообмена, когда с помощью горячих потоков происходит нагревание относительно холодных потоков. Предпочтительно это делать в пределах одной химико-технологической системы, хотя горячий поток может быть использован в целях получения греющего агента для соседних установок.

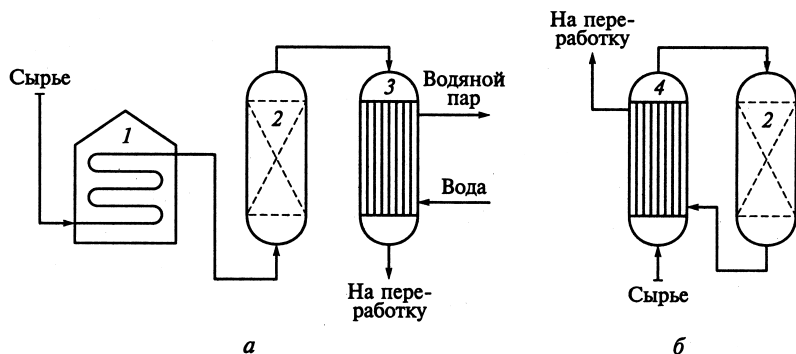


Рис. 7.3. Использование теплоты высокотемпературных процессов:

а — вариант с котлом-утилизатором; б — вариант с нагреванием исходного потока горячим контактным газом; 1 — топливная печь; 2 — реактор; 3 — котел-утилизатор; 4 — теплообменник

В высокотемпературных процессах химического превращения (часто газофазных) широко применяются так называемые котлы-утилизаторы, а именно теплообменники (обычно кожухотрубчатые), в которых по трубкам проходит один поток (например, горячий контактный газ из реактора), а по межтрубному пространству — другой поток (например, вода, которая при нагревании превращается в пар). Схема такого использования теплоты показана на рис. 7.3, а. Выходящий из реактора 2 горячий реакционный газ поступает в трубное пространство котла-утилизатора 3. Поступающая в межтрубное пространство этого котла вода (обычно водный конденсат) выходит из него в виде перегретого водяного пара.

В варианте, показанном на рис. 7.3, б, теплота горячего реакционного газа используется в теплообменнике 4, где происходят испарение и разогрев поступающего в него исходного потока. Этот вариант характерен для экзотермических процессов, когда на выходе из реактора газовый поток имеет температуру выше, чем исходное сырье.

Возможны комбинированные варианты подвода и использования теплоты, в том числе комбинирование приемов, показанных в рассмотренных вариантах.

В принципе, если используется кожухотрубчатый реактор, необходимый теплообмен может быть осуществлен непосредственно в нем, например, когда исходный поток подают в трубное пространство (обычно содержащее катализатор), а горячий реакционный газ подают в межтрубное пространство.

Распространенным приемом является использование теплоты десорбированного высококипящего экстрагента в процессах экст-

рактивной ректификации, как было ранее показано в подразд. 6.2 (см. рис. 6.7), в частности, при разделении близкокипящих углеводородов с разным числом кратных связей: выделении 1,3-бутадиена из C_4 -фракций, изопрена из C_5 -фракций, бензола из C_6 -фракций.

Эффективным является использование теплоты экзотермических реакций в совмещенных реакционно-ректификационных процессах для вывода продуктов из зоны реакции.

Контрольные вопросы

1. Что такое химико-технологическая система?
2. Какие типы химико-технологических систем вы знаете?
3. Всегда ли нужно стремиться к сокращению числа стадий (узлов) химического превращения веществ? Известны ли вам процессы, когда увеличение числа стадий химического превращения ведет к достижению экономической эффективности?
4. Что такое котлы-утилизаторы? Каково их назначение в химико-технологических системах?
5. Что такое совмещенные реакционно-ректификационные процессы? Какие эффекты достигаются при их использовании?
6. Какие еще способы рекуперации теплоты вы знаете?

ЧАСТЬ III

ОСНОВНЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ ПРОИЗВОДСТВА

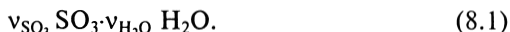
Глава 8

ПРОИЗВОДСТВО ОСНОВНЫХ ПРОДУКТОВ НЕОРГАНИЧЕСКОГО СИНТЕЗА

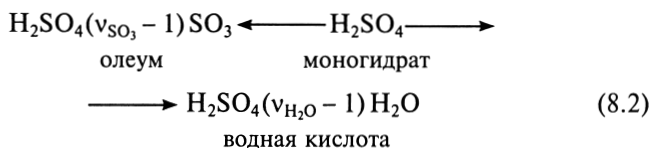
8.1. Производство серной кислоты

Серная кислота H_2SO_4 — один из основных многотоннажных продуктов химической промышленности. Ее применяют в различных отраслях промышленности и сельского хозяйства. Серная кислота не дымит, не имеет цвета и запаха, при обычной температуре находится в жидком состоянии, в концентрированном виде не корродирует черные металлы. В то же время серная кислота относится к числу сильных минеральных кислот, образует многочисленные устойчивые соли и дешева.

В технике под серной кислотой понимают системы, состоящие из оксида серы (VI) и воды различного состава:



При $v_{SO_3} = v_{H_2O} = 1$ это моногидрат серной кислоты (100%-ная кислота), при $v_{H_2O} > v_{SO_3}$ — водные растворы моногидрата, при $v_{H_2O} < v_{SO_3}$ — растворы оксида серы (VI) в моногидрате (олеум):



Моногидрат серной кислоты — бесцветная маслянистая жидкость с температурой кристаллизации $10,37^\circ C$, температурой кипения $296,2^\circ C$ и плотностью 1850 кг/м^3 . С водой и оксидом серы (VI) моногидрат смешивается во всех отношениях, образуя гидраты состава $H_2SO_4 \cdot H_2O$; $H_2SO_4 \cdot 2H_2O$; $H_2SO_4 \cdot 4H_2O$ и соединения с оксидом серы (VI) состава $H_2SO_4 \cdot SO_3$ и $H_2SO_4 \cdot 2SO_3$.

Среди минеральных кислот серная кислота по объему производства и потребления занимает первое место. Мировое производ-

ство ее за последние 25 лет выросло более чем в три раза, составляя в настоящее время более 180 млн т в год. В РФ в 1998 г. производство серной кислоты и олеума (в пересчете на моногидрат) составляло 5,7 млн т.

Области применения серной кислоты и олеума весьма разнообразны. Значительная часть ее используется в производстве минеральных удобрений (от 30 до 60 %), а также красителей (от 2 до 16 %), химических волокон (от 5 до 15 %), в металлургии (от 2 до 3 %). Она применяется для различных технологических целей в текстильной, пищевой и других отраслях промышленности. На рис. 8.1 показаны области применения серной кислоты и олеума в промышленности и сельском хозяйстве.

Сырьевая база производства серной кислоты. Сырьем в производстве серной кислоты могут быть элементарная сера и различные серосодержащие соединения, из которых можно получать серу или непосредственно оксид серы (IV). Природные залежи самородной серы невелики. Чаще всего сера находится в природе в форме сульфидов и сульфатов металлов, а также входит в состав компонентов нефти, каменного угля, природного и попутного газов. Значительные количества серы выделяются в виде оксида серы в топочных газах и газах цветной металлургии, а также в виде сероводорода, образующегося в разнообразных химических производствах и при очистке горючих газов.

Таким образом, сырьевые источники производства серной кислоты достаточно разнообразны, хотя до сих пор в качестве сырья



Рис. 8.1. Области применения серной кислоты

используют преимущественно элементарную серу и железный колчедан. Ограниченное использование таких видов сырья, как топочные газы тепловых электростанций и газы медеплавильного производства, объясняется низкой концентрацией в них оксида серы (IV).

При этом следует отметить, что доля колчедана в балансе сырья уменьшается, а доля серы возрастает и уже превышает 60 % общего количества серосодержащего сырья.

В общей схеме сернокислотного производства существенное значение имеют две первые стадии — подготовка сырья и его сжигание, или обжиг. Их структура и аппаратурное оформление производства существенно зависят от природы сырья, которая в значительной степени определяет сложность технологического производства серной кислоты.

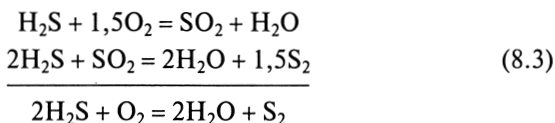
Рассмотрим *основные виды сырья* для производства серной кислоты:

1) железный колчедан. Природный железный колчедан представляет собой сложную породу, состоящую из сульфида железа FeS_2 , сульфидов других металлов (меди, цинка, свинца, никеля, кобальта и др.), карбонатов металлов и пустой породы. На территории РФ существуют залежи колчедана на Урале и Кавказе, где его добывают в рудниках в виде рядового колчедана;

2) сера. Элементарная сера может быть получена из серных руд или из газов, содержащих сероводород или оксид серы (IV). В соответствии с этим различают серу самородную и серу газовую (комовую). На территории РФ залежей самородной серы практически нет. Источниками газовой серы являются Астраханское газоконденсатное месторождение, Оренбургское и Самарское месторождения попутного газа.

Из самородных руд серу выплавляют в печах, автоклавах или непосредственно в подземных залежах (метод Фраша). В последнем случае серу расплавляют под землей, нагнетая в скважину перегретую воду, и выдавливают расплавленную серу на поверхность сжатым воздухом.

Получение газовой серы из сероводорода, извлекаемого при очистке горючих и технологических газов, основано на неполном окислении его над твердым катализатором. При этом протекают реакции:



3) сероводород. Источником сероводорода служат различные горючие газы: коксовый, генераторный, попутный, газы нефтепереработки. Извлекаемый при их очистке сероводород достаточ-

Таблица 8.1

**Технико-экономические показатели производства серной кислоты, %
от производства на основе железного колчедана**

| Показатель | Сырье | | |
|--|-----------------|--------------|-------------|
| | Самородная сера | Газовая сера | Сероводород |
| Удельные капиталовложения в производство | 57 | 57 | 63 |
| Себестоимость кислоты | 125 | 67 | 80 |
| Приведенные затраты | 118 | 75 | 72 |

но чист, содержит до 90 % основного вещества и не нуждается в специальной подготовке;

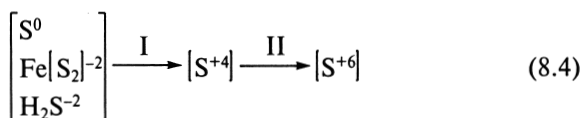
4) газы цветной металлургии. В этих газах содержится от 4 до 10 % оксида серы (IV) и они могут непосредственно использоваться для производства серной кислоты.

Доля сырья в себестоимости продукции серноокислотного производства достаточно велика. Поэтому технико-экономические показатели этого производства существенно зависят от вида используемого сырья. В табл. 8.1 приведены основные технико-экономические показатели (ТЭП) производства серной кислоты из различных видов сырья.

Замена железного колчедана серой приводит к снижению капитальных затрат на строительство, улучшению экологической обстановки в результате ликвидации отвалов огарка и уменьшению выбросов токсичных веществ в атмосферу.

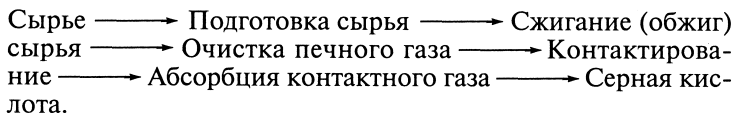
Вследствие сложностей с транспортировкой серной кислоты серноокислотные заводы располагают преимущественно в районах ее потребления. Поэтому производство серной кислоты развито во всех экономических районах РФ. Важнейшими центрами его являются Щелково, Новомосковск, Воскресенск, Дзержинск, Березники, Пермь.

Общая схема серноокислотного производства включает в себя несколько химических процессов, в которых происходит изменение степени окисления сырья и промежуточных продуктов:



где I — стадия получения печного газа [оксида серы (IV)]; II — стадия каталитического окисления оксида серы (IV) до оксида серы (VI) и его абсорбции (переработки в серную кислоту).

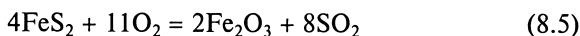
В реальном производстве к этим химическим процессам добавляются процессы подготовки сырья, очистки печного газа, а также механические и физико-химические операции. В общем случае последовательность стадий производства серной кислоты может быть выражена так:



Конкретная технологическая схема производства зависит от вида сырья, особенностей каталитического окисления оксида серы (IV), наличия или отсутствия стадии абсорбции оксида серы (VI).

Производство серной кислоты из железного колчедана. Химическая схема получения серной кислоты из железного колчедана включает три последовательные стадии:

1) окисление дисульфида железа пиритного концентрата кислородом воздуха:



2) каталитическое окисление оксида серы (IV) избытком кислорода печного газа:



3) абсорбция оксида серы (VI) с образованием серной кислоты:

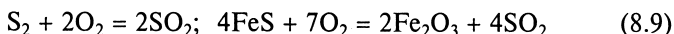


По технологическому оформлению производство серной кислоты из железного колчедана является наиболее сложным и состоит из нескольких последовательно проводимых стадий.

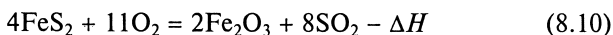
Окислительный обжиг железного колчедана в потоке воздуха представляет собой необратимый некаталитический гетерогенный процесс, протекающий с выделением теплоты через стадии термической диссоциации дисульфида железа:



и окисления продуктов диссоциации:



что описывается общим уравнением:



где $\Delta H = 3400$ кДж.

Скорость процесса окислительного обжига выражается общим для гетерогенных процессов уравнением

$$W = \frac{dm}{d\tau} = K_M S \Delta C, \quad (8.11)$$

где K_M — коэффициент массопередачи; S — площадь поверхности контакта фаз; ΔC — движущая сила процесса.

Таким образом, скорость процесса обжига зависит от температуры (через K_M), дисперсности обжигаемого колчедана (через S), концентрации дисульфида железа в колчедане и концентрации кислорода в воздухе (через ΔC).

Увеличение движущей силы процесса обжига достигается флотацией колчедана, повышающей содержание дисульфида железа в сырье, обогащением воздуха кислородом и применением избытка воздуха при обжиге до 30 % сверх стехиометрического количества. На практике обжиг ведут при температуре не выше 1000 °С, так как за этим пределом начинается спекание частиц обжигаемого сырья, что приводит к уменьшению их поверхности и затрудняет омывание частиц потоком воздуха.

В качестве реакторов для обжига колчедана могут применяться печи различной конструкции: механические, полевидного обжига, кипящего слоя. Печи кипящего слоя отличаются высокой интенсивностью [до 10000 кг/(м²·сут)], обеспечивают более полное выгорание дисульфида железа (массовая доля серы в огарке не превышает 0,5 %), позволяют осуществлять контроль температуры, облегчают процесс утилизации теплоты реакции обжига. К недостаткам печей кипящего слоя следует отнести повышенное содержание пыли в газе обжига, что затрудняет его очистку. В настоящее время эти печи полностью вытеснили печи других типов в производстве серной кислоты из колчедана.

Продукты окислительного обжига колчедана — обжиговый (печной) газ и огарок, состоящий из оксида железа (III), пустой породы и остатка невыгоревшего дисульфида железа.

Состав обжигового газа зависит от природы сырья, состава и избытка воздуха при его обжиге. В него входят оксид серы (IV), кислород, азот и незначительное количество оксида серы (VI), образовавшегося в результате каталитического действия оксида железа (III).

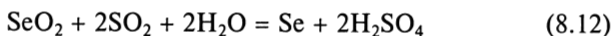
На практике при обжиге колчедана печной газ содержит от 13 до 14 % оксида серы (IV), 2 % кислорода и около 0,1 % оксида серы (VI). Так как в печном газе должен быть избыток кислорода для последующего окисления оксида серы (IV), его состав корректируют, разбавляя воздухом до содержания оксида серы (IV) от 7 до 9 % и кислорода от 9 до 11 %.

При очистке обжигового (печного) газа из него удаляют пыль, серноокислотный туман и вещества, являющиеся каталитическими ядами или представляющие собой ценность как побочные продукты. В обжиговом газе содержится до 300 г/м³ пыли, кото-

рая на стадии контактирования засоряет аппаратуру и снижает активность катализатора, а также туман серной кислоты. Кроме того, при обжиге колчедана одновременно с окислением дисульфида железа окисляются содержащиеся в колчедане сульфиды других металлов. При этом мышьяк и селен образуют газообразные оксиды As_2O_3 и SeO_2 , которые переходят в обжиговый газ и становятся каталитическими ядами для ванадиевых контактных масс. Пыль и сернокислотный туман удаляют из обжигового газа при общей чистке газа, которая включает в себя механическую (грубую) и электрическую (тонкую) очистки. Механическую очистку газа осуществляют пропусканием газа через центробежные пылеуловители (циклоны) и волокнистые фильтры, снижающие содержание пыли в газе до $10 \dots 20 \text{ г/м}^3$. Электрическая очистка газа в электрофильтрах снижает содержание пыли и тумана в газе до $0,05 \dots 0,1 \text{ г/м}^3$.

После общей очистки обжиговый газ, полученный из колчедана, обязательно подвергается специальной очистке для удаления остатков пыли и тумана и главным образом соединений мышьяка и селена, которые при этом утилизируют. В специальную очистку газа входят операции охлаждения его до температуры ниже температуры плавления оксида мышьяка (315°C) и селена (340°C) в башнях, орошаемых последовательно 50- и 20%-ной серной кислотой, удаления сернокислотного тумана в мокрых электрофильтрах и завершающей осушки газа в скрубберах, орошаемых 95%-ной серной кислотой. Из системы специальной очистки обжиговый газ выходит температурой от 140 до 50°C .

Оксид селена (IV), извлекаемый из обжигового газа, восстанавливается растворенным в серной кислоте оксидом серы (IV) до металлического селена, который осаждается в отстойниках:



Новым прогрессивным методом очистки обжигового газа является адсорбция содержащихся в нем примесей твердыми поглотителями, например силикагелем или цеолитами. При подобной сухой очистке обжиговый газ не охлаждается и поступает на контактирование при температуре около 400°C , вследствие чего не требует последующего дополнительного подогрева.

Реакция окисления оксида серы (IV) до оксида серы (VI), лежащая в основе процесса контактирования обжигового газа, представляет собой гетерогенно-каталитическую, обратимую, экзотермическую реакцию и описывается уравнением

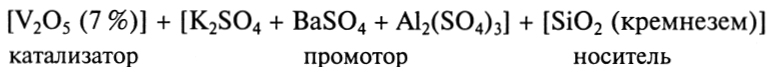


Тепловой эффект реакции зависит от температуры и равен 96 кДж при температуре 25°C и около 93 кДж при температуре контактирования. Система $\text{SO}_2 - \text{O}_2 - \text{SO}_3$ характеризуется рав-

новесием и скоростью окисления оксида серы (IV), от которых зависит суммарный результат процесса.

В производстве серной кислоты в качестве катализатора применяют контактные массы на основе оксида ванадия (V) марок БАВ и СВД, названные так по начальным буквам элементов, входящих в их состав.

БАВ (барий, алюминий, ванадий) состава

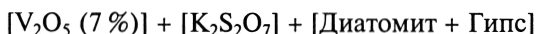


катализатор

промотор

носитель

СВД (сульфо-ванадато-диатомовый) состава

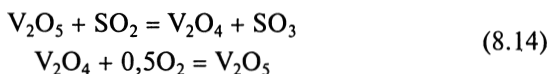


катализатор

промотор

носитель

Предполагается, что процесс окисления оксида серы (IV) на этих катализаторах идет через стадию диффузии реагентов к поверхности катализатора, на которой образован комплекс оксида ванадия (V) с активатором, сорбции реагентов на катализаторе с последующей десорбцией продукта реакции [оксида серы (VI)]:



Температура зажигания контактных ванадиевых масс 380...420 °С и зависит от состава контактируемого газа, повышаясь по мере уменьшения содержания в нем кислорода. Контактные массы для реакторов с неподвижным слоем катализатора формируются в виде гранул, таблеток или колец средним диаметром около 5 мм, а для реакторов кипящего слоя — в виде шариков диаметром около 1 мм.

Реакторы, или контактные аппараты, для каталитического окисления оксида серы (IV) по своей конструкции делятся на аппараты с неподвижным слоем катализатора (полочные или фильтрующие), в которых контактная масса расположена в 4...5 слоях, и аппараты кипящего слоя. Отвод теплоты после прохождения газом каждого слоя катализатора осуществляется введением в аппарат холодного газа или воздуха или с помощью встроенных в аппарат либо вынесенных отдельно теплообменников.

Совокупность контактного аппарата, теплообменников и газопроводов представляет собой контактный узел. На рис. 8.2 показаны контактный узел, состоящий из контактного аппарата фильтрующего типа и выносных теплообменников, и контактный аппарат кипящего слоя.

К достоинствам контактных аппаратов кипящего слоя относятся:

высокий коэффициент теплоотдачи от катализатора в состоянии кипящего слоя к поверхности теплообменника (в 10 раз боль-

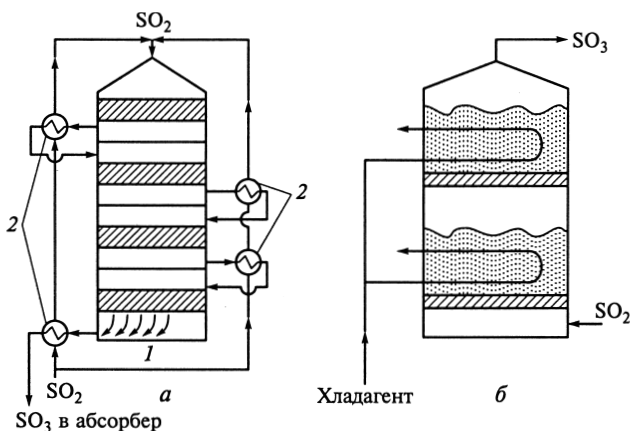
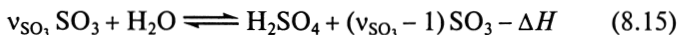


Рис. 8.2. Контактный узел (а) и контактный аппарат кипящего слоя (б):
1 — контактный аппарат; 2 — теплообменник

ше, чем от газа), что позволяет без перегрева вести контактирование печного газа с высоким содержанием оксида серы (IV) и снизить температуру зажигания катализатора;

нечувствительность к пыли, вносимой вместе с печным газом.

Последней стадией в производстве серной кислоты контактным способом являются *абсорбция оксида серы (VI)* из контактного газа и превращение его в серную кислоту или олеум. Абсорбция оксида серы (VI) представляет собой обратимую экзотермическую реакцию и описывается уравнением



Тепловой эффект реакции зависит от значения v_{SO_3} и для $v_{\text{SO}_3} = 1$ (образование моногидрата серной кислоты) равен 92 кДж. Поэтому для обеспечения максимального поглощения оксида серы (VI) процесс ведут при охлаждении газа и абсорбента до температуры 80 °С и используют аппараты с большим абсорбционным объемом, обеспечивающие интенсивный отвод теплоты. С этой же целью процесс абсорбции проводят в две стадии, используя на первой в качестве сорбента 20%-ный олеум, а на второй — 98,3%-ную кислоту (техническое название «моногидрат»).

Такая схема абсорбции позволяет получать кроме контактной серной кислоты с массовой долей 92...93% олеум различной концентрации.

В настоящее время в производстве серной кислоты и олеума контактным способом наиболее распространенной является *технологическая схема с использованием принципа двойного контактирования ДК—ДА* (двойное контактирование — двойная абсорбция).

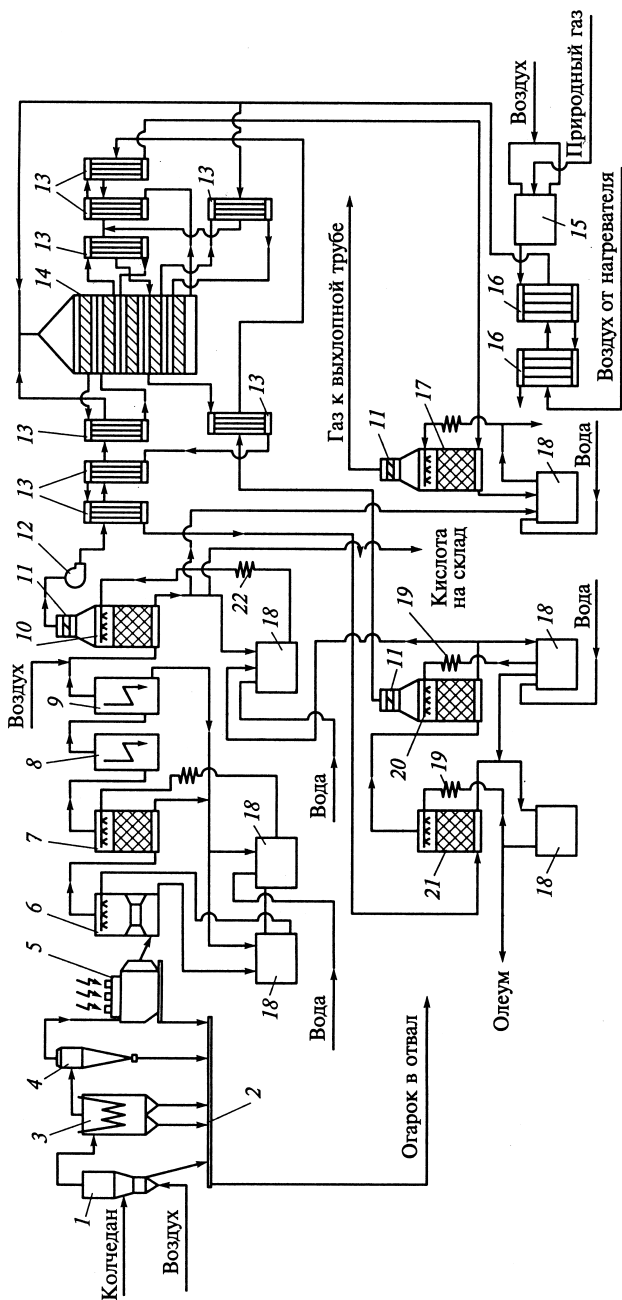


Рис. 8.3. Технологическая схема производства серной кислоты из колчедана по способу ДК — ДА:

1 — печь; 2 — система гидроудаления огарка; 3 — котел-утилизатор; 4 — циклон с пересыпным устройством; 5 — сухой электрофильтр; 6 — полая промывная башня; 7 — насадочная промывная башня; 8, 9 — мокрые электрофильтры; 10 — сушильная башня; 11 — фильтр-брызгоуловитель; 12 — турбогазодувка; 13 — теплообменники контактного узла; 14 — контактный аппарат; 15 — пусковой подогреватель; 16 — теплообменник; 17 — второй моногидратный абсорбер; 18 — сборник кислоты; 19 — холодильник; 20 — первый моногидратный абсорбер; 21 — олеумный абсорбер; 22 — холодильник воздушного охлаждения кислоты

Колчедан через дозатор подают в печь 1 кипящего слоя (рис. 8.3). Полученный запыленный обжиговый газ, содержащий 13 % SO_2 и имеющий на выходе из печи температуру около 700°C , подают сначала в котел-утилизатор 3, а затем на стадию сухой очистки от огарковой пыли (в циклоны 4 и в сухой электрофильтр 5). В котле-утилизаторе 3 происходит охлаждение газа с одновременным получением энергетического водяного пара (давление 4 МПа и температура 450°C), который может быть использован как в самой установке для компенсации затрат энергии на работу компрессоров и насосов, так и в других цехах завода.

В очистном отделении, состоящем из двух промывных башен 6 и 7, двух пар мокрых электрофильтров 8 и 9 и сушильной башни 10, происходит очистка газа от соединений мышьяка, селена, фтора и его осушка.

Первая полая промывная башня 6 работает в испарительном режиме: циркулирующая кислота охлаждает газ, при этом теплота затрачивается на испарение воды из кислоты, поступающей на орошение. Концентрацию орошающей кислоты в первой башне, равную 40...50%-ной H_2SO_4 , поддерживают постоянной путем разбавления 10...15%-ной кислотой из второй промывной башни 7. Кислота из второй башни поступает в сборник 18 и после охлаждения возвращается на орошение.

После второй промывной башни газ проходит последовательно две пары мокрых электрофильтров 8 и 9, затем насадочную сушильную башню 10, орошаемую 93...94%-ной серной кислотой при температуре $28...30^\circ\text{C}$. Кислота циркулирует между сушильной башней 10 и сборником 18; часть кислоты отводится как готовая продукция на склад. Для поддержания постоянной концентрации H_2SO_4 в сборник кислоты 18 вводят 98...99%-ную кислоту из моногидратных абсорберов 17 и 20. Для поддержания постоянной температуры на стадии осушки циркулирующую кислоту охлаждают в холодильнике воздушного охлаждения 22. Перед сушильной башней обжиговый газ разбавляют воздухом для снижения в нем концентрации SO_2 до 9 % и увеличения избытка кислорода в соответствии с оптимальными условиями окисления диоксида серы.

После сушильной башни обжиговый газ проходит через фильтр-брызгоуловитель 11 и поступает в турбогазоводку 12. В теплообменниках 13 газ нагревается за счет теплоты продуктов реакции до температуры зажигания катализатора ($420...440^\circ\text{C}$) и поступает на первый слой контактного аппарата, где происходит окисление 74 % SO_2 с одновременным повышением температуры до 600°C . После охлаждения до 465°C газ поступает на второй слой контактного аппарата, где степень превращения достигает 86 %, а температура газа возрастает до 514°C . После охлаждения до температуры 450°C газ поступает на третий слой контактного аппарата, где

степень превращения SO_2 увеличивается до 94...94,5 %, а температура повышается до 470 °С.

Затем в соответствии с требованиями метода ДК—ДА реакционный газ охлаждают в теплообменниках 13 до 100 °С и направляют на абсорбцию первой ступени: сначала в олеумный абсорбер 21, затем в моногидратный абсорбер 20. После моногидратного абсорбера и фильтра-брызгоуловителя газ вновь нагревают до температуры 430 °С и подают на четвертый слой катализатора. Концентрация SO_2 в газе составляет теперь 0,75...0,85 %. В четвертом слое происходит окисление остаточного SO_2 с конверсией ≈ 80 %, сопровождающееся повышением температуры до 449 °С. Реакционную смесь вновь охлаждают до температуры 409 °С и направляют на последний (пятый) слой контактного аппарата. Общая степень превращения после пяти стадий контактирования составляет 99,9 %.

Газовую смесь после охлаждения направляют в моногидратный абсорбер второй ступени абсорбции 17. Непоглощенный газ, состоящий в основном из воздуха, пропускают через фильтр 11 для выделения брызг и тумана и выбрасывают в атмосферу через выхлопную трубу.

Производительность установки составляет до 1500 т/сут по моногидрату.

Расход на 1 т моногидрата: колчедана 0,82 т, воды 50 м³, электроэнергии 82 кВт·ч.

Производство серной кислоты из серы. Технологический процесс производства серной кислоты из элементарной серы контактным способом отличается от описанного выше процесса производства из колчедана рядом особенностей:

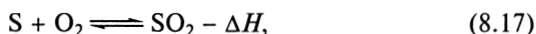
- особая конструкция печей для получения печного газа;
- повышенное содержание оксида серы (IV) в печном газе;
- отсутствие стадии предварительной очистки печного газа.

Последующие операции контактирования оксида серы (IV) и абсорбции оксида серы (VI) по физико-химическим основам и аппаратурному оформлению не отличаются от таковых для процесса на основе колчедана и оформляются обычно по схеме ДК—ДА. Термостатирование газа в контактном аппарате при этом способе осуществляется обычно вводом холодного воздуха между слоями катализатора.

Сжигание (горение) серы представляет собой гомогенную экзотермическую реакцию, которой предшествуют переход твердой серы в жидкое состояние и ее последующее испарение:



Таким образом, процесс горения протекает в газовой фазе в потоке предварительно высушенного воздуха и описывается уравнением



где $\Delta H = 297,3$ кДж в расчете на твердое агрегатное состояние серы.

Для сжигания серы используют печи форсуночного и циклонного типов. В форсуночных печах расплавленная сера распыляется в камере сгорания сжатым воздухом через форсунки, которые не могут обеспечить достаточно полного перемешивания паров серы с воздухом и необходимой скорости горения. В циклонных печах, работающих по принципу центробежных пылеуловителей (циклонов), достигается значительно лучшее смешивание компонентов и обеспечивается более высокая интенсивность горения серы, чем в форсуночных печах.

Печной газ при сжигании серы отличается более высоким содержанием оксида серы (IV) и не содержит большого количества пыли. При сжигании самородной серы в нем также полностью отсутствуют соединения мышьяка и селена, являющиеся каталитическими ядами.

Технологическая схема производства серной кислоты из серы не включает в себя отделения очистки газа, так как в печном газе при сжигании серы отсутствуют пыль и каталитические яды. Эта схема отличается простотой и получила название «короткой схемы» (рис. 8.4).

Существующие установки по производству серной кислоты из серы, снабженные печами циклонного типа, имеют производительность 100 т серы и более в сутки. Разрабатываются новые конструкции производительностью до 500 т/сут.

Расход на 1 т моногидрата: серы 0,34 т, воды 70 м³, электроэнергии 85 кВт·ч.

Производство серной кислоты из сероводорода. Способ получения серной кислоты из сероводорода, так называемый мокрый катализ (разработчики И.А.Ададулов, Д.Гернст, 1931 г.),

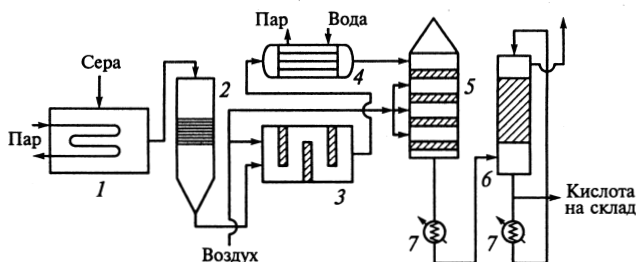


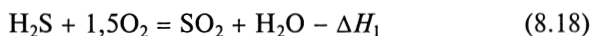
Рис. 8.4. Производство серной кислоты из серы:

1 — плавильная камера для серы; 2 — фильтр жидкой серы; 3 — печь для сжигания серы; 4 — котел-утилизатор; 5 — контактный аппарат; 6 — система абсорбции оксида серы (VI); 7 — холодильники серной кислоты

состоит в том, что смесь оксида серы (IV) и паров воды, полученная сжиганием сероводорода в потоке воздуха, подается в контактный аппарат без разделения, где оксид серы (IV) окисляется при твердом ванадиевом катализаторе до оксида серы (VI). Затем газовая смесь охлаждается в конденсаторе, где пары образующейся серной кислоты превращаются в жидкий продукт.

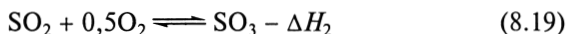
Таким образом, в отличие от способов производства серной кислоты из колчедана и серы в процессе мокрого катализа отсутствует специальная стадия абсорбции оксида серы (VI) и весь процесс включает только три последовательных стадии:

1) сжигание сероводорода с образованием смеси оксида серы (IV) и паров воды эквимолекулярного состава (1 : 1):



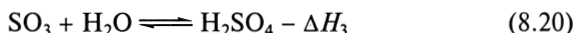
где $\Delta H_1 = 519$ кДж

2) окисление оксида серы (IV) до оксида серы (VI) с сохранением эквимолекулярности состава смеси оксида серы (VI) и паров воды (1 : 1):



где $\Delta H_2 = 96$ кДж

3) конденсация паров и образование серной кислоты:



где $\Delta H_3 = 92$ кДж.

Таким образом, процесс мокрого катализа описывается суммарным уравнением



где $\Delta H = 707$ кДж.

В качестве сырья при производстве серной кислоты по методу мокрого катализа используют высококонцентрированный сероводородный газ (объемная доля сероводорода до 90 %), являющийся отходом некоторых производств.

Так как газ при выделении подвергается промывке, то не нуждается в особой стадии очистки, а продукты его сжигания не содержат вредных примесей и также не требуют очистки. Это наряду с отсутствием в технологической схеме стадии абсорбции существенно упрощает процесс производства.

Технологическая схема производства серной кислоты из сероводорода включает в себя следующие операции:

сжигание сероводородного газа при большом избытке воздуха для исключения перегрева вследствие выделения большого количества теплоты;

охлаждение газопаровой смеси от 1000 до 400 °С в котле-утилизаторе;

Таблица 8.2

Товарные сорта серной кислоты и олеума

| Сорт продукта | Содержание H_2SO_4 , % | Содержание свободного SO_3 , % | Температура кристаллизации, °C |
|------------------------|--------------------------|----------------------------------|--------------------------------|
| Башенная кислота | 75 | 0 | -29,5 |
| Контактная кислота | 92,5 | 0 | -22 |
| Олеум | 104,5 | 20 | + 2 |
| Высокопроцентный олеум | 114,6 | 65 | -0,35 |

разбавление газопаровой смеси воздухом до оптимального для контактирования состава;

контактирование в контактных аппаратах, термостатируемых введением воздуха между слоями катализатора;

охлаждение конвертированного газа в башнях, орошаемых серной кислотой, с образованием продукционной серной кислоты и сернокислотного тумана, улавливаемого в электрофилтрах.

Теоретически, при абсолютно сухих сероводородном газе и воздухе, должна образоваться 100%-ная серная кислота. На практике вследствие присутствия в воздухе паров воды концентрация получаемой кислоты не превышает 96 %, при пересчете на сероводород — 97 %. Производительность существующих установок, работающих по способу мокрого катализа, достигает 300 т/сут по моногидрату серной кислоты.

Товарные сорта серной кислоты. Современная промышленность выпускает несколько сортов серной кислоты и олеума, различающихся концентрацией и чистотой (табл. 8.2).

Чтобы уменьшить возможность кристаллизации продуктов при перевозке и хранении, а также в самом производстве, установлены государственные стандарты (ГОСТ 2184—77) на товарные сорта серной кислоты и олеума. По концентрации веществ определяют те сорта серной кислоты и олеума, которые отвечают эвтектическим составам с наиболее низкими температурами кристаллизации.

Определение технико-экономических показателей сернокислотного производства ведется обычно с учетом выпуска продукции в виде 100%-ной серной кислоты (моногидрата). Для пересчета массы олеума на массу моногидрата используется формула

$$M_m = M_{ол} (1 + 0,225\mu_{SO_3}), \quad (8.22)$$

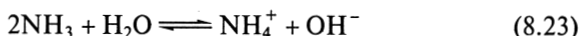
где M_m — масса моногидрата; $M_{ол}$ — масса олеума; μ_{SO_3} — массовая доля свободного оксида серы (VI) в олеуме.

8.2. Производство аммиака

Аммиак является важнейшим и практически единственным соединением азота, производимым в промышленных масштабах из азота атмосферы. Таким образом, его следует рассматривать как полупродукт для получения всех остальных соединений азота.

Аммиак NH_3 — бесцветный газ с резким запахом, температурой кипения $-33,35^\circ\text{C}$ и температурой плавления $-77,75^\circ\text{C}$. Аномально высокие температуры кипения и плавления аммиака объясняются ассоциацией его молекул вследствие их высокой полярности и образования водородных связей. Критическая температура аммиака равна $132,4^\circ\text{C}$. Аммиак хорошо растворим в воде (750 л в 1 л), ограниченно растворим в органических растворителях.

В водных растворах аммиака содержится его гидраты состава $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $2\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, образующие эвтектики, а также незначительное число ионизированных молекул в результате реакции



Константа равновесия этой реакции равна $1,75 \cdot 10^{-5}$, что соответствует степени диссоциации 0,004. Жидкий аммиак растворяет щелочные и щелочноземельные металлы, фосфор, серу, йод и многие неорганические и органические соединения. При температуре выше 1300°C аммиак диссоциирует на азот и водород:



Сухой аммиак образует с воздухом взрывоопасные смеси, пределы взрываемости которых зависят от температуры и при 18°C ограничены интервалом содержания аммиака в газовой смеси от 0,155 до 0,27 объемных долей (об. долей). Эта особенность системы аммиак—воздух учитывается при производстве азотной кислоты окислением аммиака, в котором сырьем является аммиачно-воздушная смесь.

Аммиак — ключевой продукт для получения многочисленных азотсодержащих веществ, применяемых в промышленности, сельском хозяйстве и быту (рис. 8.5). На основе аммиака в настоящее время производятся практически все соединения азота, используемые в качестве целевых продуктов и полупродуктов неорганической и органической технологии.

Сырьевая база для производства аммиака. Сырьем в производстве аммиака является азотно-водородная смесь (АВС) стехиометрического состава $\text{N}_2 : \text{H}_2 = 1 : 3$. Так как ресурсы атмосферного азота практически неисчерпаемы, сырьевая база аммиачного производства определяется вторым компонентом смеси — водородом, который может быть получен разделением обратного коксового газа, газификацией твердого топлива, конверсией природного газа.

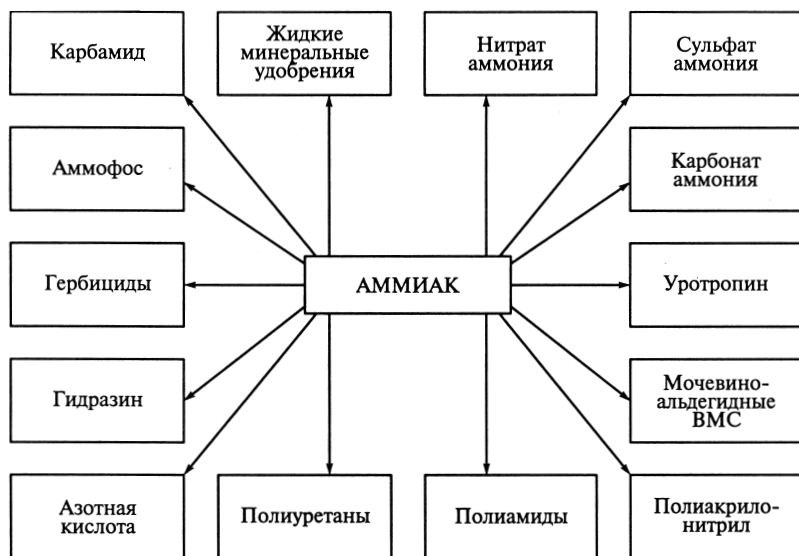


Рис. 8.5. Области применения аммиака

Структура сырьевой базы производства аммиака менялась, и сейчас свыше 90 % аммиака вырабатывается на основе природного газа. В табл. 8.3 приведена динамика изменения структуры основных видов сырья аммиачного производства.

АВС независимо от метода ее получения содержит примеси веществ, некоторые из которых являются каталитическими ядами, вызывающими как обратимое (кислород, оксиды углерода, пары воды), так и необратимое (различные соединения серы и фосфора) «отравление» катализатора. Для удаления этих веществ АВС подвергают предварительной очистке, методы и глубина которой зависят от их природы и содержания, т. е. от способа производства

Таблица 8.3

Изменение сырьевой базы производства аммиака

| Вид сырья | Доля сырья, %, в разные годы | | | Энергоемкость, т условного топлива |
|-----------------|------------------------------|------|------|------------------------------------|
| | 1960 | 1970 | 1980 | |
| Твердое топливо | 32 | 10,4 | 1,5 | 3,73 |
| Коксовый газ | 32,1 | 14,2 | 5,3 | 2,07 |
| Природный газ | 16,3 | 72,3 | 92,2 | 1,5 |
| Прочее | 19,6 | 3,1 | 3 | — |

АВС. Обычно АВС, получаемая конверсией природного газа, содержит оксид углерода (IV), метан, аргон, следы кислорода, оксид углерода (II).

Для очистки АВС в промышленности используют абсорбцию жидкими поглотителями (мокрый метод) и твердыми поглотителями (сухой метод). При этом очистка может производиться на различных стадиях производства:

исходного газа перед подачей его на конверсию;

конвертированного газа для удаления из него оксида углерода (IV);

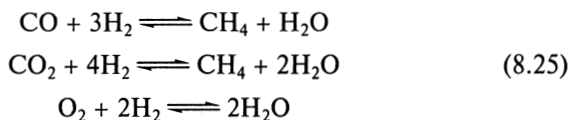
АВС непосредственно перед синтезом аммиака (тонкая очистка АВС).

Тонкая очистка АВС достигается хемосорбцией примесей жидкими реагентами и окончательно каталитическим гидрированием их или промыванием АВС жидким азотом.

Для удаления оксида углерода (IV) и сероводорода АВС промывают в башнях с насадкой щелочными реагентами, образующими с ними термически нестойкие соли: водным раствором этаноламина или горячим, активированным добавкой диэтанолamina раствором карбоната калия.

Более эффективным методом очистки АВС от оксида углерода (II) является применяемая в современных установках промывка АВС жидким азотом при температуре -190°C , в процессе которой из нее удаляются помимо оксида углерода (II) метан и аргон.

Окончательная очистка АВС достигается каталитическим гидрированием примесей, получившим название метанирования, или предкатализа. Этот процесс проводится в специальных установках метанирования при температуре $250\text{--}300^{\circ}\text{C}$ и давлении около 30 МПа на никель-алюминиевом катализаторе ($\text{Ni} + \text{Al}_2\text{O}_3$). При этом протекают экзотермические реакции восстановления кислородсодержащих примесей до метана, который не является ядом для железного катализатора, а вода конденсируется при охлаждении очищенного газа и удаляется из него:



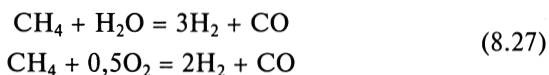
Процесс метанирования прост, легко управляем, а выделяющаяся в результате протекающих экзотермических реакций гидрирования теплота используется в общей энерготехнологической схеме производства аммиака.

Очищенная АВС, поступающая на синтез, содержит до 0,0025 об. долей аргона, 0,0075 об. долей метана и не более 0,00004 об. долей оксида углерода (II), являющегося наиболее сильным каталитическим ядом.

Общая схема производства аммиака. Основная стадия процесса синтеза аммиака из АВС описывается уравнением



Однако так как преобладающим методом получения АВС является конверсия метана воздухом и водяным паром превращения:



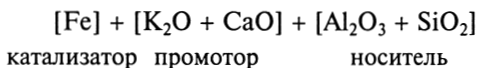
то химическая схема производства аммиака включает реакцию превращения оксида углерода (II) в оксид углерода (IV):



После удаления оксида углерода (IV) из газовой смеси и коррекции ее состава получают АВС с содержанием азота и водорода в соотношении 1 : 3.

Таким образом, современное производство аммиака состоит из двух стадий (приготовление АВС и превращение ее в аммиак) и представляет собой единую энерготехнологическую схему, в которой сочетаются операции получения АВС, ее очистки и синтеза аммиака и эффективно используются тепловые эффекты всех стадий процесса, что позволяет в несколько раз снизить затраты электроэнергии.

Реакция синтеза аммиака катализируется металлами, имеющими не полностью застроенные *d*- и *f*-электронные уровни. К ним относятся железо, родий, вольфрам, рений, осмий, платина, уран и некоторые другие. В промышленности используются контактные массы на основе железа, например катализатор ГИАП следующего состава:



Этот катализатор дешев, достаточно активен при температуре 450... 500 °С, менее остальных катализаторов чувствителен к каталитическим ядам. Промоторы в составе контактной массы способствуют созданию высокоразвитой поверхности, препятствуют рекристаллизации катализатора и повышают его активность.

Технологическое оформление производства аммиака. Определяющим параметром в производстве аммиака из АВС смеси является давление синтеза. В зависимости от давления все системы производства синтетического аммиака делятся на системы:

- низкого давления (10... 16 МПа),
- среднего давления (20... 50 МПа),
- высокого давления (80... 100 МПа).

Методом математического моделирования с использованием в качестве критерия оптимизации экономических затрат на произ-

водство единицы продукции было найдено, что экономически наиболее выгодным является проведение процесса при среднем давлении. На стадиях компрессии газа, синтеза аммиака и конденсации его из АВС капитальные, энергетические и материальные затраты с повышением давления снижаются до определенного предела. Оптимальным является давление около 32 МПа. Дальнейшее повышение давления не приводит к существенному снижению затрат, но усложняет технологическую схему производства.

В системах среднего давления обеспечиваются достаточно высокая скорость процесса, простота выделения аммиака из газовой смеси, возможность одновременного получения жидкого и газообразного продуктов. Вследствие этого в мировой и отечественной практике наиболее распространены установки среднего давления.

На рис. 8.6 приведена принципиальная технологическая схема синтеза аммиака в агрегате мощностью 1360 т/сут на отечественном оборудовании при температуре контактирования 450...550 °С, давлении 32 МПа, скорости газовой смеси $4 \cdot 10^4$ норм. м³/(м³·ч) и стехиометрическом составе АВС.

Свежую АВС после очистки метанированием сжимают в центробежном компрессоре до давления 32 МПа и после охлаждения в воздушном холодильнике (на схеме не показан) подают в нижнюю часть конденсационной колонны 8 для очистки от остаточных примесей СО₂, Н₂О и следов масла. Свежий газ барботируют через слой сконденсировавшегося жидкого аммиака (при этом он освобождается от водяных паров и следов СО₂ и масла, насыщается аммиаком до концентрации 3...5 %) и смешивают с циркуляционным газом. Полученную смесь направляют во встроенный теплообменник конденсационной колонны и затем в выносной теплообменник 4, где происходит нагревание до температуры 185...195 °С за счет теплоты газа, выходящего из колонны синтеза. Затем циркуляционный газ поступает в колонну синтеза 2.

В колонне синтеза газ проходит снизу вверх по кольцевой щели между корпусом колонны и кожухом насадки и поступает во внутренний теплообменник, размещенный в горловине корпуса колонны синтеза. В теплообменнике циркуляционный газ нагревается до температуры начала реакции (400...440 °С) за счет теплоты конвертированного газа и затем последовательно проходит четыре слоя катализатора, в результате чего концентрация аммиака в газе повышается до 15 %. Пройдя через центральную трубу, при температуре 500...515 °С азот-водород-аммиачная смесь направляется во внутренний теплообменник, где охлаждается до температуры 330 °С. Далее газовую смесь охлаждают до 215 °С в подогревателе питательной воды 3, до 65 °С с помощью холодного газа, циркулирующего в теплообменнике 4, до 40 °С в аппаратах воздушного охлаждения 7, при этом часть аммиака конденсируется. Жидкий аммиак NH₃ (ж), сконденсировавшийся при охлажде-

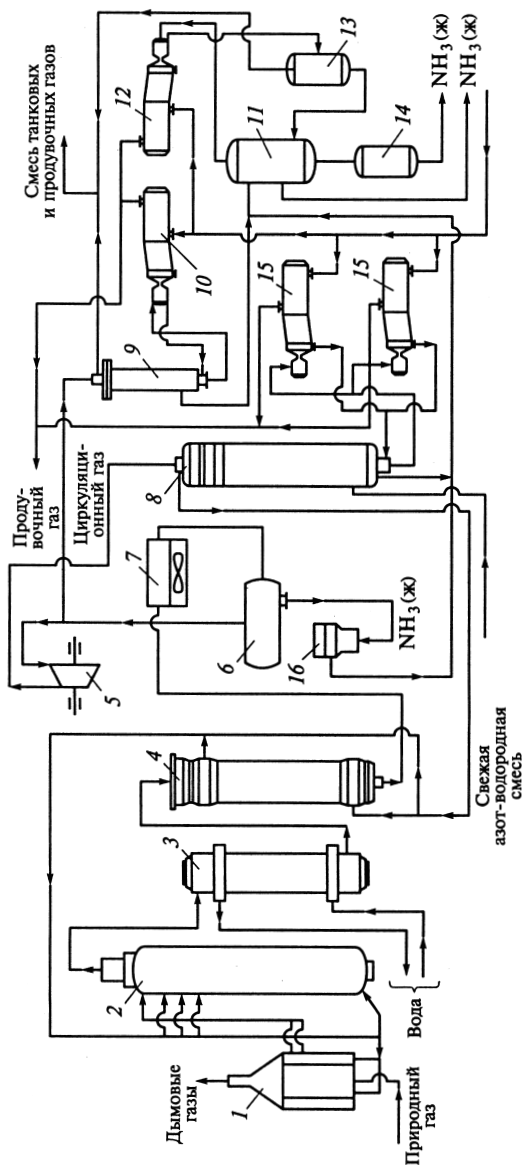


Рис. 8.6. Технологическая схема синтеза аммиака в агрегате мощностью 1360 т/сут:

1 — испаритель жидкого аммиака на линии танковочных газов; 2 — колонна синтеза аммиака; 3 — подогреватель воды; 4 — выносной теплообменник; 5 — компрессор; 6 — сепаратор жидкого аммиака; 7 — блок аппаратов воздушного охлаждения; 8 — конденсационная колонна; 9 — конденсационная колонна продувочных газов; 10 — испаритель жидкого аммиака на линии продувочных газов; 11 — сборник жидкого аммиака; 12 — испаритель жидкого аммиака на линии танковочных газов; 13 — сепаратор; 14 — магнитный фильтр; 15 — промежуточная дренажная емкость; 16 — магнитный фильтр жидкого аммиака.

нии, отделяют в сепараторе 6, а газообразную смесь, содержащую 10...12 % NH_3 , направляют в компрессор 5, где АВС сжимают до давления 32 МПа.

Циркуляционный газ при температуре 50 °С подают в систему вторичной конденсации, включающую в себя конденсационную колонну 8 и испарители жидкого аммиака 15. Газ последовательно охлаждают в колонне до температуры 18 °С и в испарителях вследствие кипения аммиака до -5 °С. Далее смесь охлажденного циркуляционного газа и сконденсировавшегося аммиака направляют в сепарационную часть конденсационной колонны, где происходит отделение жидкого аммиака от газа и смешивание свежей АВС с циркуляционным газом. Затем газовая смесь проходит брызгоотделитель с фарфоровыми кольцами Рашига, где отделяется от капель жидкого аммиака, поднимается по трубкам встроенного теплообменника и направляется в выносной теплообменник 4, а затем в колонну синтеза 2.

Жидкий аммиак из первичного сепаратора проходит магнитный фильтр 16, где из него выделяют катализаторную пыль и смешивают с жидким аммиаком из конденсационной колонны 8. Затем его дросселируют до давления 4 МПа и отводят в сборник жидкого аммиака 11. В результате такого дросселирования жидкого аммиака происходит выделение растворенных в нем газов H_2 , N_2 , O_2 , CH_4 . Эти газы, называемые танковыми, содержат 16...18 % NH_3 . Поэтому танковые газы направляют в испаритель 12 для утилизации аммиака путем его конденсации при температуре -25 °С. Из испарителя танковые газы и сконденсировавшийся аммиак поступают в сепаратор 13 для отделения жидкого аммиака, направляемого в сборник жидкого аммиака 11.

Для поддержания в циркуляционном газе постоянного содержания инертных газов, не превышающего 10 %, производится продувка газа после первичной конденсации аммиака (после сепаратора 6). Продувочные газы содержат 8...9 % NH_3 , который выделяют при температуре от -25 до -30 °С в конденсационной колонне 9 и испарителе 10 продувочных газов. Смесь танковых и продувочных газов после выделения аммиака используют как топливный газ.

Товарные сорта аммиака. В промышленности выпускаются два сорта (первый и второй) жидкого аммиака и его водный раствор (аммиачная вода). Согласно ГОСТ 6221—75 аммиак первого сорта должен содержать не менее 99,9 % и второго сорта — не менее 99,6 % NH_3 . Аммиак первого сорта применяется в качестве хлад-агента в холодильных машинах и минерального удобрения, второго сорта используется в производстве азотной кислоты.

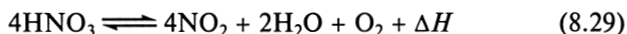
Аммиачная вода (ГОСТ 9—77) выпускается с содержанием аммиака не менее 25 % и получается поглощением газообразного аммиака водой, освобожденной от кислорода и солей кальция и магния.

8.3. Производство азотной кислоты

Азотная кислота является одной из важнейших минеральных кислот и по объему производства занимает второе место после серной кислоты. Она образует растворимые в воде соли (нитраты), оказывает нитрующее и окисляющее действие на органические соединения, в концентрированном виде пассивирует черные металлы. Все это обусловило широкое использование азотной кислоты в промышленности, сельском хозяйстве и оборонной технике.

Безводная азотная кислота (моногидрат HNO_3) представляет собой бесцветную жидкость с температурой кристаллизации $-41,6^\circ\text{C}$, температурой кипения $82,6^\circ\text{C}$ и плотностью 1513 кг/м^3 . Она смешивается с водой во всех отношениях, образуя при этом индивидуальные соединения — гидраты состава $\text{HNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{HNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Безводная азотная кислота малоустойчива термически и разлагается уже при хранении по уравнению



Азотная кислота корродирует и растворяет все металлы, кроме золота, платины, титана, тантала, родия и иридия, однако в концентрированном виде пассивирует железо и его сплавы.

Области применения азотной кислоты весьма разнообразны (рис. 8.7). Большая ее часть (75...80%) расходуется на производство азотных и комплексных минеральных удобрений и разнообразных нитратов, 10...15% идет на получение взрывчатых веществ и ракетного топлива, остальное количество потребляется произ-



Рис. 8.7. Области применения азотной кислоты

водством красителей, органическим синтезом и в цветной металлургии (травление металлов).

Сырьевая база производства азотной кислоты. В настоящее время в промышленных масштабах азотная кислота производится исключительно из аммиака. Поэтому структура сырья для производства азотной кислоты совпадает со структурой сырья для производства аммиака.

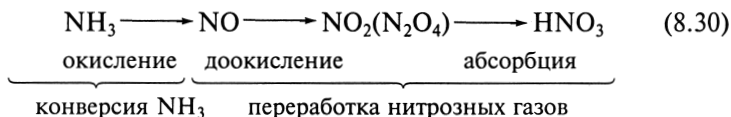
В настоящее время основную массу азотной кислоты производят из синтетического аммиака, получаемого на основе конверсии природного газа. Аммиак, поступающий из цеха синтеза, содержит катализаторную пыль и пары компрессорного масла, являющиеся каталитическими ядами на стадии окисления аммиака. Поэтому аммиак подвергается тщательной очистке фильтрованием через матерчатые и керамические (поролитовые) фильтры и промывкой жидким аммиаком. Аналогично очищают от механических и химических примесей воздух, который поступает в цех через заборную трубу, устанавливаемую, как правило, вдали от территории предприятия. Для очистки воздуха используются орошаемые водой скрубберы и матерчатые двухступенчатые фильтры.

Общий метод производства азотной кислоты. Существуют два метода производства азотной кислоты:

1) получение разбавленной кислоты с последующим концентрированием ее в случае необходимости;

2) непосредственное получение концентрированной кислоты.

Наиболее распространен первый метод, что связано с использованием в промышленности и сельском хозяйстве как концентрированной, так и разбавленной кислоты. Методы различаются физико-химическими закономерностями протекающих процессов и технологическими схемами. Однако в обоих случаях синтез азотной кислоты из аммиака описывается общей химической схемой:



Первая стадия процесса (конверсия аммиака) одинакова для получения как разбавленной, так и концентрированной кислоты, вторая стадия (переработка нитрозных газов) отличается рядом особенностей. Решающее значение для той или иной технологической схемы имеет выбор оптимального давления на каждой из стадий процесса. В производстве азотной кислоты повышение давления существенно интенсифицирует химические реакции на всех стадиях процесса, способствует эффективности теплообмена, позволяет использовать более совершенные массообменные устройства, уменьшает размеры аппаратуры и коммуникаций и в конечном счете позволяет снизить капитальные расходы.

В то же время повышение давления оказывает и негативное влияние на экономические показатели работы установки. К ним относятся ускорение побочных реакций на стадии окисления аммиака, снижение конверсии, потери катализатора вследствие его уноса потоком газа и необходимость частой его замены, что связано с остановкой производства.

Технико-экономический анализ показывает, что применение единого (повышенного) давления на всех стадиях производства целесообразно лишь в том случае, когда мощность установки составляет 600...800 т/сут. Установки большей мощности экономически выгодно создавать только с использованием разных давлений на стадиях конверсии аммиака и переработки нитрозных газов.

В отсутствие катализатора окисление аммиака идет преимущественно до элементарного азота. В современных установках используют платиновые катализаторы в виде пакета сеток из сплава платины с 7,5 % родия или двухступенчатые катализаторы в виде слоя таблетированной смеси оксидов железа (III) и хрома (III). Введение родия повышает механическую прочность и уменьшает потери платины вследствие ее уноса потоком газа. Поверхность подобных катализаторов достигает $1,5 \text{ м}^2/\text{м}^3$.

Платиновые катализаторы весьма чувствительны к каталитическим ядам, содержащимся в аммиаке и воздухе, образующим аммиачно-воздушную смесь. Фосфористый водород вызывает его необратимое, а ацетилен, сероводород и органические соединения серы обратимое отравление. Так как вследствие этого активность катализатора снижается, его периодически регенерируют промывкой соляной или азотной кислотой. В процессе работы поверхность катализатора разрушается, и его частицы уносятся с потоком газа. Эрозия катализатора тем больше, чем выше температура, давление и скорость газа, проходящего через катализатор. Для систем, работающих под высоким давлением, унос катализатора составляет 0,3...0,4 г на 1 т азотной кислоты.

В присутствии платиновых катализаторов селективность процесса окисления аммиака до оксида азота (II) составляет 0,95...0,98. Энергия активации этой реакции 33,494 кДж/моль.

Продолжительность контактирования зависит от природы катализатора и составляет для платиновых катализаторов 10^{-4} ... 10^{-5} с, для окисных катализаторов около 10^{-2} с. Увеличение продолжительности контактирования, т. е. снижение скорости образования аммиачно-воздушной смеси, приводит к развитию реакции окисления аммиака до элементарного азота.

Оптимальный режим процесса на этой стадии должен обеспечить селективность окисления аммиака, минимальные потери катализатора вследствие его уноса и автотермичность процесса. Этим требованиям удовлетворяют следующие условия:

температура 800 °С;
давление 0,1...1 МПа;
молярное соотношение $O_2:NH_3$ от 1:1,8 до 1:2,0;
продолжительность контактирования $(1...2)10^{-4}$ с.

Для соблюдения этих условий исходная аммиачно-воздушная смесь должна иметь следующий состав, об. долей:

аммиак — 0,1...0,115;
кислород — 0,18...0,19;
азот — 0,7...0,72.

При использовании аммиачно-воздушной смеси такого состава нитрозные газы, выходящие из контактного аппарата, содержат от 0,08 до 0,11 об. долей оксида азота (II).

Переработку нитрозных газов обычно ведут при температуре 10...50 °С. В этих условиях часть оксида азота (IV) переходит в тетраоксид N_2O_4 . Нитрозные газы, поступающие на абсорбцию, представляют собой сложную смесь различных оксидов азота (NO_2 , N_2O_4 , NO , N_2O), элементарного азота, кислорода и паров воды. Все оксиды азота, входящие в состав нитрозных газов, нерастворимы в воде, но, за исключением оксида азота (II), взаимодействуют с ней.

Состояние системы $NO_2—HNO_3—H_2O$ и, следовательно, концентрация получаемой азотной кислоты зависит от температуры, давления, парциального давления оксида азота (IV) в поглощаемой газовой смеси и концентрации образовавшейся кислоты. При понижении температуры и концентрации кислоты и повышении давления степень абсорбции оксида азота (IV) водной азотной кислотой возрастает, причем тем интенсивнее, чем выше его концентрация в нитрозных газах. При атмосферном давлении и температуре 25 °С абсорбция оксида азота практически прекращается, когда концентрация кислоты достигает 65 %.

В реальных условиях производства при температуре 40 °С, давлении 0,1 МПа и снижении содержания оксида азота вследствие его поглощения из газа концентрация получаемой кислоты не превышает 50 %. Получение азотной кислоты более высокой концентрации требует иной технологии.

Производство разбавленной азотной кислоты. В основу установки АК-72, разработанной в СССР в 1970-х гг., положен замкнутый энерготехнологический цикл с двухступенчатой конверсией аммиака, охлаждением нитрозных газов под давлением 0,42...0,47 МПа и абсорбцией оксидов азота при давлении 1,1...1,26 МПа; продукция выпускается в виде 6%-ной HNO_3 . Первая установка АК-72 мощностью 380 тыс. т/год была пущена в строй в 1976 г.

Принципиальная технологическая схема процесса приведена на рис. 8.8.

Воздух забирают из атмосферы через специальную трубу, очищают от пыли в фильтре 24, сжимают воздушным компрессором

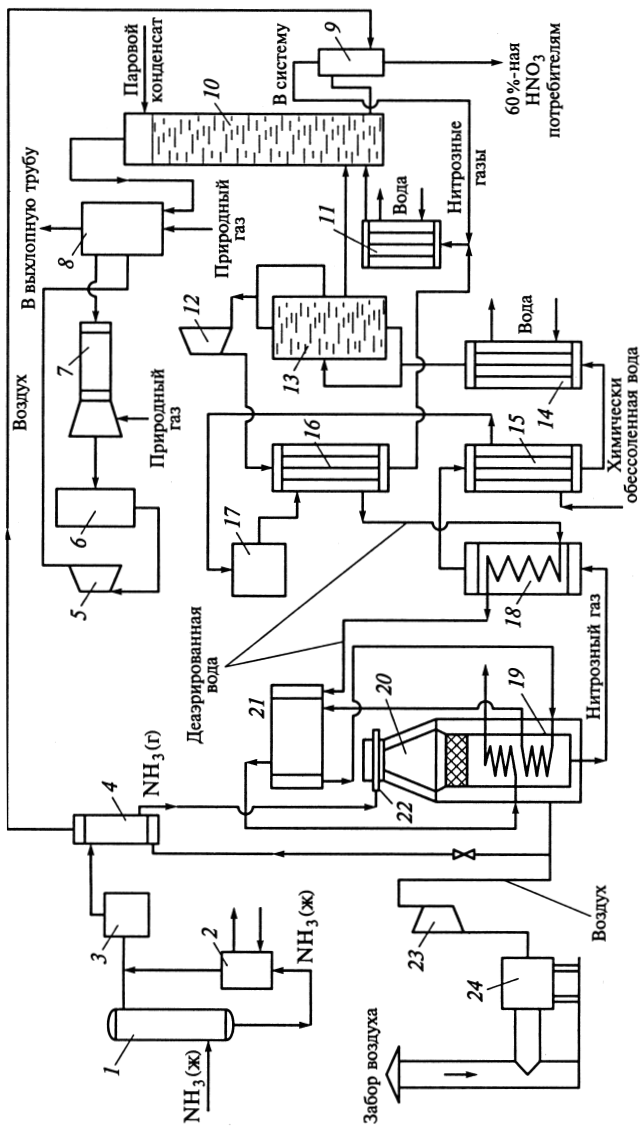


Рис. 8.8. Технологическая схема производства разбавленной азотной кислоты (установка АК-72):

1 — ресивер; 2 — смеситель; 3, 24 — фильтры; 4, 15 — подогреватели; 5 — рециперационная турбина; 6 — реактор каталитической очистки; 7 — смеситель; 8 — точное устройство; 9 — продувочная колонна; 10 — абсорбционная колонна; 11, 14 — водяные холодильники; 12, 23 — компрессоры; 13 — газовый промыватель; 16, 18 — экономайзеры (холодильники нитрозных газов); 17 — деаэрационная колонна; 19 — котел-утилизатор; 20 — контактный аппарат; 21 — барабан с сепарационным устройством; 22 — смесительная камера

23 до 0,42 МПа и, разделив на два потока, подают в контактный аппарат и подогреватель аммиака. Жидкий аммиак $\text{NH}_3(\text{ж})$ (парожидкостная смесь) через ресивер 1 поступает в испаритель 2, где испаряется при 10 ... 16 °С и давлении 0,6 МПа. После испарителя газообразный аммиак $\text{NH}_3(\text{г})$ очищают от масла и механических примесей в фильтре 3 и направляют в подогреватель аммиака 4, где он нагревается воздухом до температуры 80 ... 120 °С.

Очищенный воздух и аммиак поступают в смесительную камеру 22 контактного аппарата 20. Образующаяся аммиачно-воздушная смесь содержит от 9,6 до 10 % NH_3 . Пройдя тонкую очистку в фильтре, встроенном в контактный аппарат, смесь поступает на двухступенчатый катализатор, состоящий из трех платиноидных сеток и слоя неплатинового катализатора. Нитрозные газы при температуре 840 ... 860 °С поступают в котел-утилизатор 19, расположенный под контактным аппаратом, где в результате их охлаждения получают пар давлением 40 МПа и температурой 440 °С. Котел питают химически очищенной водой, деаэрированной в колонне 17. Деаэрированная вода проходит экономайзер 16, где нагревается нитрозными газами до температуры 150 °С, экономайзер 18 и затем поступает в барабан 21 котла-утилизатора.

Нитрозные газы после котла-утилизатора охлаждаются в экономайзере 18, отдают свою теплоту в подогревателе 15 и затем поступают в водяной холодильник 14 для дальнейшего охлаждения до температуры 55 °С. При охлаждении нитрозных газов происходит конденсация паров воды с образованием 40 ... 45%-ной азотной кислоты, которая подается в газовый промыватель 13. Сюда же поступают нитрозные газы. В промывателе происходят одновременно с охлаждением промывка нитрозных газов от нитритных и нитратных солей и дальнейшая конденсация азотной кислоты. Кислота из нижней части промывателя подается в абсорбционную колонну 10, а нитрозные газы сжимаются в компрессоре 12 до давления 11 ... 12,6 МПа, нагреваясь при этом до температуры 210 ... 230 °С. После сжатия нитрозные газы охлаждают в холодильнике 16 до температуры 155 ... 165 °С, в холодильнике 11 второй ступени до 60 ... 65 °С и подают в абсорбционную колонну 10. На тарелках колонны расположены змеевики для охлаждения кислоты. Сверху в колонну поступает паровой конденсат (вода) температурой не выше 40 °С. Снизу колонны выводится 58 ... 60%-ная азотная кислота; она поступает в продувочную колонну 9 для удаления растворенных в ней оксидов азота и далее направляется в хранилище.

Отходящий газ из абсорбционной колонны нагревается в подогревателе (топочном устройстве) 8, смешивается в смесителе 7 с природным газом и, имея температуру 480 °С, направляется на каталитическую очистку от оксидов азота в реактор 6. Катализатором очистки служит алюмопалладиевый катализатор АПК-2.

Таблица 8.4

**Технико-экономические показатели различных установок
по производству азотной кислоты**

| Показатель | Тип установки | | |
|---------------------------------------|----------------------|----------------------|-------|
| | Комбини- рованная | Высокого давления | АК-72 |
| Мощность агрегата, тыс. т/год | 50 | 120 | 380 |
| Число агрегатов | 8 | 3 | 1 |
| Удельные капитальные затра- ты, % | 100 | 79 | 75 |
| Себестоимость кислоты, % | 100 | 87 | 80 |
| Производительность труда, % | 100 | 152 | 195 |
| Расход на 1 т азотной кислоты: | | | |
| аммиака, т | 0,293 | 0,293 | 0,293 |
| платинового катализатора, г | 0,049 | 0,16 | 0,1 |
| окисного катализатора, г | 3,9 | — | 3 |
| электроэнергии, кВт·ч | 266 | 40 | 14,4 |
| природного газа, норм. м ³ | — | 120 | 82 |
| воды, м ³ | 150 | 120 | 130 |

После каталитического разложения выхлопные газы, содержащие до 0,008 % оксидов азота температурой 750 °С, поступают в рекуперационную турбину 5, входящую в состав газотурбинного агрегата. Здесь тепловая энергия выхлопных газов преобразуется в механическую с одновременным снижением давления газа до 0,95... 1,05 МПа. Энергия, производимая в газовой турбине, используется для привода компрессоров 12 и 23 (нитрозного и воздушного).

Основные характеристики и технико-экономические показатели установок по производству разбавленной азотной кислоты отечественной конструкции приведены в табл. 8.4.

Из данных табл. 8.4 следует, что в экономическом отношении наиболее совершенной является современная энерготехнологическая установка АК-72 с укрупненными агрегатами, в основу которой положена комбинированная технологическая схема с двумя ступенями давления.

Концентрирование разбавленной азотной кислоты. В ряде производств (нитрование ароматических углеводородов, получение нитратов целлюлозы, спиртов и др.) используется не разбавленная (45... 60%-ная), а концентрированная (96... 98%-ная) азотная кислота, которая не может быть получена по описанной выше

схеме. Для получения этой кислоты используются два метода: концентрирование разбавленной кислоты и прямой синтез из жидких оксидов азота.

При простом упаривании водной азотной кислоты нельзя получить продукт большей концентрации, чем у азеотропной смеси (68,5 %), для которой содержание азотной кислоты в парах и жидкой фазе одинаково. Чтобы увеличить концентрацию получаемой этим методом кислоты, ее перегоняют в присутствии водоотнимающих средств (ВОС). Тогда при кипячении тройной смеси $\text{H}_2\text{O}—\text{HNO}_3—\text{BOC}$ в парах уменьшается содержание водяного пара и возрастает содержание паров азотной кислоты. При конденсации паров образуется высококонцентрированная азотная кислота. При этом ее концентрация зависит от состава тройной смеси и природы ВОС.

В существующих технологических схемах концентрирования разбавленной азотной кислоты в качестве ВОС используется техническая серная кислота концентрацией 92...93 % или концентрированный раствор (плав) нитрата магния, содержащий 80 % соли.

Прямой синтез концентрированной азотной кислоты. Внедрение в производство этого метода получения концентрированной азотной кислоты вызвано высокой энергоемкостью (расход теплоты на упаривание ВОС) процессов концентрирования разбавленной кислоты.

В основе прямого синтеза концентрированной азотной кислоты лежит взаимодействие жидкого тетраоксида азота с водой и газообразным кислородом под давлением 5 МПа, протекающее по уравнению



Необходимое условие этого процесса — предварительное получение жидкого тетраоксида азота из нитрозного газа.

Технологическая схема производства концентрированной азотной кислоты прямым синтезом из жидких оксидов азота приведена на рис. 8.9.

Схема включает в себя следующие операции:

охлаждение нитрозных газов в котле-утилизаторе и холодильнике-конденсаторе;

окисление оксида азота (II) до оксида азота (IV);

доокисление оксида азота (II) азотной кислотой;

охлаждение нитрозных газов в рассольном холодильнике;

поглощение оксида азота (IV) азотной кислотой;

обезвреживание отходящих газов;

выделение оксида азота (IV) из его раствора в азотной кислоте (нитроолеума);

охлаждение оксидов азота водой и рассолом;

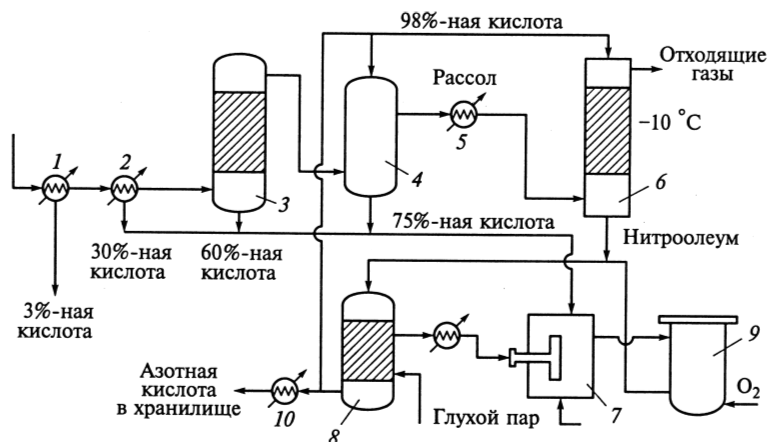


Рис. 8.9. Технологическая схема производства концентрированной азотной кислоты прямым синтезом:

1 и 2 — холодильники; 3 — окислительная башня; 4 — доокислитель; 5 — рассольный холодильник; 6 — абсорбционная колонна; 7 — смеситель; 8 — отбелочная колонна; 9 — автоклав; 10 — холодильник

приготовление смеси жидкого тетраоксида азота и азотной кислоты;

окисление тетраоксида азота кислородом до азотной кислоты; десорбция избытка тетраоксида азота из азотной кислоты.

Нитрозный газ поступает в холодильник 1, где охлаждается до температуры 40°C , причем из него выделяется 3%-ая азотная кислота, и затем в холодильник 2. Образовавшаяся в нем 30%-ая азотная кислота направляется в смеситель 7, а нитрозные газы — в окислительную башню 3, орошаемую для охлаждения азотной кислотой. Из окислительной башни нитрозные газы поступают в доокислитель 4, орошаемый 98%-ной азотной кислотой, и затем, после охлаждения до температуры -10°C в рассольном холодильнике 5, в абсорбционную колонну 6 для поглощения оксида азота (IV) и получения нитроолеума. Для этого колонна орошается 98%-ной азотной кислотой. Непоглощенные газы из верхней части колонны направляются в систему очистки выхлопных газов. Образовавшийся в абсорбционной колонне нитроолеум подается на десорбцию оксида азота (IV) в отбелочную колонну 8, куда вводится пар. Отбеленная азотная кислота концентрацией 98 % охлаждается в холодильнике 10 и поступает в хранилище. Газообразные оксиды азота из отбелочной колонны охлаждаются и конденсируются в холодильнике-конденсаторе 11, охлаждаемом рассолом до температуры -10°C , и поступают в смеситель 7, в котором из них и смеси кислот различной концентрации образуется смесь,

состоящая из 68...80 % N_2O_4 , 26...10,5 % HNO_3 и 6...9,5 % H_2O . Эта смесь подается в автоклав 9, куда под давлением 5 МПа поступает кислород. Концентрированная азотная кислота отбирается из нижней части автоклава и, соединившись с нитроолеумом из абсорбционной колонны 6, подается в отбелочную колонну 8.

Контрольные вопросы

1. Какие основные области использования серной кислоты и олеума вы знаете?
2. Что вы можете сказать о сырьевой базе производства серной кислоты?
3. Чем различаются технологии производства серной кислоты из железного колчедана и серы?
4. Какие важнейшие области применения аммиака и его растворов в промышленности и сельском хозяйстве вы знаете?
5. Что такое метанирование в производстве аммиака?
6. Почему в производстве аммиака используется процесс с рециркуляцией азотно-водородной смеси?
7. Каким образом обеспечивается оптимальный температурный режим в колонне синтеза?
8. Где находит применение азотная кислота?
9. Почему в обычных условиях синтеза может быть получена только разбавленная кислота?
10. Какие способы производства концентрированной азотной кислоты вы знаете?

ПРОИЗВОДСТВО ОСНОВНЫХ ПРОДУКТОВ ОРГАНИЧЕСКОГО И НЕФТЕХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА

9.1. Сырьевая база. Особенности нефтеперерабатывающих и нефтехимических предприятий

Производство основных продуктов органического синтеза имеет три наиболее важных сырьевых источника:

- нефть;
- природный газ;
- каменный уголь.

Нефть является важнейшим из указанных сырьевых источников. Она состоит преимущественно из многочисленных парафиновых (алканов), нафтеновых и в меньшей степени ароматических углеводородов с числом углеродных атомов от $C_4 \dots C_5$ до C_{20} . Обычно нефть содержит в качестве примесей также небольшое количество кислородсодержащих и серосодержащих соединений.

В зависимости от месторождения состав нефти (в частности, пропорция между алканами, нафтенами и ароматическими углеводородами) различен.

Нефть в недрах обычно находится под повышенном давлении. При добыче нефти происходит испарение из нее легких углеводородов (преимущественно $C_1 \dots C_4$) в виде попутного газа. Однако часть легких углеводородов остается в нефти, поэтому ее называют нестабильной нефтью.

Схема первичной переработки нефти и попутного газа. Попутный газ подвергают разделению и извлекают из него метан, этан, пропан, бутаны и некоторое количество так называемого нестабильного бензина.

Переработку нестабильной нефти начинают со стабилизации, т. е. отгонки более легких компонентов (газов стабилизации), которые направляют для разделения на центральную газофракционирующую установку (ЦГФУ). Оставшуюся, стабильную, нефть первоначально разделяют ректификацией на более узкие фракции, которые затем подвергают дальнейшей переработке, в том числе с использованием термokatалитических процессов.

Блок-схема первичной переработки нефти и попутного газа (рис. 9.1) состоит из установок разделения, в основном ректификации. Схема может включать в себя узел каталитической изомеризации *n*-пентана в значительно более ценный углеводород — изопентан.

По целям и характеру дальнейшего превращения и использования продуктов первичной переработки нефти, а также попут-

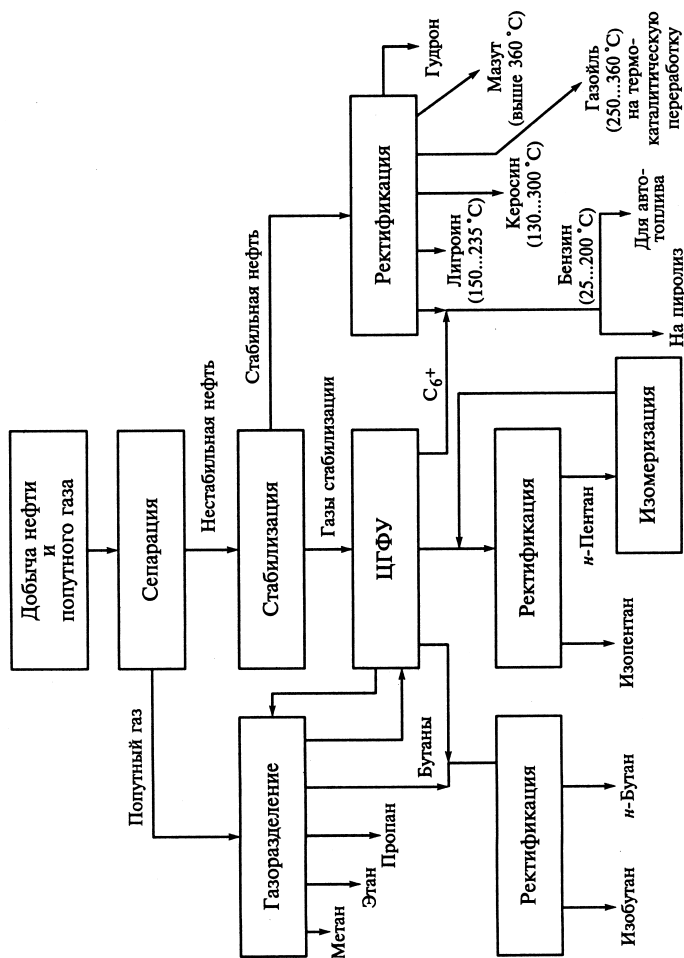


Рис. 9.1. Блок-схема первичной переработки нефти и попутного газа

ного газа перерабатывающие предприятия делятся на две большие группы:

- нефтеперерабатывающие заводы (НПЗ);
- нефтехимические комбинаты (НХК).

Существуют также предприятия более широкого профиля, на которых проводится получение тех или иных продуктов органического синтеза.

Основной целью НПЗ является производство топлива и смазочных материалов, главным образом для различных видов транспорта (автотопливо, авиатопливо и т. п.). В меньшем объеме на них производятся и продукты нетопливного направления, например бензол, образующийся попутно при получении высокооктановых ароматических углеводородов для бензина.

Главное назначение НХК — получение продуктов основного органического синтеза и сырья для различных органических синтезов. Важное место в их работе занимает получение алкенов, алкадиенов и продуктов их переработки. Ассортимент продукции, выпускаемой на НХК и других предприятиях органического синтеза, весьма разнообразен.

Ниже приводится относительно краткая характеристика производства топлива и ароматических углеводородов на НПЗ, а также более подробная характеристика производства важнейших продуктов на НХК и других предприятиях органического синтеза.

Схема производства топлива и ароматических углеводородов на нефтеперерабатывающих заводах. Значительное место в работе НПЗ занимают процессы разделения углеводородов, преимущественно ректификация. Производство высококачественного топлива, особенно высокооктановых бензинов, проводится и с использованием ряда процессов химического превращения:

1) каталитического риформинга (преобразования) нефтяных углеводородов с получением ароматических соединений, имеющих высокие антидетонационные характеристики;

2) каталитического крекинга (расщепления) газойля для получения алкенов, которые затем превращают в высокооктановые компоненты бензинов;

3) синтеза метил-*трет*-бутилового эфира (МТБЭ) из изобутена, содержащегося в C_4 -фракции каталитического крекинга, и метанола;

4) взаимодействия *n*-бутенов и изобутана (алкилирования) для получения смеси сильно разветвленных алканов C_8 (алкилата).

При термокаталитических процессах неизбежно образуются и вещества нетопливного назначения, например бензол.

Блок-схема, характерная для нефтеперерабатывающих заводов, приведена на рис. 9.2.

Первой стадией на НПЗ является стадия разделения нефти ректификацией на более узкие фракции (подобно указанной на

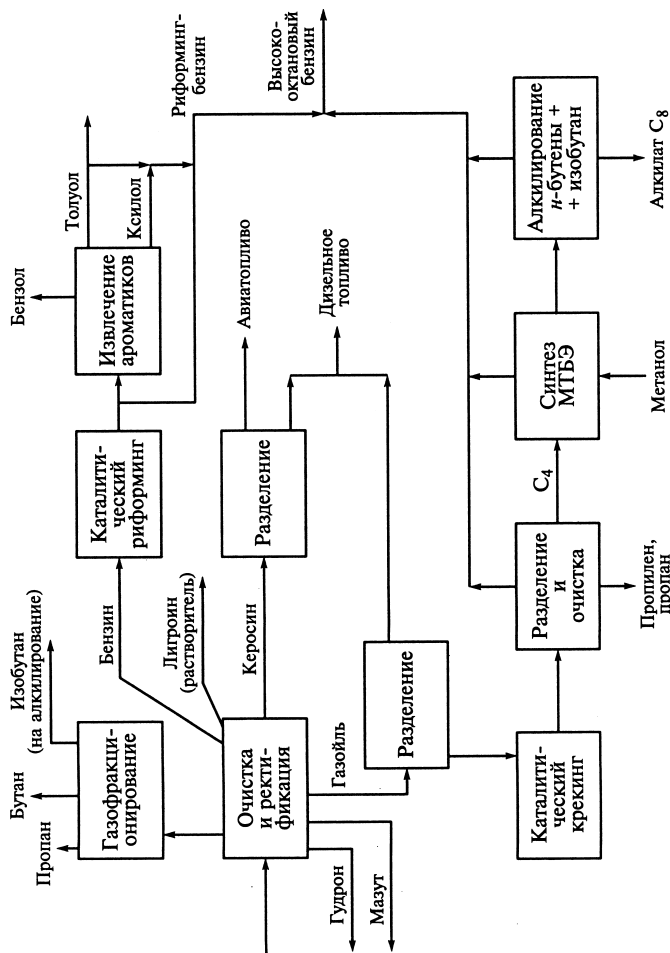


Рис. 9.2. Основная блок-схема нефтеперерабатывающего завода

рис. 9.1), большинство из которых далее подвергают химическому превращению в высокооктановые компоненты бензина. Эти компоненты затем смешивают с бензиновыми фракциями в необходимых пропорциях.

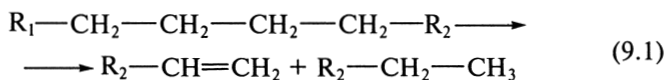
На установках каталитического риформинга одновременно с необходимыми для бензина алкилароматическими углеводородами неизбежно образуется бензол, существенное содержание (массовая доля более 1%) которого в бензине недопустимо. Бензол выделяют и направляют на другие предприятия в качестве ценного сырья для органического синтеза. Нередко частично выделяют и направляют потребителям толуол. Для выделения ароматических углеводородов (ароматиков) обычно используют жидкость-жидкостную экстракцию с полярными растворителями (сульфоланом, гликолями и т.п.), нередко в сочетании с экстрактивной ректификацией.

Схемы переработки сырья на НКХ. В основе переработки углеводородного сырья (в основном прямогонного бензина) на НКХ лежит высокотемпературный пиролиз, приводящий к образованию сложных углеводородных смесей, содержащих преимущественно низшие олефины (алкены) и алкадиены, а также другие углеводороды.

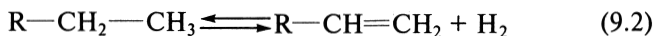
Пиролиз углеводородов является высокотемпературным газофазным процессом, обычно проводимым в отсутствие катализатора и имеющим основной целью расщепление, дегидрирование и изомеризацию углеводородов прямогонного бензина для получения алкенов и алкадиенов: этилена, пропилена, 1,3-бутадиена, изобутилена, *n*-бутенов и ряда других ненасыщенных углеводородов.

Пиролиз проводят при температуре 800...900 °С и давлении, близком к атмосферному. При этом протекают следующие реакции:

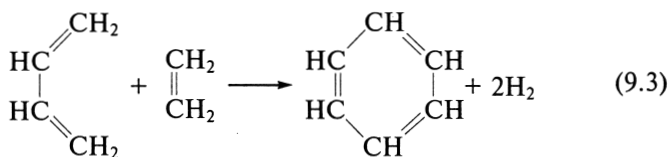
расщепление углеводородов по углерод-углеродным связям, например



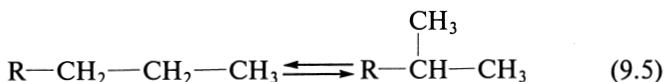
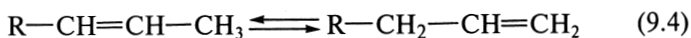
отщепление водорода (дегидрирование), например



ароматизация линейных углеводородов, например



изомеризация углеводородов со смещением положения кратных (двойных) связей или с изменением углеродного скелета, например



Преобладающие в процессе пиролиза реакции расщепления и дегидрирования углеводородов идут с большим поглощением теплоты, т. е. являются сильно эндотермическими. Поэтому в зону пиролиза необходимо постоянно подводить теплоту. Для этого пиролиз обычно проводят по двум вариантам:

в трубчатых реакторах с внешним обогревом, помещенных в печи, где происходит сжигание топлива (т. е. в трубчатых печах);

в реакторах с подачей перегретого водяного пара, имеющего температуру выше 900 °С (обычно 920...970 °С).

Принципиальные схемы проведения пиролиза в трубчатой печи и в реакторе с подачей перегретого водяного пара показаны на рис. 9.3.

Углеводородный газ (пирогаз), выходящий из реакторов пиролиза, имеет весьма сложный состав. Его подвергают разделению в системах, включающих в себя аппараты компримирования, охлаждения, конденсации, абсорбции и ректификации (рис. 9.4).

Как правило, из продуктов пиролиза (газа) выделяют фракции с определенным числом углеводородных атомов (фракции C_2 , C_3 , C_4 , C_5), а также смеси, содержащие более высококипящие углеводороды (в основном C_6 ... C_{10}) и имеющие довольно сложный состав.

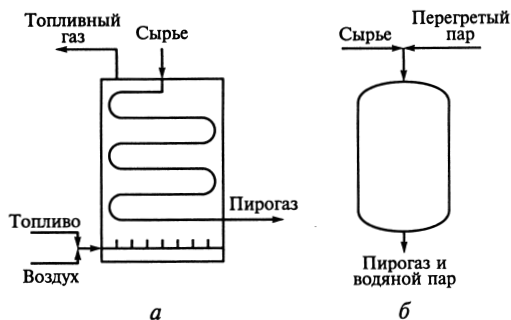


Рис. 9.3. Схемы проведения пиролиза:

а — в трубчатой печи; *б* — с перегретым водяным паром

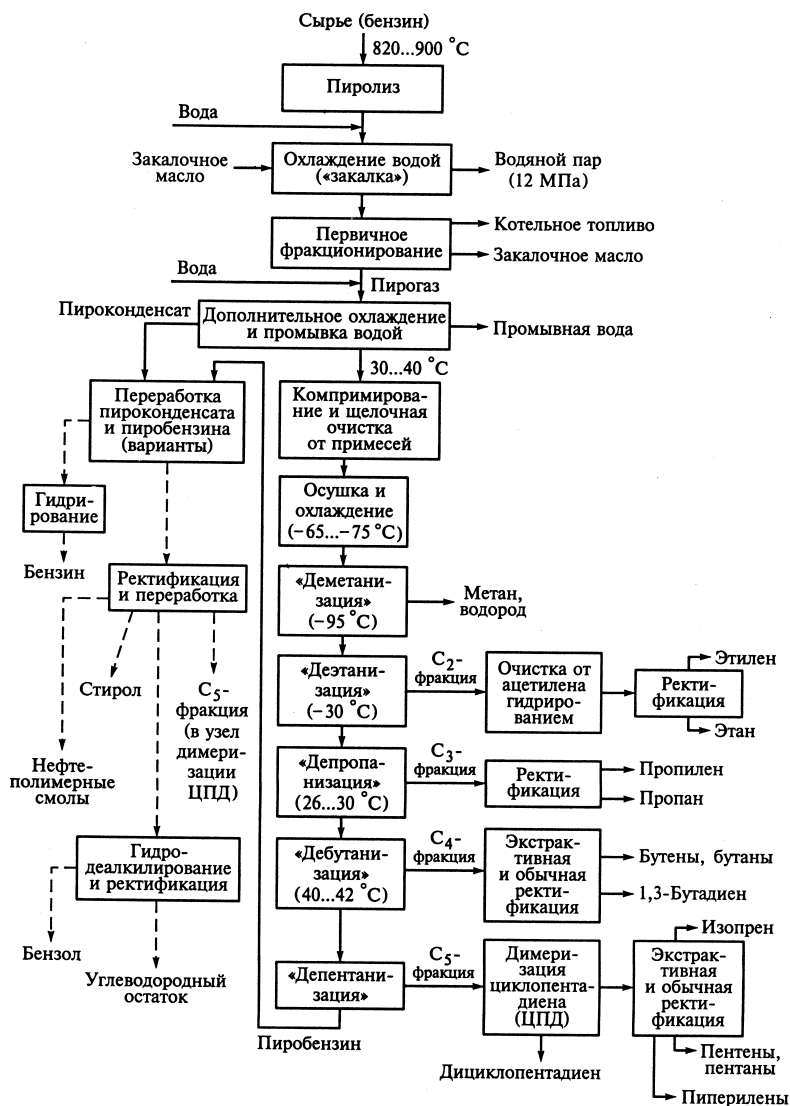


Рис. 9.4. Блок-схема разделения и первичной переработки продуктов пиролиза бензина (в блоках указана температура верха ректификационных колонн)

Преобладающими продуктами пиролиза являются этилен и пропилен. Их выделяют соответственно из фракций С₂ и С₃ обычной ректификацией, как правило, после предварительного уда-

ления примесей ацетиленовых углеводородов газофазным каталитическим гидрированием.

Обычно получают товарный этилен и товарный пропилен, содержание основных продуктов в которых составляет соответственно 99,9 и 99,8 %. Этилен и пропилен используются главным образом для производства полиэтилена и полипропилена.

Переработка C_4 — C_5 -фракций более сложна и будет рассмотрена ниже.

Пирооконденсат и пиробензин (они содержат углеводороды фракций от C_5 до C_{10} и выше) перерабатывают для получения автомобильного бензина, в частности гидрированием или частичной ректификацией с выделением углеводородов фракции C_5 , стирола, фракции с алкилароматическими соединениями и, возможно, полимеризацией в нефтеполимерные смолы. Фракцию с алкилароматическими соединениями иногда подвергают гидродеалкилированию и получают бензол.

Извлечение 1,3-бутадиена из C_4 -фракций пиролиза обычно осуществляют экстрактивной ректификацией в присутствии полярных экстрагентов с последующей обычной ректификацией. 1,3-Бутадиен является одним из важнейших мономеров для синтетического каучука, имеет формулу $CH_2=CH-CH=CH_2$ и нормальную температуру кипения $-4,4^\circ C$. C_4 -фракция пиролиза обычно содержит (%): 40...45 1,3-бутадиена, 25...29 изобутена, 21...24 *n*-бутенов, 5...8 бутанов, 0,8...1,5 α -ацетиленовых углеводородов, 0,2 пропина и 0,2...2,25 алленов (пропадиена и 1,2-бутадиена).

Из такой смеси необходимо получать для полимеризации концентрированный 1,3-бутадиен (98...99 %) с ограниченным содержанием α -ацетиленов и несопряженных диеновых углеводородов (алленов). В частности, в 1,3-бутадиене для стереорегулярной полимеризации допускается содержание α -ацетиленов не более 0,005 %, алленов — не более 0,03 %.

Разделение сложной смеси углеводородов фракции C_4 является сложной задачей из-за близости температур кипения присутствующих углеводородов C_4 , отклонений смесей от закона Рауля и образования многочисленных азеотропов.

Раньше для выделения 1,3-бутадиена из смесей с бутанами и бутенами широко использовали процесс хемосорбции водно-аммиачным раствором ацетата меди (I). Он основан на том, что 1,3-бутадиен образует относительно прочные комплексы с медью (I). Сначала, приводя в контакт C_4 -фракцию с хемосорбционным раствором, поглощают 1,3-бутадиен, отделяют раствор от смеси бутанов и бутенов и затем при повышенной температуре отгоняют поглощенный 1,3-бутадиен из раствора.

В настоящее время для извлечения 1,3-бутадиена из смесей углеводородов C_4 наиболее широко используют более экономичную

экстрактивную ректификацию в присутствии высокополярных органических растворителей (экстрагентов): ацетонитрила, N,N -диметилформамида или N -метилпирролидона.

При достаточно большой массовой доле (65...70 %) экстрагента все бутаны и бутены имеют летучесть большую, чем 1,3-бутадиен, а α -ацетилены C_4 — меньшую, чем 1,3-бутадиен. При этом пропин и 1,2-бутадиен не отделяются от 1,3-бутадиена экстрактивной ректификацией, однако могут быть отделены от него обычной ректификацией: пропин — в виде (в составе) дистиллята, а 1,2-бутадиен — в виде (в составе) кубового остатка.

С учетом сказанного для выделения и очистки 1,3-бутадиена используют два последовательных узла (контура) экстрактивной ректификации с последующей окончательной очисткой 1,3-бутадиена в двух колоннах обычной ректификации.

Принципиальная технологическая схема выделения 1,3-бутадиена из C_4 -фракции с помощью экстрактивной и обычной ректификации показана на рис. 9.5.

При первой экстрактивной ректификации в колонне 1 в экстрагент переходят 1,3-бутадиен, а также ацетиленовые и алленовые углеводороды. Бутаны и бутены отделяются в качестве дистиллята. Затем в десорбере 2 из раствора в экстрагенте отгоняют 1,3-бутадиен вместе с примесью ацетиленов и алленов.

При второй экстрактивной ректификации в колонне 3 в выбранном режиме ацетилены C_4 поглощаются экстрагентом. В качестве дистиллята выводят 1,3-бутадиен с примесью алленов и пропина, а ацетилены C_4 далее десорбируют из экстрагента в десорбере 4. Требованиями безопасности не допускается концент-

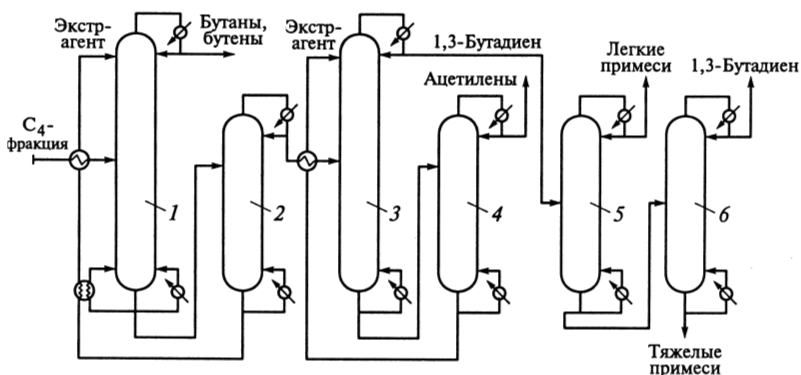


Рис. 9.5. Принципиальная схема выделения и очистки 1,3-бутадиена из C_4 -фракций с помощью экстрактивной ректификации:

1, 3 — колонны экстрактивной ректификации; 2, 4 — десорберы; 5, 6 — колонны обычной ректификации

рация ацетиленов более 30 %, поэтому в них частично оставляют 1,3-бутадиен и в выводимый поток десорбата вводят азот.

Для отделения 1,3-бутадиена от оставшихся в нем примесей далее проводят две ректификации: сначала отгоняют легкие примеси (пропин, аллен), а затем 1,3-бутадиен от тяжелых примесей, в частности от 1,2-бутадиена (метилаллена).

Когда в качестве экстрагента используют ацетонитрил, он образует азеотропы с бутанами и бутенами и в массовой доле 3 % содержится в дистилляте, выводимом из колонны 1. Поэтому далее указанный дистиллят отмывают от ацетонитрила водой и затем ацетонитрил отгоняют из водного раствора и возвращают в процесс.

Важной задачей при выделении и очистке 1,3-бутадиена экстрактивной ректификацией является подавление его самопроизвольной полимеризации. Для этого в экстрагент обычно вводят небольшое количество ингибитора полимеризации — нитрита натрия. В ректификационные колонны 5 и 6 также вводят ингибитор полимеризации, но уже иной, растворимый в углеводородах, например *трет*-бутилпирокатехин.

Для конденсации углеводородов в дефлегматорах используют наиболее дешевый хладагент — оборотную воду. Она обычно имеет температуру 15...25 °С и обеспечивает в зоне конденсации дефлегматора температуру 40...45 °С.

В колоннах поддерживается давление, необходимое для конденсации углеводородов в дефлегматорах при температуре 40...45 °С. Вверху колонн экстрактивной ректификации давление составляет 0,45...0,55 МПа.

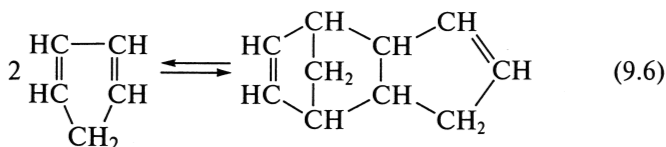
При производстве дициклопентадиена и изопрена извлечением из C_5 -фракций пиролиза используют первоначально димеризацию содержащегося в них циклопентадиена (ЦПД) в дициклопентадиен (ДЦПД), а затем — после отгонки оставшейся C_5 -фракции от ДЦПД — из нее извлекают изопрен экстрактивной ректификацией в присутствии полярного экстрагента с последующей десорбцией, обычной ректификацией и химической очисткой.



Изопрен $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}=\text{CH}_2$ имеет температуру кипения 34,1 °С и наряду с 1,3-бутадиеном является важнейшим мономером для получения синтетических каучуков. ЦПД (нормальная температура кипения 41,5 °С) и его легко образующийся димер — ДЦПД также используются при получении полимерных продуктов и в ряде других важных синтезов.

Обычно массовая доля C_5 -фракции пиролиза (%): изопрена 15...18, ЦПД и ДЦПД (суммарно) 18...22, пипериленов 10...11, изопентенов 10...11, *n*-пентенов 10...11, пентанов 26...29, циклопентана и циклопентена 4...5.

Получение ДЦПД и его последующая очистка от содимеров ЦПД с изопреном и пипериленом основана на том, что ЦПД и ДЦПД относительно легко претерпевают взаимное превращение по реакции



Реакция димеризации достаточно активно протекает при температуре 80... 120 °С и для нее не требуется катализатора. Реакция разложения (мономеризации) ДЦПД активно протекает при 160... 180 °С и более высокой температуре, особенно в «открытой» системе, когда создана возможность отгонки образующегося ЦПД из раствора.

При умеренной температуре равновесная реакция ЦПД \rightleftharpoons ДЦПД сильно сдвинута в сторону образования ДЦПД. Ниже приведены равновесные массовые доли ЦПД и ДЦПД в их смеси при разной температуре, %:

| | 50 °С | 100 °С | 150 °С | 200 °С |
|-----------|-------|--------|--------|--------|
| ЦПД | 0,25 | 1,2 | 4,4 | 11,8 |
| ДЦПД..... | 99,75 | 98,8 | 95,6 | 88,2 |

В условиях димеризации часть ЦПД взаимодействует (содимеризуется) с присутствующими в С₅-фракции изопреном и пипериленами, что ведет к потере части ЦПД и загрязнению образующегося ДЦПД. При температуре 80... 130 °С в указанные содимеры превращается 5... 10 % ЦПД.

После димеризации ЦПД С₅-фракцию отгоняют от ДЦПД и, если необходимо получение чистого ДЦПД, проводят его мономеризацию, отгонку ЦПД от его содимеров с изопреном и пипериленами и затем вновь димеризацию ЦПД.

Димеризацию ДЦПД в С₅-фракции проводят в реакторе 1 (рис. 9.6), снабженном системой теплоудаления, и затем оставшуюся С₅-фракцию отгоняют от ДЦПД в колонне 2.

Получаемый к качеству кубового продукта ДЦПД содержит 5... 10 % примесей содимеров с изопреном и пипериленами.

Для получения чистого продукта ДЦПД подвергают мономеризации в колонне 3 при температуре не более 180... 190 °С, отгоняют образующийся ЦПД и затем его вновь переводят в товарную форму (ДЦПД) путем повторной димеризации.

Отгоняемую от ДЦПД С₅-фракцию направляют на выделение изопрена и пиперилена.

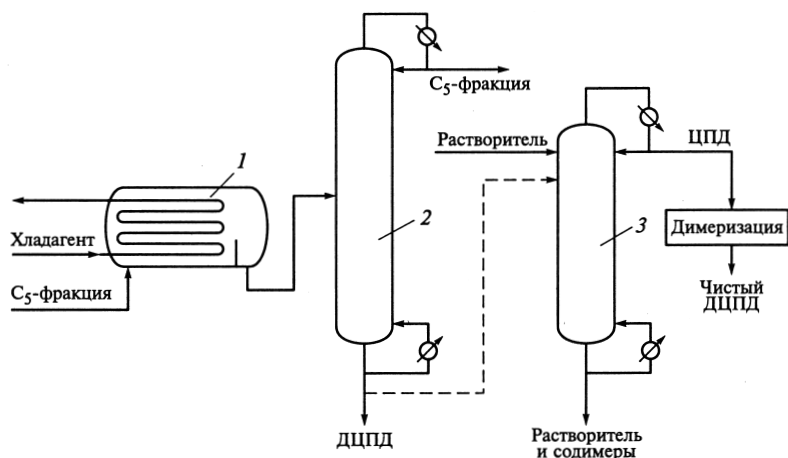


Рис. 9.6. Принципиальная схема получения и очистки ДЦПД:

1 — реактор; 2 — ректификационная колонна; 3 — колонна мономеризации

Извлечение изопрена и пипериленов из C_5 -фракции пиролиза (после отделения от дициклопентадиена) проводят экстрактивной ректификацией, обычно в присутствии N,N -диметилформамида.

Схема выделения изопрена и пипериленов из C_5 -фракции экстрактивной ректификацией подобна схеме выделения 1,3-бутадиена из C_4 -фракции (см. рис. 9.5). После этого изопрен-сырец отделяют от пипериленов ректификацией.

Требования к чистоте изопрена для получения полиизопренового каучука очень строги. Допускается массовая доля в изопрене, %, не более:

ЦПД — 0,0001;

α -ацетиленовых углеводородов — 0,0005;

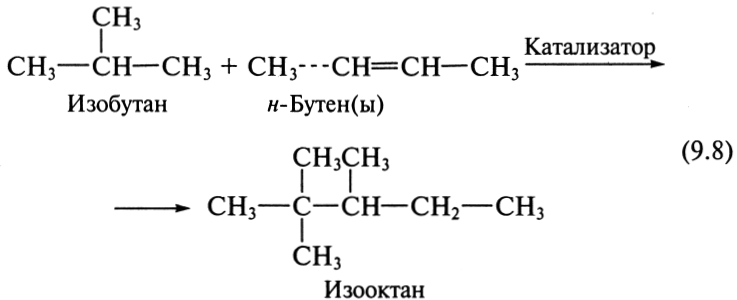
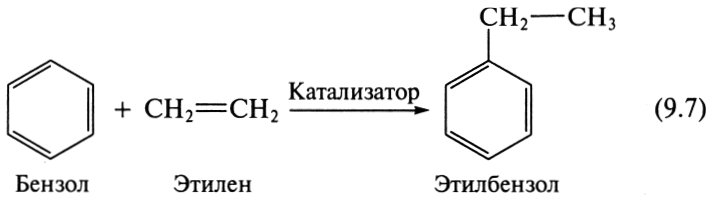
карбонильных соединений — 0,0005.

Поэтому выделяемый изопрен-сырец подвергают тщательной химической очистке, используя методы селективного гидрирования α -ацетиленов, химического связывания ЦПД (обычно взаимодействием с циклогексанолом в щелочной среде) и водной отмывки.

9.2. Алкилирование углеводородов

Алкилирование углеводородов широко используется в промышленности.

К процессам этого типа относятся весьма важное для промышленности алкилирование олефинами ароматических соединений в ядро и алкилирование парафинов, например, используют реакции



Алкилирование требует применения катализаторов, обладающих сильными кислотными свойствами. В частности, при алкилировании бензола этиленом в качестве катализатора обычно используют хлорид алюминия (в присутствии этилхлорида), реже — фосфорную кислоту на твердом носителе или кислые цеолиты. При алкилировании изобутана *n*-бутиленами катализатором служит концентрированная серная кислота или фторид водорода HF.

Производство этилбензола путем алкилирования бензола этиленом. Этилбензол производят в целях его последующего превращения в стирол — один из важнейших мономеров для получения каучуков и пластиков. Алкилирование бензола этиленом проходит с большим тепловыделением и поэтому реакционный узел снабжают устройством для удаления реакционной теплоты во избежание перегревания реактора.

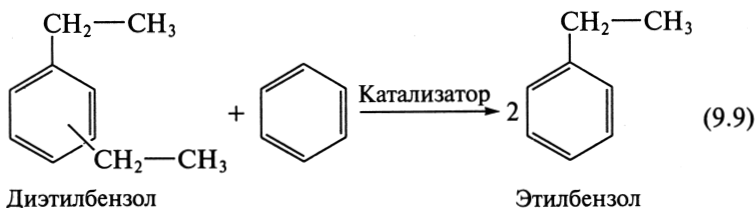
Одновременно с указанной выше реакцией алкилирования бензола в этилбензол могут протекать побочные реакции присоединения к бензолу или образующемуся этилбензолу дополнительных этильных групп (получение ди- и полиалкилбензолов). Как правило, эти реакции нежелательны.

Используются определенные способы борьбы с нежелательным получением ди- и полиалкилбензолов:

проведение процесса при значительном молярном преобладании бензола над этиленом. Обычно используется исходное соотношение бензол : этилен = (2,8...3,5) : 1.

использование реакции переалкилирования, при котором выделяемые из реакционной смеси ди- и полиалкилбензолы под-

вергают контактированию с бензолом в присутствии катализатора. При этом, в частности, происходит реакция



Переалкилирование может проводиться в отдельном аппарате или непосредственно в реакторе алкилирования бензола этиленом, куда возвращают выделенные из реакционной смеси ди- и полиалкилбензолы.

Принципиальная схема получения этилбензола на основе алкилирования бензола этиленом в присутствии хлорида алюминия приведена на рис. 9.7.

Схема включает в себя реактор 1, где одновременно происходят алкилирование бензола этиленом и переалкилирование ди- и полиалкилбензолов (ПАБ). Теплота реакции удаляется частичным испарением реакционной смеси, ее конденсацией и возвращением на вход в реактор.

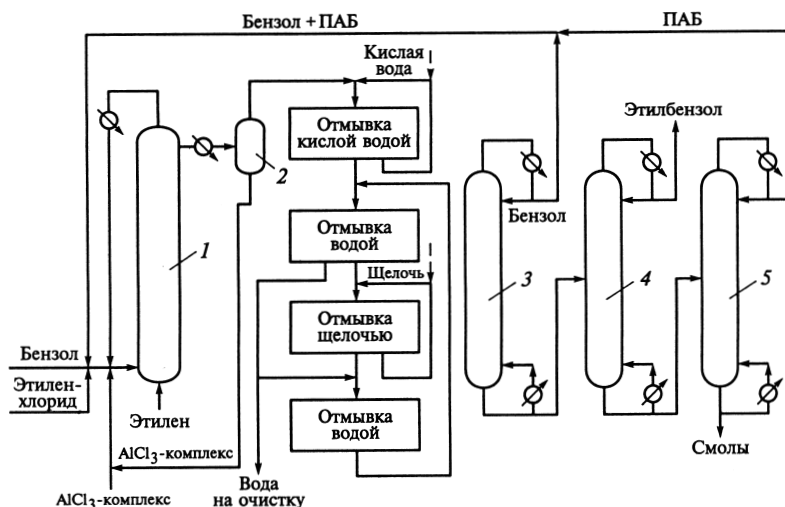


Рис. 9.7. Схема получения этилбензола на основе алкилирования бензола этиленом:

1 — реактор алкилирования и переалкилирования; 2 — сепаратор-отстойник; 3, 4 и 5 — ректификационные колонны

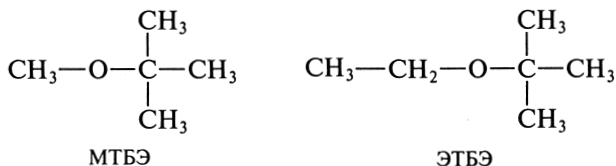
Выходящая из реактора реакционная смесь разделяется в сепараторе-отстойнике 2 и снизу его возвращается $AlCl_3$ -комплекс в реактор. Сверху сепаратора 2 углеводородная смесь поступает непосредственно в систему 4-кратной отмывки (кислой водой, обычной водой, раствором щелочи и окончательной отмывки чистой водой). Отмытая смесь поступает в систему ректификации, включающую в себя три колонны (3... 5). Сверху колонны 3 выводится бензол, колонны 4 — товарный этилбензол, колонны 5 — поток ди- и полиалкилбензола, а снизу — смолы.

Бензол и полиалкилбензолы рециркулируют на вход в реактор 1, где поддерживают температуру $125...135^\circ C$ и давление $0,26...0,4$ МПа. Подаваемые в реактор потоки должны быть тщательно осушены во избежание разложения каталитического комплекса.

В качестве продукта обычно получают этилбензол концентрацией 99,8 %.

Производство изоалканов C_8 из изобутана и *n*-бутенов. Разветвленные алканы C_8 представляют собой высокооктановые компоненты бензина. Алкилирование проводят с использованием в качестве сырья смеси (фракции) C_4 , содержащей преимущественно изобутан и *n*-бутены. Для ее получения из продуктов каталитического крекинга газойля извлекают C_4 -фракцию, которая содержит (%): 35... 40 изобутана, 5 *n*-бутана, 40... 45 *n*-бутенов, 12... 18 изобутена, и удаляют из нее изобутен. Наличие изобутена в смеси, подаваемой в процесс взаимодействия изобутана и *n*-бутенов (алкилирования), нежелательно, так как он обладает значительно большей реакционной способностью по сравнению с *n*-бутенами и в условиях процесса образует большое количество олигомеров и других продуктов. Это ухудшает проведение процесса и его экологические показатели, так как ведет к выводу большого количества отходов.

Обычно содержащийся в C_4 -фракции каталитического крекинга изобутен подвергают взаимодействию с метанолом или этанолом в присутствии сульфокатионитного катализатора и получают соответственно метил-*трет*-бутиловый эфир (МТБЭ) или этил-*трет*-бутиловый эфир (ЭТБЭ):



Оба указанных эфира имеют высокие октановые числа и используются в составе бензинов.

После отделения изобутена C_4 -фракцию направляют на получение алканов C_8 (алкилирование). Во избежание ди- и олигоме-

ризации *n*-бутенов алкилирование проводят при существенном преобладании изобутана. Соотношение изобутан : *n*-бутены на входе в реакционную зону составляет (5...10) : 1. После проведения алкилирования непрореагировавший изобутан выделяют и возвращают на вход в реакционную зону. Если содержание *n*-бутенов в C_4 -фракции каткрекинга существенно превышает содержание изобутана, то в процесс алкилирования вводят дополнительное количество изобутана, получаемого из других источников.

Чаще всего в качестве катализатора алкилирования используют концентрированную (88...99,5%-ную) серную кислоту и процесс ведут при температуре 5...15 °С. Соотношение объемных долей подаваемой серной кислоты и углеводородов обычно составляет (1,1...1,5) : 1.

При получении алканов C_8 сырье (C_4 -фракцию) соединяют с возвратным потоком изобутана, охлаждают и подвергают контактированию с серной кислотой последовательно в реакторах 1 и 2 (рис. 9.8).

Реакционную смесь разделяют (расслаивают и отделяют от газовой части) в сепараторе-отстойнике 3, после чего серную кислоту возвращают на вход в реактор 1 и возможно частично в реактор 2.

Углеводородную смесь подвергают разделению в ректификационных колоннах 5...7, в результате чего получают изобутановый поток, который рециркулируют на вход в колонну 1, *n*-бутановый поток, который выводят из системы, легкий алкилат C_8 (основной продукт) и тяжелый алкилат.

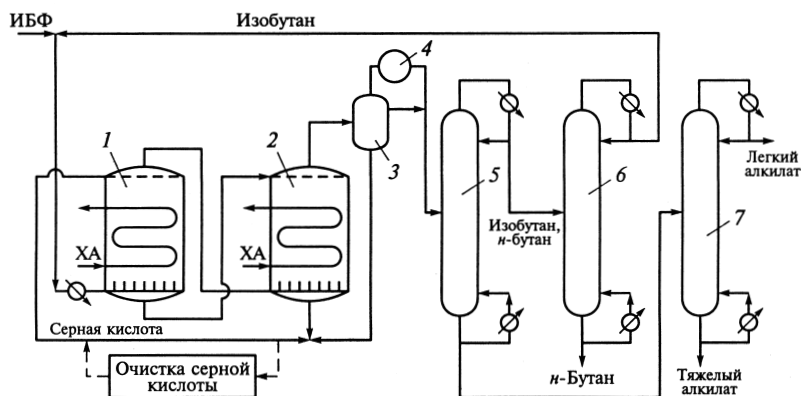


Рис. 9.8. Схема получения разветвленных алканов C_8 из изобутан-*n*-бутеновой фракции:

1 и 2 — контактные аппараты (реакторы); 3 — сепаратор-отстойник; 4 — компрессор; 5, 6 и 7 — ректификационные колонны; ИБФ — изобутан-*n*-бутеновая фракция; ХА — хладагент

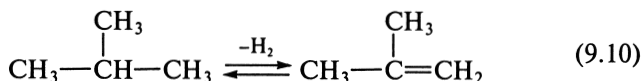
Конверсия *n*-бутенов и изобутана (с учетом его рециркуляции) близка к 100%-ной.

9.3. Каталитическое дегидрирование углеводородов

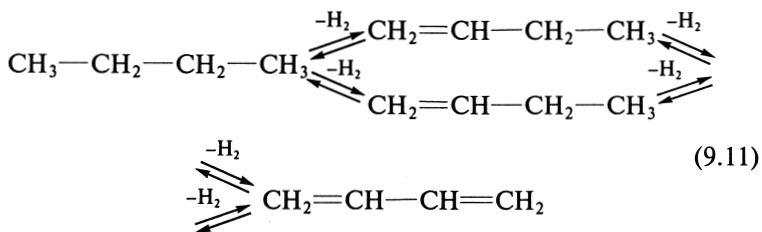
В отличие от дегидрирования углеводородов в процессе пиролиза, каталитическое дегидрирование обладает довольно высокой селективностью.

Основные особенности и аппаратное оформление. Каталитическое дегидрирование используют для превращения парафинов в олефины или диолефины с тем же числом углеродных атомов и такой же структурой углеродного скелета, а также для получения винил- и алкенилароматических углеводородов из соответствующих алкилароматических углеводородов. Наиболее широко каталитическое дегидрирование используют для получения следующих веществ:

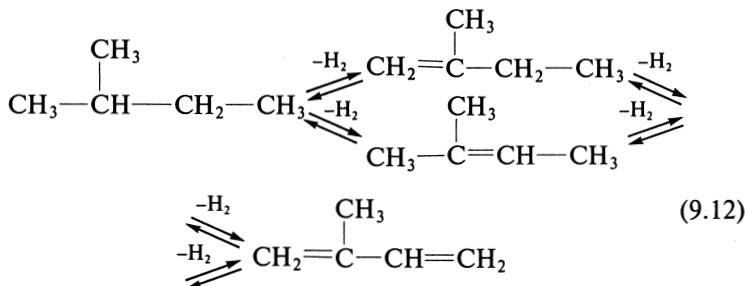
изобутилена из изобутана по реакции



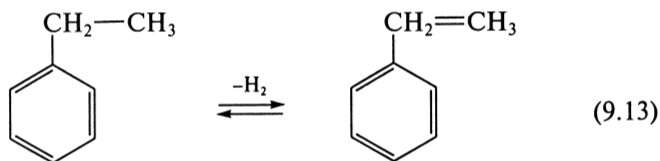
n-бутенов и 1,3-бутадиена из *n*-бутана по реакции



изоамиленов и изопрена из изопентана по реакции



стирола из этилбензола по реакции



Дегидрирование проводят в газовой фазе при температуре 550...650 °С в присутствии соответствующего твердого катализатора. При дегидрировании обычно используют:

катализаторы, содержащие оксиды хрома и алюминия, или катализаторы, содержащие платину на твердом носителе, при дегидрировании изобутана в изобутилен, *n*-бутана в *n*-бутилен, изопентана в изоамилен, а также при одностадийном дегидрировании *n*-бутана в 1,3-бутадиен;

катализаторы, содержащие оксиды железа, или катализаторы, содержащие фосфаты кальция и никеля, при дегидрировании *n*-бутоленов в 1,3-бутадиен и изопентенов в изопрен.

Реакции дегидрирования равновесны и сильно эндотермичны (идут с поглощением теплоты). Равновесие реакции дегидрирования типа $A \rightleftharpoons B + H_2$ выражается уравнением

$$K_p = \frac{p_B p_{H_2}}{p_A}, \quad (9.14)$$

где K_p — константа равновесия; p_A , p_B и p_{H_2} — парциальное давление соответственно веществ А, В и водорода в равновесной смеси.

Преобразование уравнения (9.12) дает выражение для соотношения количеств исходного вещества А и целевого вещества В:

$$p_B/p_A = K_p/p_{H_2}. \quad (9.15)$$

Из него видно, что соотношение p_B/p_A можно увеличить, если снизить парциальное давление водорода. Это достигается использованием вакуума (так делают при одностадийном дегидрировании *n*-бутана в 1,3-бутадиен) или введением инертного разбавителя, например воды, который при этом играет также роль теплоносителя (так делают при дегидрировании *n*-бутоленов в 1,3-бутадиен, изопентенов в изопрен и этилбензола в стирол).

В промышленности при каталитическом дегидрировании достигается конверсия, %:

| | |
|--|---------|
| изобутана в изобутилен | 50 |
| <i>n</i> -бутана в <i>n</i> -бутены | 45...50 |
| изопентана в изопентены | 35...40 |
| изопентенов в изопрен | 40...45 |
| этилбензола в стирол | 60 |
| <i>n</i> -бутана в 1,3-бутадиен (одностадийно) | 20 |

Одновременно с основными реакциями протекают побочные реакции, в частности реакции расщепления углеводородных молекул по связи С—С. Реально в разных процессах дегидрирования селективность превращения исходного углеводорода в целевой продукт составляет 70...90 %.

В большинстве процессов дегидрирования на катализаторе образуются отложения твердых высокомолекулярных продуктов (кокса). Поэтому катализаторы требуют регенерации, которая проводится выжиганием указанных отложений при подаче в реактор с катализатором воздуха обычно в отсутствие углеводородов.

Различные процессы дегидрирования сильно различаются по аппаратурно-технологическому оформлению. Чаще всего используют реакторы адиабатического типа:

со стационарными слоями катализатора;

с псевдооживленным («кипящим») слоем катализатора.

Типичный вариант реактора дегидрирования со стационарным слоем катализатора показан на рис. 9.9.

Этот реактор рассчитан на проведение дегидрирования с разбавлением водяным паром. Водяной пар выполняет две функции: подвода теплоты и разбавления реакционной смеси в целях увеличения конверсии сырья вследствие снижения парциального давления продуктов реакции. Реакторы такого типа используют, в частности, при дегидрировании *n*-бутенов в бутадиен, изопентенов в изопрен и этилбензола в стирол.

Обычно используется параллельно два или несколько таких реакторов. Когда необходима регенерация катализатора, соответствующий реактор освобождают от углеводородов, продувают

инертным газом и(или) водяным паром и проводят окислительную регенерацию путем подачи воздуха (обычно азотно-воздушной смеси для безопасности).

Широкое применение в промышленности нашли также процессы дегидрирования в реакторах с «кипящим» слоем катализатора (рис. 9.10). В них используют твердый катализатор с малым

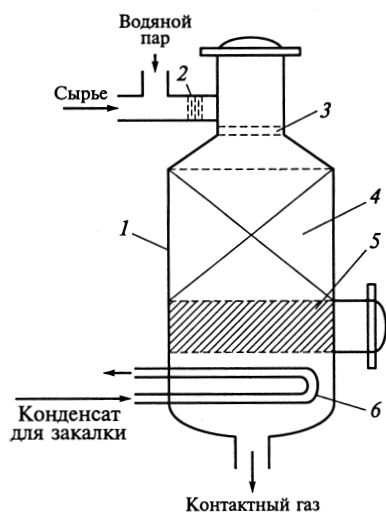


Рис. 9.9. Реактор дегидрирования со стационарным слоем катализатора:

1 — корпус; 2 — смесительное устройство; 3 — распределительное устройство; 4 — слой катализатора; 5 — слой инертной насадки (колец); 6 — охлаждающее устройство для заделки

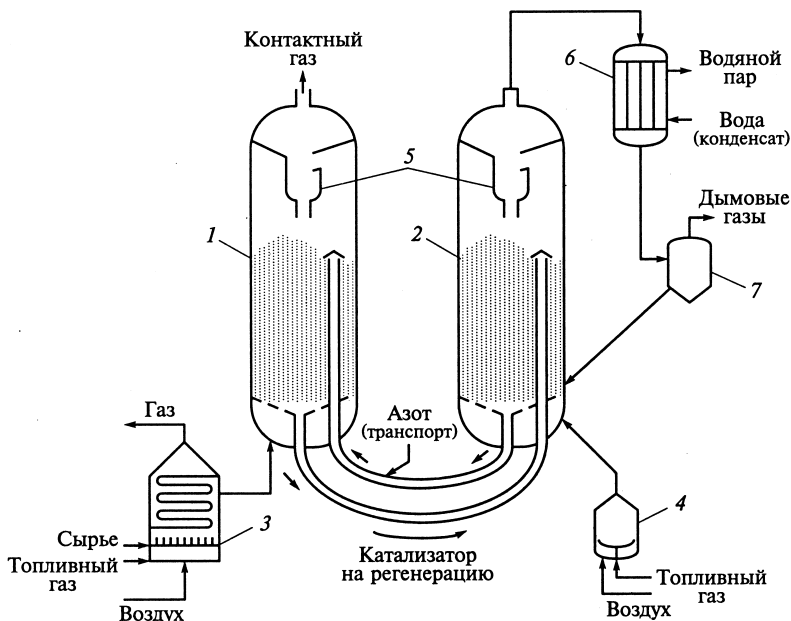


Рис. 9.10. Система реактор дегидрирования + регенератор для дегидрирования в «кипящем» слое катализатора:

1 — реактор дегидрирования; 2 — регенератор катализатора; 3 — печь для нагрева сырья; 4 — топка для сжигания топливного газа; 5 — циклоны для улавливания катализатора; 6 — котел-утилизатор; 7 — электрофильтр

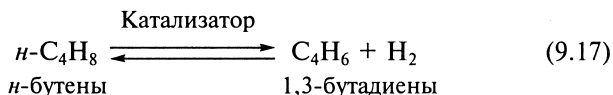
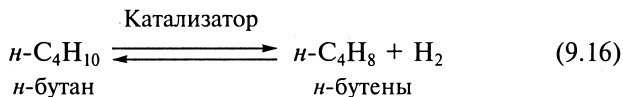
диаметром частиц, который в потоке газа поддерживается во взвешенном (псевдокипящем) состоянии. При этом часть катализатора непрерывно выводится в аппарат-регенератор, сходный по конструкции с реактором дегидрирования. В регенератор подают воздух, а также топливный газ. При этом в катализаторе выжигаются твердые отложения (происходит его регенерация), катализатор перегревается и затем поступает по соответствующей транспортной линии в реактор дегидрирования, где отдает теплоту в эндотермическом процессе дегидрирования.

При транспортировке катализатора из реактора в регенератор используется азот или воздух, из регенератора в реактор — азот.

Обычно применяется микросферический катализатор, содержащий оксиды хрома и оксид алюминия.

Процесс широко используется в промышленности для дегидрирования изобутана в изобутен, *n*-бутана в *n*-бутены и изопентана в изопентены. Достоинствами процесса являются его непрерывность и отсутствие необходимости подавать водяной пар в качестве теплоносителя.

**Производство 1,3-бутадиена дегидрированием *n*-бутана и *n*-бу-
тенов.** В основе дегидрирования лежат следующие реакции:



Указанные реакции являются равновесными и проходят с большим поглощением теплоты (являются эндотермическими) при газообразном состоянии веществ в присутствии твердых катализаторов, в качестве которых обычно используют сочетание оксидов хрома и алюминия или платину на носителе (при дегидрировании *n*-бутенов часто применяют железооксидные катализаторы). Дегидрирование проводят при температуре 530...650 °С.

Конверсия *n*-бутана и *n*-бутенов за проход никогда не бывает полной и обычно не превышает 50 %. Одновременно с основными реакциями проходят побочные реакции, в частности реакции расщепления молекул углеводородов C₄-фракции (крекинга). Селективность превращения *n*-бутана в 1,3-бутадиен обычно составляет 75...85 %.

Процесс превращения *n*-бутана в 1,3-бутадиен может осуществляться в одну или две стадии. Раньше в России и других странах использовали преимущественно двухстадийное дегидрирование.

При *двухстадийном дегидрировании *n*-бутана в 1,3-бутадиен* на первой стадии *n*-бутан дегидрируют в *n*-бутены (обычно используют дегидрирование в «кипящем» слое катализатора), из выходящей из реактора газовой смеси (контактного газа) выделяют смесь углеводородов C₄ и затем из нее экстрактивной ректификацией выделяют *n*-бутены, а *n*-бутан возвращают на вход в реактор(ы) дегидрирования первой стадии.

На второй стадии *n*-бутены дегидрируют в 1,3-бутадиен в стационарном слое катализатора с подачей перегретого водяного пара. Из образующейся газовой смеси выделяют смесь углеводородов C₄ с помощью абсорбции «тяжелым» растворителем и затем из указанной смеси экстрактивной ректификацией (или хемосорбцией) извлекают 1,3-бутадиен, а *n*-бутены возвращают на вход в реактор(ы) второй стадии дегидрирования (рис. 9.11, а).

Двухстадийное дегидрирование сложно, дорого, особенно его вторая стадия, и в значительной степени вытеснено одностадийным дегидрированием (рис. 9.11, б).

Процесс *одностадийного дегидрирования *n*-бутана в 1,3-бутадиен* более экономичен по сравнению с двухстадийным дегидрированием.

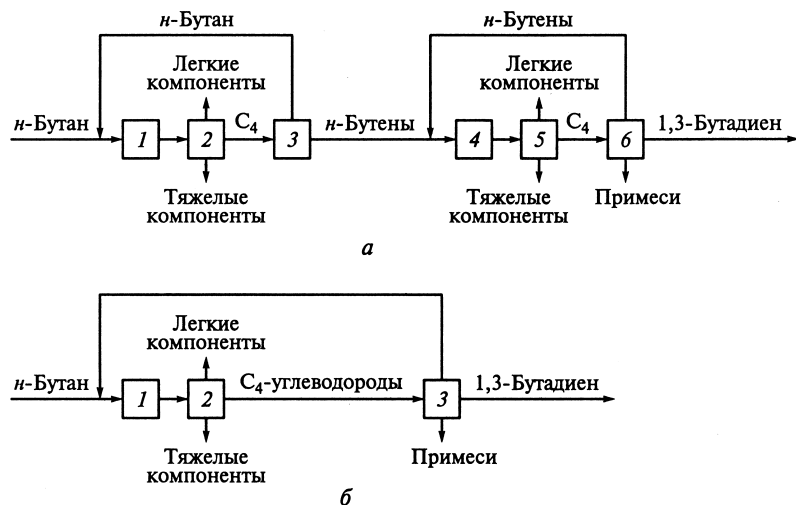
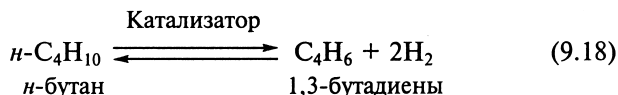


Рис. 9.11. Блок-схемы получения 1,3-бутадиена из *n*-бутана дегидрированием при двухстадийном (а) и одностадийном (б) дегидрировании:

1 и 4 — дегидрирование первой и второй стадий; 2 и 5 — газоразделение первой и второй стадий; 3 и 6 — экстрактивная ректификация первой и второй стадий

Одностадийное дегидрирование *n*-бутана можно обобщенно выразить реакцией



В мире используется два основных варианта одностадийного дегидрирования *n*-бутана в 1,3-бутадиен:

вакуумное дегидрирование на твердом алюмохромовом катализаторе;

дегидрирование на катализаторе, содержащем платину.

Экономические показатели этих процессов близки, однако по аппаратурно-технологическому оформлению узлов дегидрирования они резко различаются.

В технологии одностадийного вакуумного дегидрирования используются минимум три или четыре адиабатических реактора. Каждый из реакторов работает циклически: сначала в нем проводят дегидрирование *n*-бутана и *n*-бутиленов, а затем (после вытеснения углеводородов) — регенерацию катализатора подачей воздуха и возможно топливного газа. При этом выжигаются твердые отложения на катализаторе, и катализатор перегревается. После удаления воздуха и активации катализатора продувкой водородом или содержащим водород абгазом реактор вновь используют для

дегидрирования *n*-бутана. При этом перегретый катализатор отдает теплоту для осуществления эндотермического процесса дегидрирования. Таким образом, катализатор играет роль теплоносителя: аккумулятора теплоты при его регенерации и источника теплоты при дегидрировании. Реально процесс в каждом реакторе имеет четыре цикла:

дегидрирование (обычно 8...9 мин);

продувка водяным паром для вытеснения углеводородов;

окислительная регенерация катализатора с подачей воздуха (8...9 мин);

удаление воздуха и активация катализатора подачей водородсодержащего газового потока (обычно абгаза) — смеси водорода и легких углеводородов, в основном метана, остающейся после извлечения углеводородов C_4 из контактного газа дегидрированием.

Циклы в разных реакторах не совпадают, а наоборот, подобраны таким образом, что в первом реакторе проходит дегидрирование, во втором — продувка водяным паром, в третьем — окислительная регенерация, в четвертом — удаление воздуха и активация катализатора. Функции реакторов периодически меняются: например, в четвертом реакторе ведется дегидрирование, в первом — продувка водяным паром, во втором — окислительная регенерация, в третьем — удаление воздуха плюс активация катализатора и т. д.

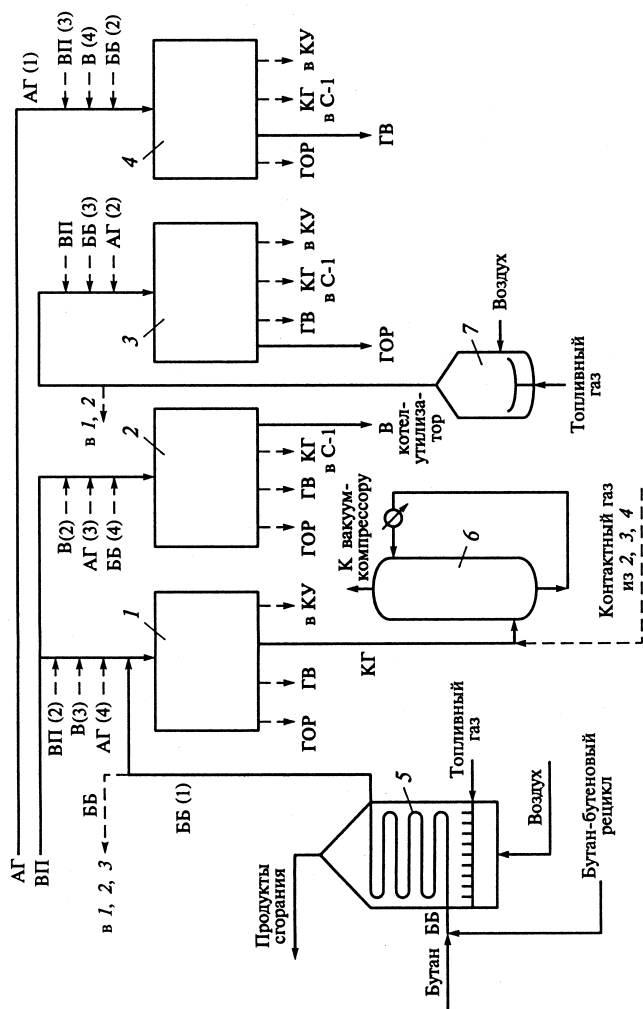
На рис. 9.12 приведена схема реакционного узла дегидрирования *n*-бутана.

Пример дан применительно к стадии цикла, когда дегидрирование осуществляется в первом реакторе P-1. Сплошными линиями показаны потоки, которые поступают в реакторы и выводятся из них на данной (первой) стадии цикла. Пунктиром указаны потоки, которые будут подаваться в реакторы или выводиться из них на других стадиях общего цикла работы установки, причем цифрами в скобках у названий потоков указаны номера циклов, во время которых каждый указанный поток будет подаваться в соответствующий реактор.

Благодаря правильно подобранным циклам узел дегидрирования в целом непрерывно принимает сырье и выдает контактный газ, направляемый в системы разделения.

Дегидрирование происходит при температуре 570...620 °С на входе в реактор и 530...540 °С на выходе из реактора, при этом поддерживают вакуум 11...23 кПа.

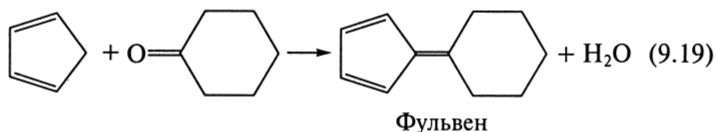
Производство изопрена дегидрированием изопентана. Изопрен из изопентана обычно получают двухстадийным дегидрированием. При этом блок-схема процесса аналогична приведенной на рис. 9.11 применительно к производству 1,3-бутадиена. Разумеется, в схеме следует использовать: вместо *n*-бутана — изопентан, вместо *n*-бутенов — изопентены, вместо 1,3-бутадиена — изопрен.

Рис. 9.12. Схема реакционного узла одностадийного дегидрирования *n*-бутана в 1,3-бутадиен:

1...4 — реакторы; 5 — трубчатая печь; 6 (С-1) — скруббер масляного охлаждения; 7 — топка для нагрева воздуха; ББ — бутан-бутеновая смесь; ВП — водяной пар; В — воздух; АГ — абгаз; КГ — контактный газ дегидрирования; ГОР — газы окислительной регенерации; ВГ — газовые выбросы после стадии 4; КУ — котел-утилизатор

Основные различия процессов находятся в сфере выделения и очистки мономера. При отделении изопентана от изопентенов и пентадиенов (изопрена и пипериленов) от изопентенов экстрактивной ректификацией в качестве экстрагента обычно используется N,N-диметилформамид, в то время как в процессе производства 1,3-бутадиена, как правило, — ацетонитрил.

В процессах дегидрирования частично идет скелетная изомеризация *изо*-углеводородов C₅ в углеводороды C₅ нормального строения. В частности, образуются пиперилены в количестве 10 % от количества образующегося изопрена. Присутствие полярного экстрагента не влияет на относительную летучесть изопрена и пипериленов. Поэтому на второй стадии экстрактивной ректификацией (с десорбцией) выделяют смесь изопрена и пипериленов, которую затем подвергают ректификации и сверху выводят изопрен, а снизу (в качестве кубового продукта) пиперилены. Затем изопрен подвергают тонкой очистке от вредных для полимеризации микропримесей химическими способами и водной отмывкой. Очистку от циклопентадена проводят путем взаимодействия с циклогексаном в щелочной среде по реакции



Изопрен затем легко отгоняется от образующегося фульвена. Присутствующие в изопрене α -ацетиленовые углеводороды подвергают селективному гидрированию в жидкой фазе при температуре 20... 40 °С в присутствии катализатора, содержащего никель на твердом носителе, обычно на кизельгуре.

Товарный изопрен содержит не более 0,0001 % циклопентадена, 0,0005 % α -ацетиленов и 0,0005 % карбонильных соединений и используется для получения стереорегулярного полиизопренового каучука (СКИ) путем полимеризации в присутствии металлоорганических катализаторов.

Производство стирола дегидрированием этилбензола. Дегидрирование этилбензола в стирол проводят в газообразном состоянии в реакторах со стационарным слоем катализатора (обычно железно-окисного типа) при температуре 550... 630 °С с разбавлением водяным паром. Массовое соотношение этилбензол: водяной пар составляет 1:(2,8... 3,5). Дегидрирование проводят при атмосферном давлении или в умеренном вакууме.

Сложной задачей является выделение стирола из смеси, образующейся при дегидрировании. Ее компоненты не образуют между собой азеотропов и для их разделения не требуется применения процессов со специальными разделяющими агентами

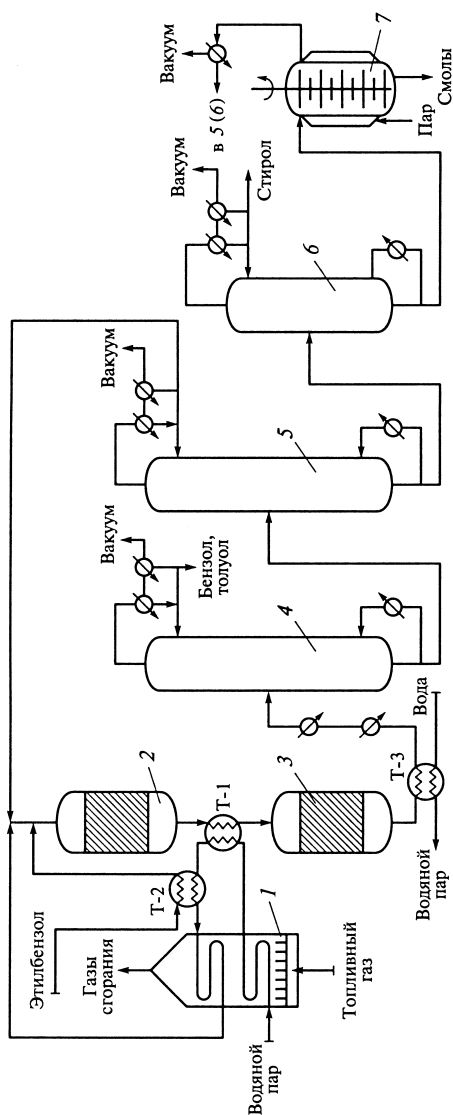


Рис. 9.13. Схема получения стирола из этилбензола.

1 — пароперегревательная печь; 2, 3 — реакторы дегидрирования; 4, 5, 6 — реакторы дегидрирования; 4, 5, 6 — реакторы дегидрирования; 7 — роторно-пленочный испаритель; Т-1, Т-2, Т-3 — теплообменники

(например, экстрактивной ректификации), а достаточно обычной эффективной ректификации. Сложность состоит в том, что разделяемые углеводороды имеют высокую температуру кипения (у стирола 145,1 °С, у этилбензола 135,4 °С при давлении 0,1 МПа). При разделении стирол склонен к термополимеризации, что может приводить к закупориванию твердыми отложениями ректификационных колонн и особенно кипятильников. Для подавления термополимеризации в систему ректификации вводят ингибиторы полимеризации (некоторые аминопроизводные соединения, хинон и т.п.).

Водяной пар перегревают в пароперегревательной печи 1 (рис. 9.13) до температуры 700...750 °С, после чего используют для подогревания реакционной смеси между реакторами 2 и 3. Затем водяной пар дополнительно нагревают в печи 1, испаряют и подогревают с его помощью поток исходного этилбензола; далее перегретый этилбензол и водяной пар подают в реактор 2. Из него после дополнительного подогревания реакционная смесь (контактный газ) поступает в реактор 3.

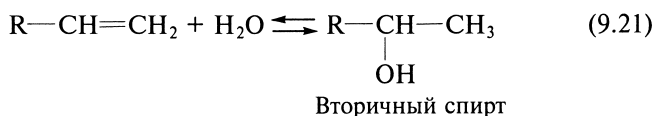
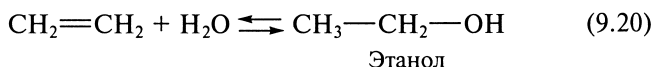
Теплоту выходящего из реактора 3 контактного газа используют для получения водяного пара в Т-3. Далее содержащиеся в контактном газе углеводороды охлаждают, конденсируют, подвергают разделению в трех последовательных ректификационных колоннах 4, 5, 6, работающих под вакуумом.

Сверху колонны 4 выводят бензол-толуольную смесь («бентол»), сверху колонны 5 выводят этилбензол, который рециркулируют на дегидрирование в реактор 2, и сверху колонны 6 выводят товарный стирол.

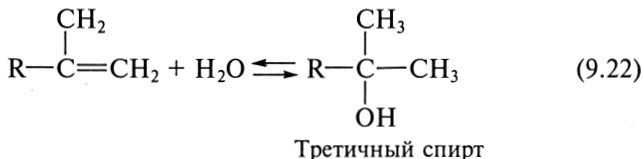
Кубовый поток ректификации стирола снизу колонны 6 подают в роторно-пленочный испаритель 7, где стиролсодержащий поток отделяют от смол и возвращают в колонну 6. В ректификационных колоннах сверху поддерживают остаточное давление: в 4 и 5 — 12,5 кПа, в 6 — 4 кПа. В качестве массообменных элементов в ректификационных колоннах используют насадку с низким сопротивлением или тарелки провального типа.

9.4. Гидратация алкенов и дегидратация спиртов

В основе большинства процессов гидратации алкенов и дегидратации образующихся спиртов лежат обратимые реакции:



(если R — метильная группа, то образуется изопропанол, если R — этильная группа, то образуется вторичный бутанол)

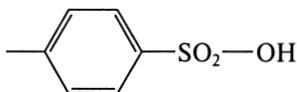


(если R — метильная группа, то образуется *трет*-бутанол, если R — этильная группа, то образуется *трет*-пентанол).

Характерно, что первичный спирт получается лишь при гидратации этилена. Из других алкенов образуются вторичные (из не *трет*-алкенов) или третичные (из *трет*-алкенов) спирты.

В качестве катализаторов гидратации и дегидратации необходимы сильные кислоты. Недостатком применения свободных кислот является их высокая коррозионная агрессивность и необходимость использования для реакторов дорогостоящих коррозионно-стойких материалов.

В последнее время все большее распространение получает применение сульфокатионитов, представляющих собой иммобилизованную (присоединенную к полимеру) серную кислоту. Обычно сульфокатиониты получают сульфированием сополимера стирола с дивинилбензолом. В них серная кислота присоединена к бензольному кольцу и активными элементами являются группы



Реакции гидратации являются обратимыми (равновесными) и сильно экзотермическими. Обычно образование спирта сопровождается выделением теплоты в количестве 42...46 кДж/моль.

Раньше в ряде процессов использовали двухступенчатую гидратацию, при которой сначала при взаимодействии алкена со свободной серной кислотой образовывалась алкилсерная кислота, а затем ее гидролизировали с получением спирта. Сейчас в промышленности преобладает применение прямой гидратации.

Побочными продуктами гидратации являются в основном эфиры. Например, при гидратации этилена образуется диэтиловый эфир $\text{C}_2\text{H}_5-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5$.

По реакционной способности алкены составляют ряд: этилен < не *трет*-алкены << *трет*-алкены.

Трет-алкены, в частности изобутен, легко гидратируются в присутствии сильной кислоты или кислого катионита при температуре 70...80 °С. Для гидратации пропена требуется температура выше 100 °С, а для гидратации этилена — более 200 °С.

При повышении температуры и создании условий отгонки алкенов вторичные и особенно третичные спирты дегидратируются на тех же катализаторах.

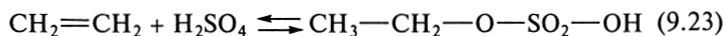
Последовательное сочетание гидратации алкена и дегидратации образующегося спирта (после его выделения) может использоваться для извлечения алкенов из сложных углеводородных смесей. В частности, этот способ нашел широкое промышленное применение для извлечения изобутена из сложных смесей углеводородов C_4 (C_4 -фракций).

Производство этанола гидратацией этилена. В промышленности используется два основных способа производства этанола из этилена:

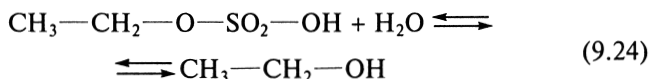
прямая гидратация в присутствии кислого катализатора;

двухступенчатое превращение с промежуточным получением этилсерной кислоты и ее последующим гидролизом (сернокислотный способ).

В первом способе непосредственно осуществляется реакция гидратации (9.21). Второй способ является более старым и сложным. В основе его лежат реакции получения этилсерной кислоты:



и ее гидролиза:



Существенным недостатком второго способа является высокая коррозионная агрессивность рабочей среды, а также образование большого (до 10 %) количества побочных продуктов.

В России и за рубежом широко распространен способ прямой гидратации этилена. В качестве катализатора обычно используют фосфорную кислоту на пористом носителе, как правило, силикагеле. Гидратацию проводят при давлении 7...8 МПа, температуре 260...300 °С и молярном соотношении вода:этилен = (0,6...0,7):1. Небольшое количество фосфорной кислоты уносится с катализатора и постоянно вводится фосфорная кислота для компенсации ее уноса.

Принципиальная технологическая схема процесса получения этанола прямой гидратацией этилена приведена на рис. 9.14.

Этилен компримируют в компрессоре 7, подогревают и смешивают с водным конденсатом в смесителе 8. Далее смесь подвергается дополнительному нагреванию с испарением воды из нее в теплообменниках под действием теплоты горячего реакционного газа. Далее происходит нагревание смеси до температуры 260...290 °С в змеевике трубчатой топливной печи 2, где сжигается газообразное или жидкое топливо.

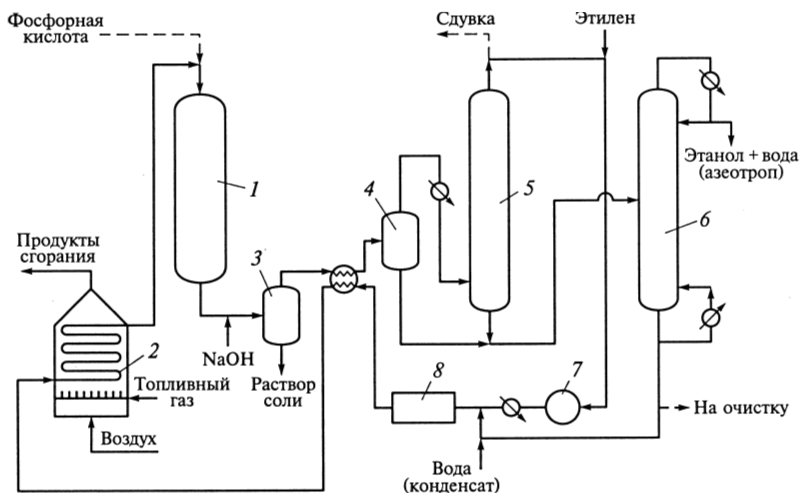


Рис. 9.14. Схема получения этанола гидратацией этилена:

1 — реактор; 2 — топливная печь; 3, 4 — сепараторы; 5 — абсорбционная колонна; 6 — колонна ректификации этанола от воды; 7 — компрессор; 8 — смеситель

Далее исходная смесь поступает в реактор 1, содержащий катализатор (фосфорная кислота на твердом носителе). В выходящем из реактора контактном газе фосфорную кислоту нейтрализуют подачей раствора NaOH; раствор образующейся соли отделяют в сепараторе 3.

После этого контактный газ охлаждается, проходя теплообменники, большая часть воды и спирта конденсируется, отделяется в сепараторе 4 и направляется в колонну ректификации этанола от воды (колонну 6).

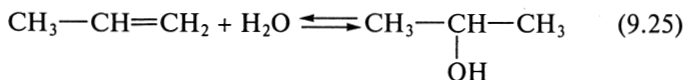
Поток этилена с примесью этанола отмывают от этанола в абсорбционной колонне 5, орошаемой водным конденсатом. Выводимый снизу колонны 5 раствор спирта в воде присоединяют к раствору, выводимому из сепаратора 4. Сверху колонны 5 выводят непрореагировавший этилен, который затем компримируют и совместно со свежим этиленом и водным конденсатом через описанную выше систему теплообмена и нагревания направляют (рециркулируют) в реактор 1.

В ректификационной колонне 6 сверху выводят водный азеотроп этанола с водой (массовая доля воды 4...5%), а снизу — поток воды, который присоединяют к вводимому в процесс водному конденсату.

За проход конверсия этилена составляет 4...6%, однако благодаря рециркуляции этилена достигается почти полная конверсия его в процессе.

Обычно товарным продуктом служит 95...96%-ный этанол (остальное — вода), а если требуется — 100%-ный этанол, который подвергают дополнительной осушке.

Производство изопропанола гидратацией пропилена. Гидратация пропилена происходит существенно легче, чем гидратация этилена. При этом происходит реакция



Гидратация приводит к образованию именно пропанола и не позволяет получать *n*-пропанол (последний получают методами оксосинтеза).

В качестве катализатора при гидратации пропилена можно использовать термостойкие сульфокатиониты. Это дает существенное преимущество по сравнению с использованием в качестве катализатора фосфорной кислоты на носителе, так как серно-кислотные группы химически связаны с полимерной матрицей и практически исключается проблема уноса кислоты с катализатора. К тому же серная кислота (и соответствующие сернокислотные группы) более сильный катализатор, чем фосфорная.

Гидратация происходит при температуре 125...145 °С и давлении 6...10 МПа. Углеводородным сырьем может служить как концентрированный пропилен, так и его смесь с пропаном. Воду подают в молярном избытке по отношению к пропилену.

В качестве реакционного узла (реактора) используется колонный аппарат с несколькими слоями катализатора.

Пропилен или пропан-пропиленовую смесь вводят в реактор *1* (рис. 9.15) сверху. Воду подают несколькими потоками: часть — сверху реактора, а остальное количество — через распределительные устройства между слоями катализатора. Подача воды между слоями позволяет предотвратить чрезмерное разогревание реакционной смеси.

Реакционная смесь снизу реактора *1* поступает сначала в сепаратор высокого давления *2*, а затем через теплообменник — в сепаратор низкого давления *3*. Испаренный пропилен (или пропан-пропиленовую смесь) большей частью рециркулируют на вход в реактор *1*. Водный раствор изопропанола из сепаратора *3* подают в ректификационную колонну *5*, где сверху отгоняют относительно низкокипящие примеси: диизопропиловый эфир (ДИПЭ), образующиеся в небольшом количестве гексены, неиспарившийся в сепараторах пропилен (или пропан-пропиленовую смесь). Иногда сверху колонны *5* выводят парциальный конденсат и из него — неконденсирующиеся более легкие компоненты (см. рис. 9.15). Снизу колонны *5* выводят водный раствор изопропанола, подаваемый в колонну *6*. Сверху колонны *6* выводят азеотроп изопропанола с

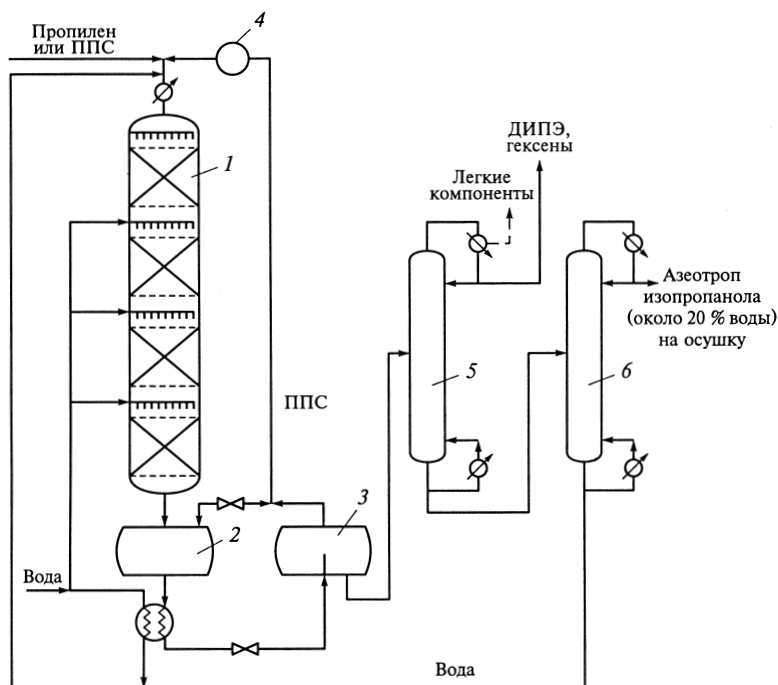


Рис. 9.15. Схема получения изопропанола гидратацией пропилена:

1 — реактор; 2 — сепаратор высокого давления; 3 — сепаратор низкого давления; 4 — компрессор; 5, 6 — ректификационные колонны; ППС — пропилен-пропановая смесь; ДИПЭ — диизопропиловый эфир

примерно 20 % воды, а снизу — водный поток, возвращаемый в реактор 1.

Степень превращения пропилена за один цикл достигает 75 %. Рециркулирующей пропилена достигается его почти полная конверсия в процессе.

Если в качестве сырья используют пропан-пропенную смесь, то рециркулируемая смесь может быть подвергнута ректификации: снизу ректификационной колонны удаляется пропан, а в рецикл возвращается обогащенная пропаном смесь. В этом случае можно достичь общей конверсии пропилена в процессе более 90...95 %.

Получение трет-бутанола и производство изобутилена дегидратацией трет-бутанола. Получение трет-бутанола относительно легко осуществляется при жидкофазной гидратации изобутилена (изобутена) на сульфокатионитных катализаторах. Для этого достаточны температура 75...85 °С и давление 2 МПа. Гидратация

может проводиться в прямо- или противоточных аппаратах, в частности в реакционном аппарате, аналогичном показанному на рис. 9.15 для процесса получения изопропанола.

Целью гидратации изобутилена в промышленности в основном является не получение *трет*-бутанола, а извлечение чистого изобутилена из углеводородных смесей, например из C_4 -фракций, получаемых при разделении продуктов пиролиза.

При использовании умеренной температуры (75...85 °С) *n*-бутилены (а тем более бутан) с водой практически не реагируют. Поэтому можно превратить содержащийся в углеводородной смеси изобутилен в *трет*-бутанол, отогнать от него оставшиеся углеводороды и потом провести дегидратацию *трет*-бутанола с получением чистого изобутилена.

Реакция изобутилена с водой является равновесной. В жидкофазной системе под давлением образуется преимущественно *трет*-бутанол. Однако, если в присутствии катализатора подводится теплота и создаются условия для отгонки изобутилена, то достигается практически полное разложение (дегидратация) *трет*-бутанола с образованием изобутилена и воды.

Принципиальная схема извлечения изобутилена из смесей C_4 углеводородов с промежуточным образованием и последующим разложением *трет*-бутанола приведена на рис. 9.16.

Смесь углеводородов C_4 , включающую в себя изобутилен (C_4 -смесь) и воду, подают в узел гидратации изобутилена, который выполняется в виде прямо- или противоточных последовательных реакторов либо многозонного колонного жидкофазного аппарата, подобного показанному на рис. 9.15 для гидратации пропилена.

Из узла гидратации выводят два потока, один из которых является раствором *трет*-бутанола в непрореагировавших углеводородах; его направляют в ректификационную колонну 1.

Другой поток является раствором *трет*-бутанола в воде; его направляют в ректификационную колонну 2 или непосредственно в колонну дегазации 3.

Из колонны 1 сверху выводят смесь непрореагировавших углеводородов (остаток C_4), а снизу — поток, содержащий *трет*-бутанол и частично воду (5...10 %). Из колонны 2 (если она используется) сверху выводят азеотроп *трет*-бутанола с водой (около 16 %), а снизу — воду.

Потоки, содержащие *трет*-бутанол и воду, далее объединяют и подвергают дополнительной дегазации в колонне 3 и затем кубовый остаток направляют в реакционно-ректификационный аппарат 5 для дегидратации *трет*-бутанола. В верхней или средней зоне этого аппарата находится формованный сульфокатионитный катализатор, а в нижней зоне — ректификационные тарелки. Снизу аппарата 5 выводят воду, объединяют ее с потоком воды из куба колонны 2, пропускают сначала через анионитовый фильтр 6, а

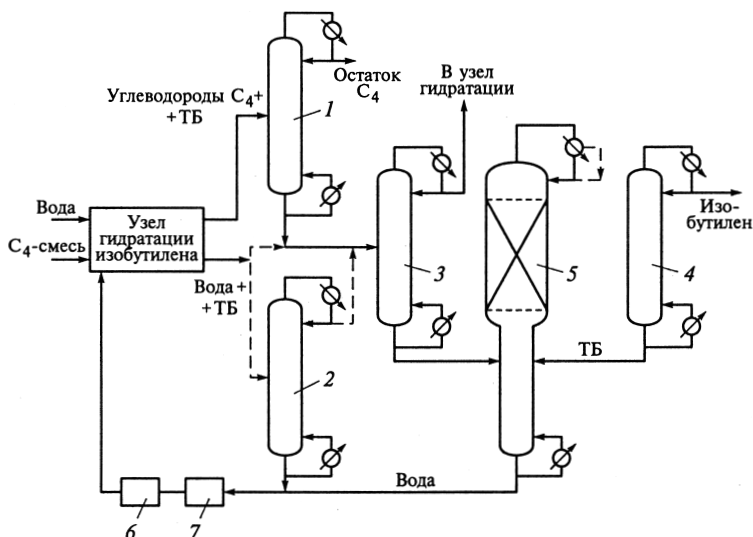


Рис. 9.16. Схема выделения изобутилена из смеси C_4 -углеводородов с промежуточным получением *трет*-бутанола:

1... 4 — ректификационные колонны; 5 — реакционно-ректификационный аппарат; 6 — анионитовый фильтр; 7 — катионитовый фильтр; ТБ — *трет*-бутанол

затем через катионитовый фильтр 7 для удаления примесей (в основном железа) и возвращают в узел гидратации изобутилена.

Сверху аппарата 5 выводят изобутилен, который затем подвергают ректификации от примесей (*трет*-бутанол и др.) в колонне 4. Сверху колонны 4 выводят изобутилен, а снизу — поток, содержащий преимущественно *трет*-бутанол, который в основном возвращают в аппарат 5.

В узле гидратации используют мелкозернистый или формованный сульфокатионитный катализатор, а в аппарате 5 — обязательно формованный катализатор (обычно КУ-2ФПП) в виде колец высотой 10... 15 мм и диаметром 5... 10 мм. Мелкозернистый катализатор в аппарате 5 использовать нельзя, так как необходимо достаточно большое свободное сечение для прохождения парового потока.

В узле (зоне) гидратации поддерживают температуру 75... 85 °С и давление, необходимое для пребывания углеводородов C_4 в жидком состоянии (обычно 1,5... 2 МПа). В зоне дегидратации (в аппарате 5) поддерживают температуру 85... 90 °С и давление 0,2... 0,5 МПа.

Конверсия изобутилена составляет 95 %, концентрация получаемого изобутилена — 99,95 %. Столь высокая концентрация изо-

бутилена необходима для использования его в качестве мономера для получения бутилкаучука.

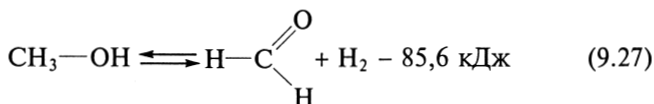
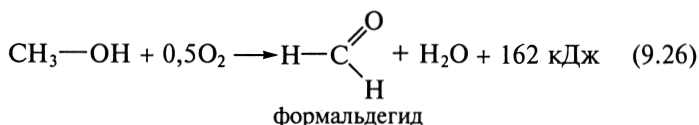
9.5. Окисление органических веществ

Окисление органических веществ широко применяется в технологии основного органического синтеза. В качестве окислителей обычно используют кислород воздуха или гидропероксиды углеводородов (гидропероксид *трет*-бутила, гидропероксид изопропилбензола и т.д.), которые, в свою очередь, обычно получают путем окисления соответствующих углеводородов кислородом воздуха.

В зависимости от окисляемого агента и поставленной цели окисление проводят либо в отсутствие катализатора, либо в присутствии катализаторов, обладающих необходимой активностью и селективностью. Различные процессы окисления проводят в жидкой или газовой фазе.

Производство формальдегида из метанола. Широко распространено производство формальдегида окислительной конверсией метанола в присутствии серебряного катализатора. Обычно используется катализатор, в котором серебро нанесено на пористый твердый носитель, в частности катализатор «серебро на пемзе», либо катализатор в форме серебряных сеток или губки.

Процесс проводят в газовой фазе при температуре 500...700 °С. При этом протекают реакции



Основное количество (85...96 %) формальдегида образуется по первой реакции. Роль второй реакции возрастает при повышении температуры до 700 °С, что, однако, связано со снижением селективности, либо при избытке кислорода, который связывает образующийся водород. Чаще всего процесс проводят при молярном соотношении кислород:метанол = (0,28...0,33):1.

Принципиальная технологическая схема процесса получения формальдегида окислением метанола с использованием катализатора «серебро на пемзе» приведена на рис. 9.17.

Поступающий метанол (обычно с 10...30 % воды) в потоке воздуха испаряют в теплообменнике — испарителе 1, затем спирт-

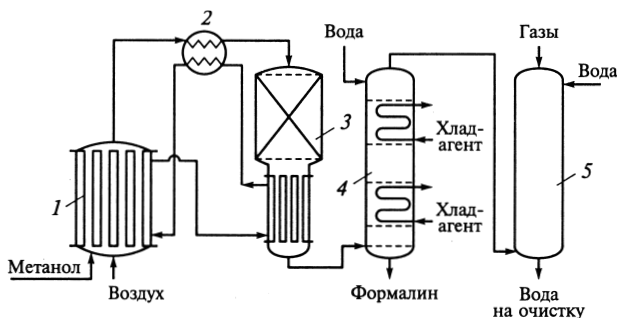


Рис. 9.17. Схема получения формальдегида окислением метанола:

1 — испаритель; 2 — перегреватель; 3 — реактор; 4 — абсорбер; 5 — скруббер отмывки отходящих газов

товоздушную смесь перегревают в теплообменнике — перегревателе 2 и подают сверху в реактор 3, содержащий катализатор («серебро на пемзе»).

Выходящий из реакционной зоны реактора 3 контактный газ поступает в его теплообменную кожухотрубчатую зону, где охлаждается до температуры 140°C вследствие испарения воды и подогрева образующегося водяного пара, который далее используют на нагревание и испарение сырья, и поступает снизу в абсорбер 4, орошаемый сверху водой. Абсорбер имеет зоны промежуточного охлаждения (теплосъема) со встроенными холодильниками.

Снизу абсорбера выводят раствор формальдегида в воде (формалин), который при необходимости далее подвергают концентрированию и(или) обезметаноливанию.

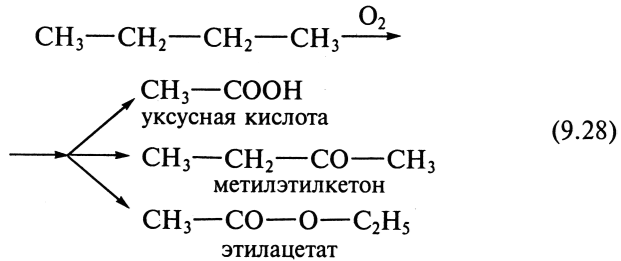
Выходящие сверху абсорбера 4 газы далее дополнительно отмывают водой в скруббере 5.

В реакционную зону испаренную исходную спирто-воздушную смесь вводят при температуре 300°C . В ходе экзотермической реакции температура повышается до $650\text{...}690^{\circ}\text{C}$. Выходящий из реактора 3 газ практически не содержит кислорода. Степень превращения метанола за цикл составляет $85\text{...}86\%$, селективность превращения метанола в формальдегид — $82\text{...}85\%$.

Производство уксусной кислоты из *n*-бутана. Окисление *n*-бутана является одним из наиболее распространенных и экономичных способов получения уксусной кислоты. Нередко окислению подвергают смесь алканов, в частности фракции $\text{C}_4\text{...C}_8$ или $\text{C}_5\text{...C}_8$. При этом образуется более широкий набор кислот — уксусная, пропионовая, янтарная и др.

Обычно окисление *n*-бутана в уксусную кислоту проводят в жидкой фазе при температуре $165\text{...}170^{\circ}\text{C}$ под давлением 6 МПа. В качестве окислителя используется кислород воздуха, в качестве

катализатора — соли (обычно ацетаты) кобальта или марганца. Протекают реакции



а также ряд других, побочных, реакций. Образование уксусной кислоты с деструкцией углеродной цепи преобладает над образованием других продуктов и составляет 80...90 % всех кислородсодержащих соединений.

Исходный *n*-бутан подают сверху в колонный реактор 1 (рис. 9.18). Туда же поступают содержащие *n*-бутан возвратные потоки и возвратный кубовый продукт, получаемый при последующей ректификации.

Снизу в реактор 1 подают воздух. Сверху реактора 1 выводят горячий газовый поток, теплоту которого используют для превращения воды в пар в котле-утилизаторе 2, затем несконденсиро-

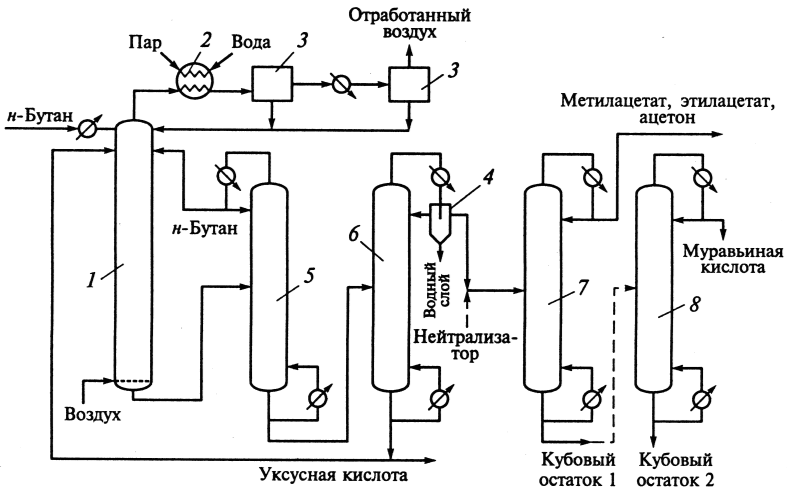


Рис. 9.18. Схема получения уксусной кислоты жидкофазным окислением *n*-бутана:

1 — реактор; 2 — котел-утилизатор; 3 — сепараторы; 4 — отстойник-сепаратор; 5...8 — ректификационные колонны

вавшуюся часть потока подвергают дополнительному охлаждению и оставшуюся часть воздуха выводят из системы. Сконденсировавшийся *n*-бутан выводят из сепараторов 3 и возвращают в реактор 1.

Снизу реактора 1 выводят смесь, содержащую уксусную кислоту, воду и побочные органические продукты. Первоначально из указанной смеси отделяют *n*-бутан в ректификационной колонне 5 и возвращают его в реактор 1.

Оставшуюся смесь подвергают последовательной ректификации с использованием ректификационных колонн 6, 7 и возможно 8.

В колонне 5 от уксусной кислоты отгоняют побочные продукты, и из куба колонны выводят уксусную кислоту: часть ее используют в качестве товарного продукта, а часть возвращают в реактор 1.

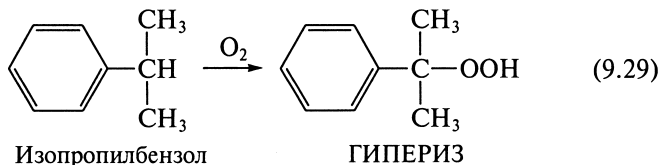
Конденсат колонны 6 подвергают расслаиванию. Выводимый водный слой перерабатывают отдельно, а выводимый органический поток непосредственно или после нейтрализации кислот направляют в ректификационную колонну 7.

Сверху колонны 7 выводят дистиллят, содержащий смесь растворителей — метилацетата, этилацетата и ацетона. Снизу этой колонны выводят кубовый остаток, который затем удаляют из системы или (если предварительно не было нейтрализации) направляют в колонну 8, сверху которой выводят муравьиную кислоту.

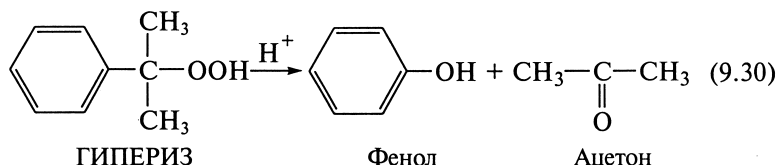
Из 1 т израсходованного *n*-бутана получают 0,8...0,9 т уксусной кислоты и до 0,6 т других ценных органических продуктов.

Производство фенола и ацетона окислением изопропилбензола. Широко распространено производство фенола и ацетона из изопропилбензола (кумола).

В основе процесса лежат реакции образования гидропероксида изопропилбензола (ГИПЕРИЗа)



и кислотно-каталитического разложения его с образованием фенола и ацетона:



Окисление изопропилбензола протекает по радикально-цепному механизму. Инициирование окисления осуществляют введением гидропероксида (обычно ГИПЕРИЗа) или реакционной массы, содержащей ГИПЕРИЗ.

Окисление проводят при температуре 105...120 °С, при повышенном давлении (0,4 МПа). В качестве окислителя используют кислород воздуха.

При получении гидропероксида образуется определенное количество побочных продуктов, главным образом спиртов и в меньшем количестве кетонов. В дальнейшем их выделяют из реакционных смесей уже на стадии разделения продуктов после разложения ГИПЕРИЗа.

Разложение ГИПЕРИЗа с образованием фенола и ацетона проводят в присутствии сильной кислоты, например 0,1%-ной H_2SO_4 . Практически полное разложение ГИПЕРИЗа в присутствии серной кислоты 0,05...1% (по массе) и температуре 50...60 °С достигается за 2...3 мин.

Принципиальная схема производства фенола и ацетона на основе окисления изопропилбензола приведена на рис. 9.19.

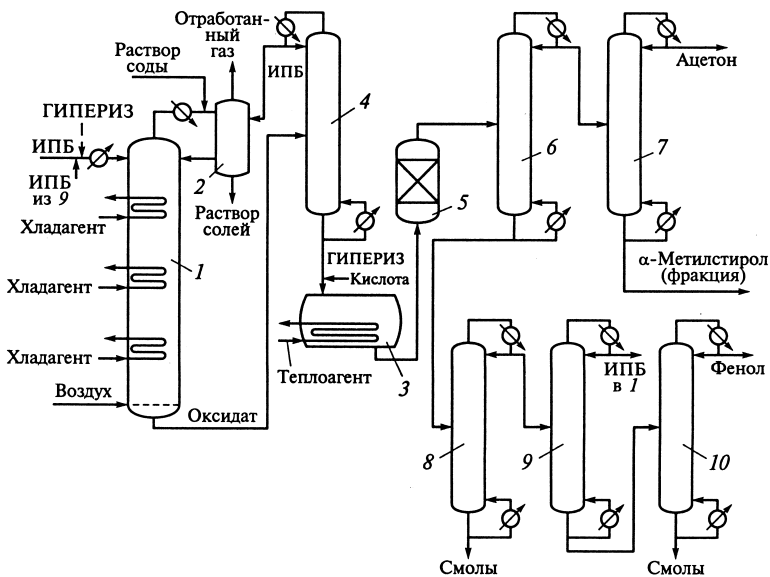


Рис. 9.19. Схема получения фенола и ацетона на основе окисления изопропилбензола:

1 — реактор окисления; 2 — сепаратор; 3 — реактор разложения ГИПЕРИЗа; 4, 6...10 — ректификационные колонны; 5 — анионитовый фильтр (нейтрализатор); ИПБ — изопропилбензол

Исходный изопропилбензол (ИПБ), рециркулируемый ИПБ и небольшое количество ГИПЕРИЗа смешивают, нагревают до температуры 110...120 °С и подают сверху в реактор окисления 1 — тарельчатый или насадочный колонный аппарат. Снизу в реактор 1 через распределительное устройство подают воздух. Для удаления реакционной теплоты и исключения излишнего разогрева в реакторе 1 находятся массообменные трубчатые устройства, через которые пропускают хладагент (обычно воду).

Сверху из реактора 1 выводят газопаровой поток, который подвергают охлаждению, затем нейтрализации водным раствором карбоната натрия и сепарированию в сепараторе 2.

Несконденсированный поток выводят из сепаратора 2. Органический слой конденсата возвращают в верхнюю часть реактора 1, а снизу сепаратора 2 выводят водный раствор солей.

Из нижней части реактора 1 выводят реакцию смесь (оксидат), который содержит 30 % ГИПЕРИЗа. Указанная смесь поступает в вакуумную ректификационную колонну 4, где отгоняют неокислившийся ИПБ, который возвращают в сепаратор 2 и далее в реактор 1.

Выводимый из куба колонны 1 поток смешивают с серной кислотой и подают в обогреваемый реактор разложения 3, где поддерживают температуру 50 °С. Из этого реактора реакцию смесь пропускают через анионитовый фильтр 5 для нейтрализации кислот и затем подвергают разделению в нескольких ректификационных колоннах.

Сверху колонны 6 выводят поток, содержащий главным образом ацетон, который затем дополнительно отгоняют в колонне 7 от примеси α -метилстирола.

Из нижней части колонны 6 выводят смесь, которую отгоняют в колонне 8 от смол. Затем в колонне 9 от фенола отделяют оставшееся количество непрореагировавшего ИПБ (его возвращают в реактор 1). Выводимый из куба колонны 9 фенол окончательно отгоняют от смол в колонне 10.

Из 1 т израсходованного ИПБ получают 0,68 т фенола, 0,4...0,42 т ацетона и 0,1 т фенольных смол.

9.6. Галогенирование углеводородов

Галогенирование, особенно хлорирование, широко используют в химической технологии.

Алканы (парафины) способны галогенироваться только путем замещения атомов водорода:

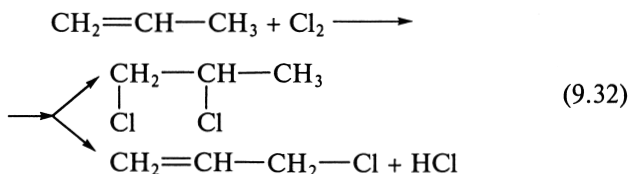


Происходящие при этом реакции имеют радикально-цепной характер. Таким способом получают хлорид метила CH_3Cl ($T_{\text{кип}} =$

= 23,7 °С), хлорид метилена CH_2Cl_2 ($T_{\text{кип}} = 39,8$ °С), хлороформ ($T_{\text{кип}} = 61,2$ °С), тетрахлорид углерода CCl_4 ($T_{\text{кип}} = 76,5$ °С), дихлорэтан $\text{C1CH}_2\text{—CH}_2\text{Cl}$ ($T_{\text{кип}} = 83,7$ °С) и другие алкилхлориды.

Алкены (олефины) способны как к заместительному галогенированию (с выделением, например, HCl), так и к аддитивному галогенированию (без отщепления водорода и выделения HHal). При галогенировании алкенов реакции аддитивного галогенирования имеют большое промышленное значение.

Например, пропилен под действием хлора вступает в реакции

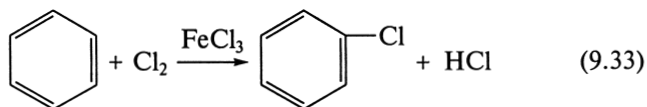


При температуре ниже 200 °С существенно преобладает первая из указанных реакций.

Ароматические соединения способны к следующим химическим превращениям под действием галогенов: замещению атомов водорода в ароматическом ядре или боковой цепи и присоединению хлора по кратным связям в ядре. Все эти процессы применяются в промышленности.

Важное значение имеют процессы галогенирования в ядре, в частности процессы хлорирования бензола. В качестве катализаторов хлорирования в ядре могут использоваться свободный йод, галогениды железа, алюминия, цинка, олова и другие апротонные кислоты (кислоты Льюиса). Наибольшее практическое значение получил хлорид железа (III).

Хлорирование бензола в производстве хлорбензола протекает по реакции



Обычно при проведении реакции поддерживают температуру 76...83 °С.

В качестве побочных протекают реакции образования дихлорпроизводных: *орто*- и *пара*-дихлорбензолов. Обычно, чтобы предотвратить образование значительного количества ди- и полихлорбензолов, хлорирование бензола ведут не полностью, а с конверсией 45...50 %. При этом образование ди- и полихлоридов не превышает 3...4 % от количества образующегося монохлорбензола.

Принципиальная схема производства хлорбензола приведена на рис. 9.20.

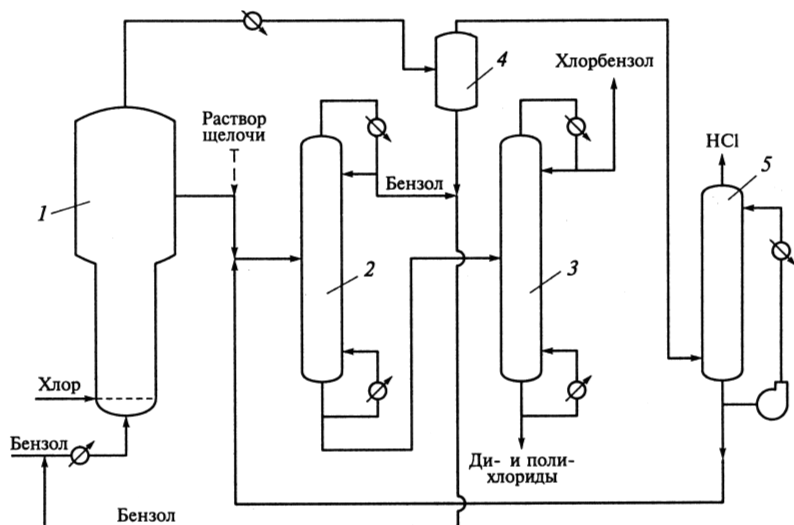


Рис. 9.20. Схема получения хлорбензола:

1 — реактор хлорирования; 2, 3 — ректификационные колонны; 4 — сепаратор; 5 — конденсатор смешивания

Хлорирование проводят в присутствии хлорида железа FeCl_3 в прямоточном реакторе (хлораторе) 1, в который подают снизу исходный бензол, хлор и рециркулируемый непревращенный бензол.

Из расширенной верхней части реактора 1 выводят жидкую реакцию смесь, содержащую 65 % бензола, 33... 34 % хлорбензола, 1,5 % ди- и полихлорбензолов, а также небольшое количество растворенного хлорида водорода и хлорида железа (III).

Указанную реакцию смесь подвергают тщательному разделению в ректификационных колоннах 2 и 3. Сверху колонны 2 выводят бензол, который рециркулируют на вход в реактор 1. Из верхней части колонны 3 выводят целевой хлорбензол, а из нижней — поток, содержащий ди- и полихлорбензолы.

Сверху реактора 1 выводят газообразную смесь, содержащую часть бензола. Смесь охлаждают до температуры 30°C , причем конденсируется $\approx 90\%$ содержащегося бензола, который отделяется в сепараторе 4 и возвращается на вход в реактор 1.

Оставшуюся часть газового потока подают в конденсатор смешивания 5, орошаемый охлажденным (до -2°C) бензолом и затем конденсат направляют в колонну 2.

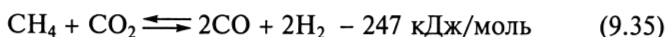
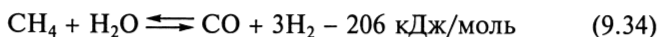
Благодаря рециркуляции в процессе достигается практически полная конверсия бензола; получаемый хлорбензол содержит 0,3... 1 % дихлоридов и около 0,3 % бензола.

9.7. Синтезы на основе смеси оксида углерода и водорода

Синтезы, в которых используется так называемый синтез-газ (смесь оксида углерода и водорода), имеют важное промышленное значение сегодня и весьма перспективны, так как синтез-газ относительно легко получают из природного газа (метана) или каменного угля — источников, природные запасы которых резко превосходят запасы нефти.

Ниже последовательно рассматриваются процессы получения синтез-газа и производства на его основе метанола и других продуктов (жидких углеводородов, высших спиртов, альдегидов и др.).

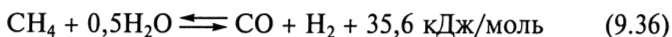
Получение синтез-газа. Оно осуществляется преимущественно из природного газа (метана) путем его взаимодействия с водяным паром или диоксидом углерода CO_2 либо со смесью воды и CO_2 по следующим реакциям:



Реакции проводят при температуре 750...900 °С в присутствии никелевого катализатора. Вследствие высокой эндотермичности процесс осуществляют в трубчатых печах: в трубках находится катализатор и происходит конверсия, а через межтрубное пространство проходят горячие топочные газы.

Другим способом получения синтез-газа является проведение конверсии метана (также в присутствии никелевого катализатора) со смесью водяного пара и кислорода при температуре 900...950 °С. В этом случае удается избежать использования для теплопередачи трубчатки, требующей большого расхода жаропрочной стали, так как необходимая теплота получается сжиганием части метана. Обычно метан, кислород и водяной пар подают при объемном соотношении 1 : 0,55 : 1.

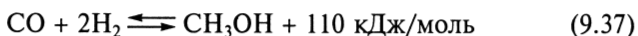
В настоящее время получил развитие процесс неполного окисления метана, проводимый без катализатора при температуре 1200...1500 °С. При этом происходит реакция



Объемное соотношение метана и кислорода составляет 1 : 0,6.

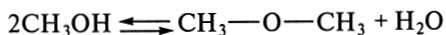
В зависимости от способа и условий проведения процесса получают синтез-газ с соотношением $\text{CO} : \text{H}_2 = (1 : 3) \dots (1 : 1)$. Далее при необходимости корректируют соотношение $\text{CO} : \text{H}_2$ в синтез-газе, используя полупроницаемые мембраны.

Производство метанола из синтез-газа. Образование метанола протекает по обратимой экзотермической реакции



Процесс проводят при температуре 370...420 °С и высоком давлении (20...35 МПа). В качестве катализатора используют оксид цинка с добавлением оксидов хрома и меди.

В настоящее время разработан более эффективный катализатор на медной основе, позволяющий проводить реакцию при температуре около 250 °С и давлении не более 5 МПа. В качестве побочных продуктов образуются диметиловый эфир по реакции



и высшие спирты.

Принципиальная технологическая схема процесса получения метанола из синтез-газа приведена на рис. 9.21.

Синтез-газ с помощью компрессора 2 подают в теплообменник 3, где он подогревается контактным газом, выходящим сверху из реактора 1, и далее подается снизу в реактор 1.

Контактный газ после охлаждения в теплообменнике 3 дополнительно охлаждают, и парожидкостную смесь подают в сепаратор 4, из которого несконденсированный газ вместе с исходным синтез-газом направляют в реактор 1, а сконденсированный метанол (с примесями) подают на ректификацию.

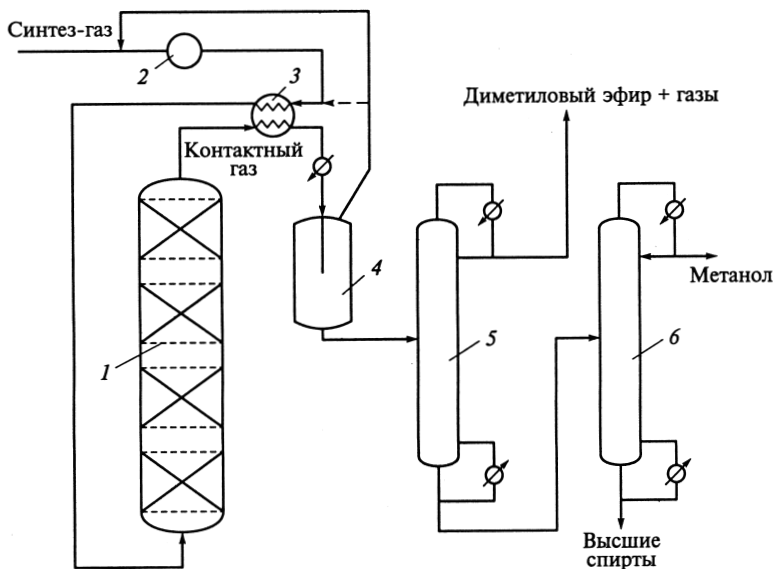


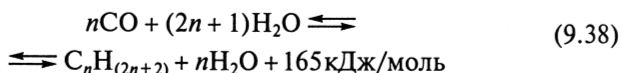
Рис. 9.21. Схема получения метанола из синтез-газа:

1 — реактор; 2 — компрессор; 3 — теплообменник; 4 — сепаратор; 5, 6 — ректификационные колонны

В верхней части колонны 5 происходит отгонка диметилового эфира с частью растворенных газов, а из нижней части кубовый остаток поступает в колонну 6, где сверху выводят метанол (далее его возможно подвергают осушке), а снизу — смесь высших спиртов. В процессе достигается весьма высокий выход метанола — более 95 %.

Производство других продуктов на основе синтез-газа. При введении дополнительных реагентов превращение синтез-газа в зависимости от применяемого катализатора и режима химического взаимодействия может быть направлено в сторону образования высших спиртов, смесей углеводородов (бензина), альдегидов и других продуктов.

Жидкие углеводороды (бензины) и в меньшей степени дизельное топливо получают методом Фишера — Тропша по реакции



Коэффициент n обычно составляет 5...12 (редко до 20). В качестве катализатора используют железо с соответствующими добавками или природный магнезит с добавкой K_2O . Синтез проводят при температуре 200...300 °С и давлении 1,5...3 МПа. Конверсия CO превышает 90 %.

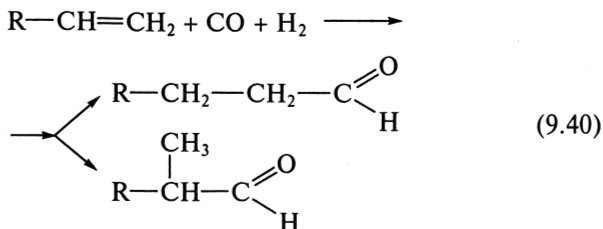
Высшие спирты по методу А. Н. Башкирова получают по реакции



Коэффициент n составляет 5...18. Для катализа используют плавные железные катализаторы с добавлением промоторов (ускорителей реакции): Al_2O_3 , V_2O_5 , CaO , SiO_2 . Процесс осуществляют при температуре 160...190 °С и давлении 20...30 МПа. Конверсия CO составляет 85...95 %.

Другой способ получения высших спиртов основан на взаимодействии алкенов с синтез-газом. При этом сначала получают смесь альдегидов, которые затем гидрируют, получая спирты.

Высшие альдегиды, начиная с пропионового альдегида, получают по экзотермической (120...150 кДж/моль) реакции гидроформилирования алкенов, протекающей по следующей схеме:



Для получения пропионового альдегида в качестве углеводорода используют этилен, для получения масляного альдегида — пропилен.

В качестве катализатора применяют кобальтовый или родиевый катализатор. Процесс на кобальтовом катализаторе проводят при температуре 110...200 °С и давлении 20...30 МПа, на родиевом катализаторе — при температуре 60...120 °С и давлении не более 5 МПа.

Контрольные вопросы

1. Какова принципиальная схема первичной переработки нефти и попутного газа?
2. Чем различаются принципиальные схемы нефтеперерабатывающих и нефтехимических предприятий?
3. Какие основные продукты получают при использовании высокотемпературного пиролиза нефтяных углеводородов?
4. Как выделяют 1,3-бутадиен из смесей углеводородов C_4 ?
5. В чем особенность получения дициклопентадиена из смесей углеводородов C_5 ?
6. Какие процессы алкилирования углеводородов вы знаете? Какие катализаторы используют для алкилирования углеводородов?
7. Какие типы реакторов применяют в процессах каталитического дегидрирования углеводородов? В чем их достоинства и недостатки?
8. Как различаются алкены по реакционной способности в процессах гидратации?
9. Какие катализаторы применяют при гидратации алкенов? В чем особенность сульфокатионитных катализаторов?
10. Какие процессы окисления органических веществ вам известны? В чем их достоинства и недостатки?
11. Для производства каких веществ используется хлорирование углеводородов? В чем различие заместительного и аддитивного галогенирования?
12. Что такое синтез-газ, как его получают?
13. Какие вещества производят превращением синтез-газа?

ПРОИЗВОДСТВО ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ. ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ И ПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ

10.1. Общие принципы полимеризации и поликонденсации

Полимерные материалы — это материалы, содержащие в химически связанном состоянии большое число фрагментов, основой которых являются низкомолекулярные химические вещества. Эти низкомолекулярные вещества в связи с их использованием для получения полимерных материалов именуют *мономерами*.

Для получения полимерных материалов из мономеров применяются два основных способа:

полимеризация или сополимеризация (в последнем случае для синтеза полимеров используют не один, а два или несколько различных мономеров);

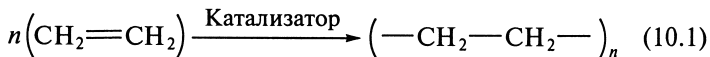
поликонденсация одного или нескольких химических веществ.

Процессы полимеризации (сополимеризации) различаются тем, что при соединении мономеров не происходит отщепления от их молекул каких-либо атомов и групп и образования из них других веществ. Полимер имеет тот же элементный состав, что и исходный мономер.

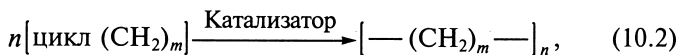
Полимеризации подвергаются вещества, имеющие в своем составе кратные (двойные или тройные) связи, чаще всего углерод-углеродные, или неустойчивые циклические группы.

При полимеризации непредельных соединений двойные или тройные связи в молекулах мономера раскрываются и посредством образующихся свободных связей (валентностей) молекулы мономера в большом числе n соединяются друг с другом.

Простейшим примером такой полимеризации является полимеризация этилена в полиэтилен:

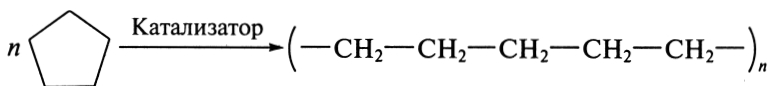


При полимеризации неустойчивых циклических соединений свободные связи возникают вследствие раскрытия цикла; образуется линейный полимер, например



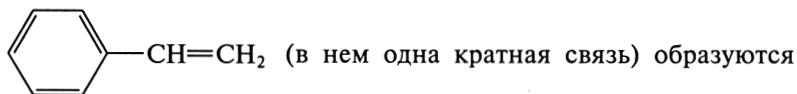
где m — число углеводородных групп $-\text{CH}_2-$ в цикле; n — число фрагментов $-(\text{CH}_2)_m-$ в цепи полимера.

По такой схеме происходит, в частности, полимеризация циклопентана:

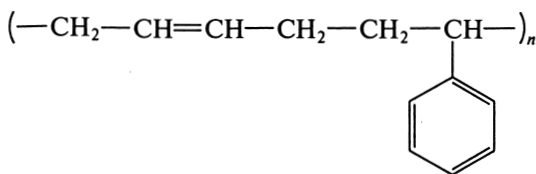
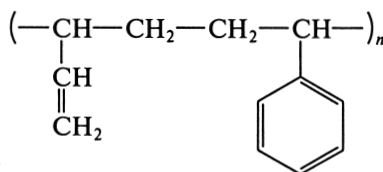


Нередко в молекулах мономера(ов) имеется не одна, а несколько двойных связей. В этом случае, как правило, образуются не линейные, а так называемые сшитые структуры. Они имеют сетчатый характер, т. е. в них линейные участки полимера соединены между собой «раскрывшимся» мономером или полимерным фрагментом.

Например, при проведении сополимеризации 1,3-бутадиена $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ (в нем две кратные связи) и стирола



фрагменты (связи):



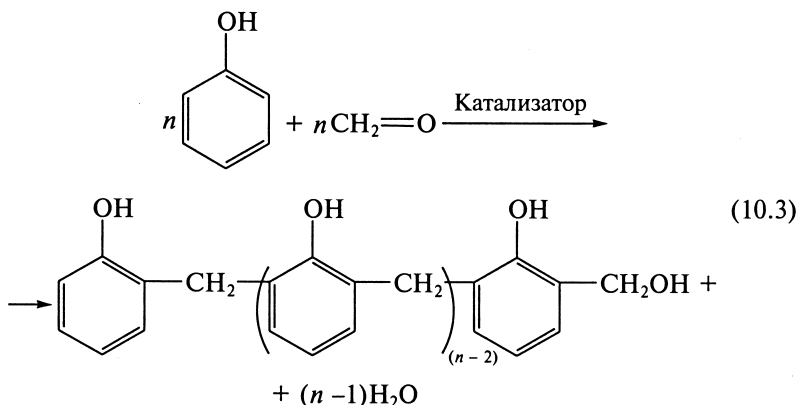
в составе которых находятся непредельные группы. Их двойные связи также способны раскрываться, давая свободные связи (валентности), служащие для «сшивания» полимера.

Подобная картина «сшивания» может наблюдаться и когда полимеризации подвергают мономеры с ненасыщенными циклами, например циклопентен.

Процессы поликонденсации характеризуются тем, что при взаимодействии большого числа молекул мономеров свободные связи (валентности) получаются в результате отщепления определенных атомов или групп, образующих побочные низкомолекулярные продукты реакции, например воду.

Типичным примером поликонденсации является образование фенолоальдегидных смол, в частности весьма распространенных

феноло-формальдегидных смол. Их образование можно упрощенно представить реакцией



В ходе поликонденсации кислород молекул формальдегида и водородные атомы бензольного кольца образуют воду.

В действительности в ядре фенола имеются три подвижных атома водорода (в *орто*-, *мета*- и *пара*-положениях по отношению к группе —ОН), а на практике используют неэквиволярное количество фенола и формальдегида. Поэтому в зависимости от условий процесса образуются разнообразные продукты поликонденсации.

10.2. Производство полиэтилена

Полиэтилен (—CH₂—CH₂—)_n получают в промышленности тремя различными способами.

1. Полимеризацией при весьма высоком давлении (100... 200 МПа) и высокой температуре (180... 200 °С) с использованием в качестве инициатора небольших количеств кислорода (0,005... 0,05 %).

2. Полимеризацией при давлении 2,5... 5 МПа и температуре 110... 140 °С в присутствии оксидных катализаторов (Cr₂O₃, CrO₃ и др.).

3. Полимеризацией при атмосферном или небольшом избыточном давлении (0,2... 0,5 МПа) и относительно небольшой температуре (60... 70 °С) в присутствии комплексных металлоорганических катализаторов (в частности, комплексов тетраоксида титана и триэтилалюминия) и углеводородного растворителя при отсутствии влаги и кислорода (способ применяется наиболее широко).

Полиэтилен, получаемый последними двумя способами (*полиэтилен низкого давления*), имеет строго линейное строение, весьма высокую молекулярную массу (70 000 и выше) и несколько более высокую (на 20... 30 °С) температуру плавления, чем полиэтилен высокого давления. Он более стоек к действию кислот и

органических растворителей, но менее эластичен и труднее перерабатывается.

Полимеризация этилена при высоком давлении имеет в основе цепную реакцию, протекающую по радикальному механизму. Этим и высокой температурой объясняется то, что полиэтилен высокого давления имеет разветвленную (умеренно) структуру.

Все процессы полимеризации сильно экзотермичны (при полимеризации этилена выделяется теплота в количестве около 3600 кДж/кг) и поэтому в технологии необходимы эффективные меры по удалению реакционной теплоты.

Принципиальная схема получения полиэтилена высокого давления показана на рис. 10.1.

Исходный этилен и рециркулируемый поток этилена смешивают с катализатором (инициатором), компримируют в компрес-

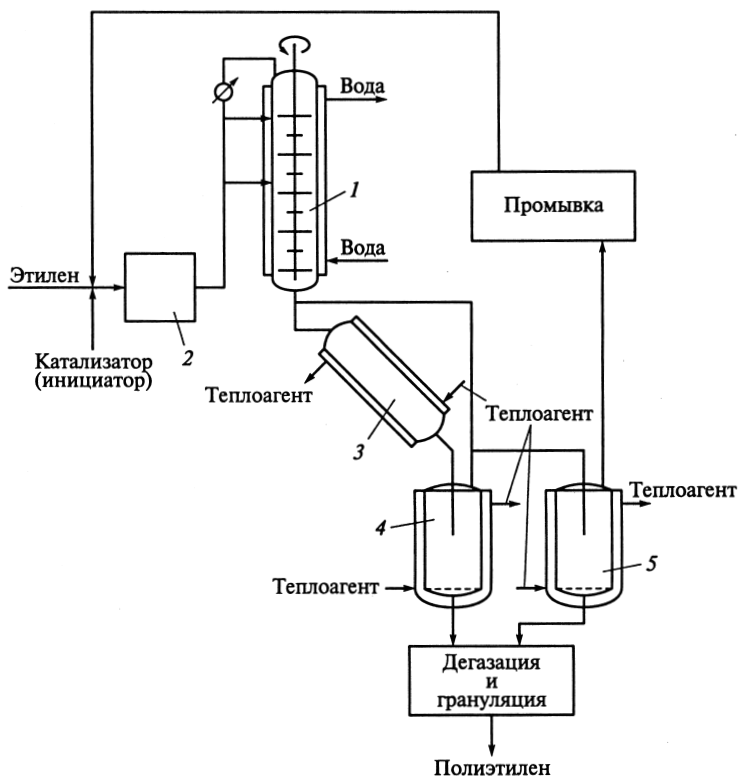


Рис. 10.1. Схема получения полиэтилена высокого давления:

1 — реактор (полимеризатор); 2 — компрессор; 3 — нагреватель-дегазатор; 4 — приемник-сепаратор; 5 — сепаратор

соре 2 и подают в реактор 1. Обычно используют серию реакторов, снабженных мешалками и охлаждаемыми рубашками, в которые подают воду. На вход в реакционную зону реактора подают часть этилена (которую подогревают), а остальное количество разделяют в разные сечения реактора. Это позволяет вследствие введения относительно холодного этилена препятствовать нарастанию температуры в реакционной зоне.

Выходящую из реактора смесь дополнительно нагревают в целях дегазации в аппарате 3 и затем сепарируют непрореагировавший этилен от образовавшегося полиэтилена в приемнике-сепараторе 4 и сепараторе 5.

Рециркулируемый этилен отмывают от примесей и присоединяют к потоку свежего этилена.

Если в процессе полимеризации этилена используют в качестве катализатора металлоорганический комплекс, то полимер тщательно отмывают от остатков катализатора и оксидов (обычно оксидов титана и алюминия), образующихся при разложении комплекса.

10.3. Производство феноло-формальдегидных смол

В промышленности выпускаются феноло-формальдегидные смолы в сухом и жидком состояниях, а также в виде эмульсий и лаков.

В зависимости от используемого молярного соотношения фенола и формальдегида и ряда других факторов получают смолы:

термопластичные (новолачные) — при молярном избытке фенола;

термореактивные (резольные) — при молярном избытке формальдегида.

Новолачные смолы плавятся при повышенной температуре и хорошо растворяются в ряде растворителей (спирте, ацетоне и т. п.). Чтобы перевести новолачную смолу в неплавкое и нерастворимое состояние, ее обрабатывают при нагревании гексаметилентетраминном (уротропином) или параформальдегидом (параформом), либо некоторыми подобными модификаторами.

Резольные смолы при нагревании переходят в неплавкое и нерастворимое состояние. В зависимости от степени отверждения различают три состояния: *резол* (бакелит А) — смесь относительно низкомолекулярных продуктов, плавящаяся при нагревании и растворимая в спирте (этаноле) и ацетоне (она имеет в основном линейную структуру), *резитол* (бакелит В), в который резол переходит при нагревании или длительном хранении (резитол переходит в эластичное состояние при нагревании и плохо растворяется в спирте и ацетоне) и *резит* (бакелит С), который получают на последней стадии поликонденсации при производстве готовых изделий (при более высокой температуре). Он отличается

неплавкостью и нерастворимостью. Процесс отверждения заключается в связывании линейных цепей поперечными связями.

Феноло-формальдегидные смолы производят непрерывным или периодическим способом.

При периодическом способе обычно используют цилиндрические аппараты из легированной стали вместимостью 5...20 м³ со сферическим дном, имеющем сливной штуцер с запорным устройством для выпуска смолы. Реакторы снабжают мешалкой и водяной рубашкой для подогрева или охлаждения реакционной смеси.

Для непрерывной поликонденсации используют систему, состоящую из нескольких последовательных реакторов смешивания.

Возможен также вариант, когда реакционные секции располагают в одной колонне, имеющей общий вращающийся вал, проходящий через все расположенные одна над другой секции (при наличии соответствующих уплотнительных устройств), в каждой из которых на валу закреплены перемешивающие устройства («якоря»). На рис. 10.2 приведена схема получения новолачных смол непрерывным способом.

Синтез смолы проводится в реакционном многозонном аппарате 1. Выводимую из нижней секции реакционную массу подают

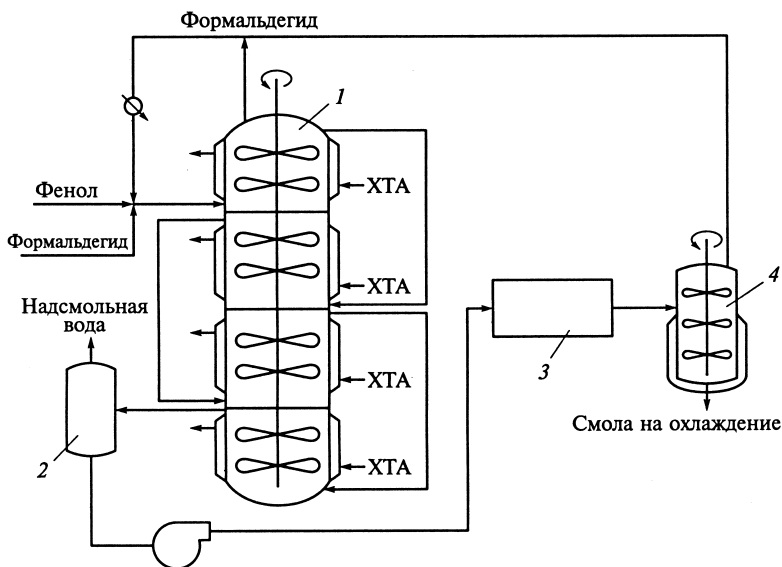


Рис. 10.2. Схема получения новолачных смол непрерывным способом:
1 — реакционный аппарат; 2 — сепаратор для отделения надсмольной воды; 3 — сушильный аппарат; 4 — приемник-сепаратор; ХТА — хлад- или теплоагент

в сепаратор 2, где отделяют (отмывают) надсмольную воду, которую затем подвергают очистке.

Поток смолы подают в сушильный аппарат 3, а из него — в приемник-сепаратор 4. Улетающие сверху аппарата 1 и из приемника-сепаратора 4 вещества (в основном формальдегид) охлаждают и в жидком состоянии возвращают в реактор 1 (обычно вместе с исходными фенолом и формальдегидом).

Выводимую из приемника-сепаратора 4 смолу обычно охлаждают прямым контактом с водой в охлаждающем барабане, откуда она поступает на пневмотранспорт.

10.4. Производство синтетических каучуков и латексов

Производство и применение синтетических каучуков весьма многообразно.

В зависимости от назначения различают:

каучуки общего назначения — изопреновый, 1,3-бутадиеновый, бутилкаучук (полиизобутилен с включением изопреновых групп), бутадиен-стирольные, бутадиен- α -метилстирольные, хлоропреновые, этилен-пропиленовые (обычно с включением третьего компонента — этилиденнорборнена или циклопентадиена);

каучуки специального назначения — силоксановые, уретановые, галоид-бутилкаучуки, хлорсульфополиэтиленовые;

прочие каучуки со специальными функциональными группами — нитрильные (в качестве мономера используется акрилонитрил), амидные (в качестве мономера используется акриламид) и др.

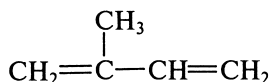
Каучуки получают полимеризацией:

в растворе;

в эмульсии.

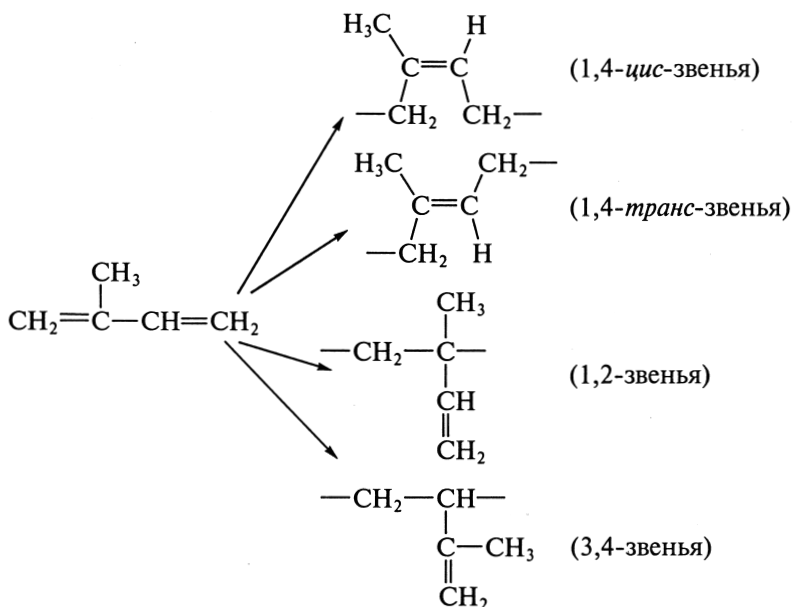
При эмульсионной полимеризации образуются устойчивые эмульсии частиц каучука в водном растворе — латексы, от которых каучук отделяют коагуляцией. Латексы находят и самостоятельное применение, в частности, в составе красящих композиций.

Производство изопренового каучука. Синтетический изопреновый каучук имеет в основе мономер — изопрен



который является основой натурального каучука. Поэтому изопреновый каучук, получаемый стереоспецифической растворной полимеризацией изопрена, в свою очередь, является достаточно близким аналогом натурального каучука, получаемого из млечного сока (латекса) тропического растения гевеи.

В зависимости от порядка раскрытия двойных связей при полимеризации изопрена возможно образование четырех типов звеньев:



В мировой практике производится два типа синтетических 1,4-цис-полиизопренов:

получаемые на катализаторах Циглера—Натта (включающих тетрагидрид титана и алюминийалкилы, например триизобутилалюминий); в этих каучуках содержание 1,4-цис-звеньев достигает 98 %;

получаемые на литийалкильных катализаторах, например с использованием бутиллития; в этом случае содержание 1,4-звеньев в каучуке достигает 93 %.

В промышленности преобладают процессы, использующие катализаторы Циглера—Натта или их модификации. Модификаторами служат электронодонорные соединения (амины, эфиры, тиоэфиры, спирты, фенолы).

В качестве растворителя в процессе полимеризации обычно используют изопентан.

Производство изопренового каучука включает в себя следующие стадии:

- осушка растворителя или его смеси с изопреном;
- приготовление раствора каталитического комплекса в толуоле;
- полимеризация изопрена;

деактивация катализатора (стоппирование) обычно путем введения воды, алифатических спиртов, кислот, аминов и т.п., причем чаще всего используют метанол или воду;

отмывка и стабилизация полимеризата;

выделение каучука из растворителя;

сушка и упаковка каучука.

Перед *осушкой* исходный очищенный изопрен смешивают с изопентаном, смесь охлаждают до температуры около 10°C (испаряющимся пропаном) и подвергают контактированию в осушителях с алюмогелем.

Осушители работают в периодическом режиме. Минимум один из них находится в работе (осушает углеводородную смесь), а в другом осуществляется регенерация. Регенерация включает в себя обработку перегретым водяным паром температурой $400 \dots 450^{\circ}\text{C}$, продувку горячим азотом и затем охлаждение до температуры 10°C циркулирующим холодным азотом.

Приготовление каталитического комплекса ведется в реакторе, снабженном мешалкой и рубашкой, в которую подают хладагент. В реакторе поддерживают температуру около -70°C . Работа ведется в атмосфере азота, очищенного от кислорода и воды.

В реактор вводят необходимое количество толуола и триизобутилалюминия, включают мешалку и вводят необходимое количество тетрахлорида титана. Раствор рециркулируют насосом.

Полимеризацию изопрена проводят в охлаждаемых аппаратах с рубашками и мешалками, снабженными лопастями и скребками. Они обеспечивают равномерное перемешивание во всем объеме полимеризатора и непрерывную очистку поверхности теплообмена. Удаление теплоты полимеризации (1050 кДж/кг) осуществляют через рубашку, охлаждаемую рассолом. По ходу процесса температуру в полимеризаторе постепенно повышают с 45 до $55 \dots 60^{\circ}\text{C}$.

В реактор подают раствор изопрена в изопентане концентрацией $12 \dots 15\%$ при температуре -20°C . Достигается полимеризация $85 \dots 90\%$ изопрена.

Полимеризация последовательно ведется в охлаждаемых полимеризаторах 1 и 2 (рис. 10.3), в первый из которых подается смесь изопрена и изопентана и раствор каталитического комплекса. Затем полимеризат последовательно (при использовании аппаратов с мешалками и сепараторов-отстойников 7 и 8) обрабатывают дезактиватором (стоппером), промывают водой, смешивают со стабилизатором (например, смесью фениламинов) и подвергают дегазации.

Поток возвратных продуктов (углеводородов) подвергают последовательно ректификации в трех-четырёх колоннах, где сначала отгоняют углеводороды C_4 , затем проводят азеотропную осушку оставшейся смеси, далее отгоняют смесь углеводородов

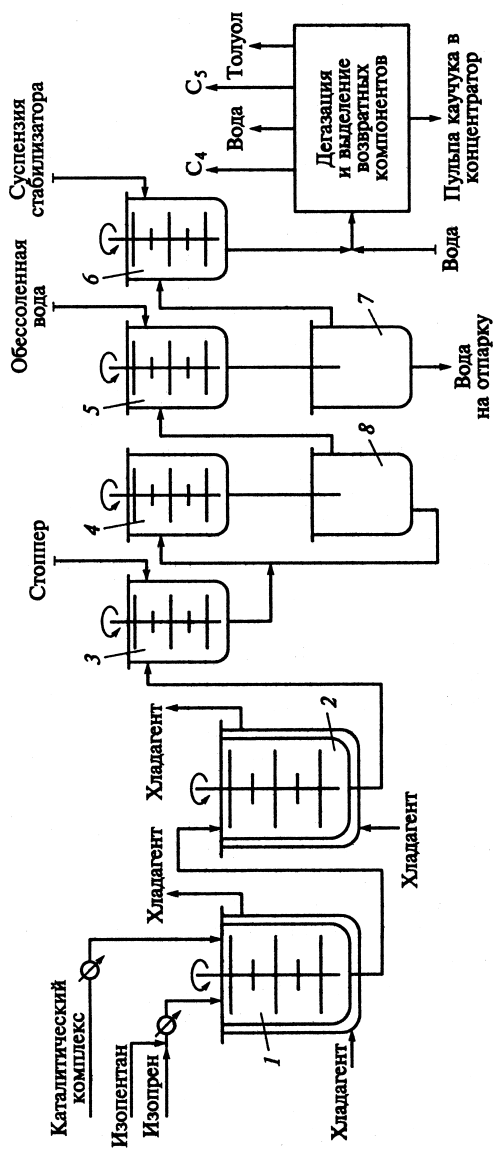
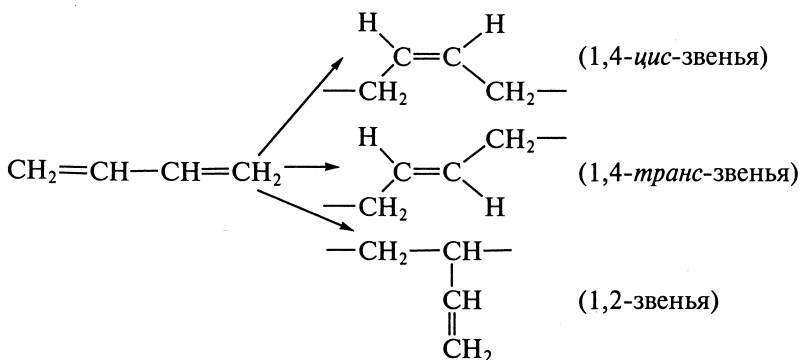


Рис. 10.3. Схема полимеризации изопрена и обработки полимеризата при получении полиизопренового каучука:
1 и 2 — полимеризаторы; 3...6 — смесители; 7 и 8 — сепараторы-отстойники

C_5 (частично возвращаемую в систему полимеризации) и, наконец, отгоняют толуол для приготовления каталитического комплекса.

Производство полибутадиенового каучука. Продукты полимеризации 1,3-бутадиена содержат звенья следующих типов:



В промышленности в больших объемах производится стереорегулярный 1,3-бутадиеновый каучук (СКД) с преимущественным содержанием 1,4-*цис*-звеньев. В качестве селективных катализаторов могут применяться титановые, никелевые, кобальтовые и некоторые другие системы (в сочетании с алкилалюминием). В основном используются титановые каталитические системы.

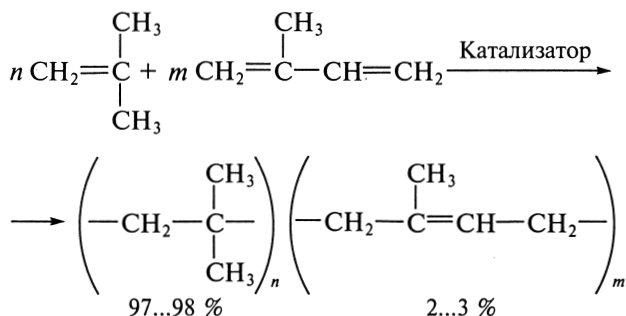
Процесс производства стереорегулярного 1,3-бутадиенового каучука СКД подобен производству стереорегулярного полиизопренового каучука (СКИ). Он также включает в себя системы осушки растворителя, приготовление шихты (1,3-бутадиен + растворитель), полимеризации, стопперирования, стабилизации и усреднения полимеризата, его дегазации, выделения, сушки и упаковки каучука.

Вспомогательными операциями являются приготовление растворов катализатора, стоппера, стабилизатора, регенерация возвратных продуктов путем последовательной ректификации (выделение смеси углеводородов C_4 и извлечение из нее бутадиена, а также толуола).

В отличие от производства СКИ в производстве СКД в качестве растворителя применяют толуол. Для полимеризации используют батарею последовательных полимеризаторов (обычно 4...6), снабженных охлаждающими рубашками, мешалками и скребками.

На полимеризацию в первый полимеризатор подают шихту, содержащую 12...15% 1,3-бутадиена в толуоле. Полимеризацию ведут при температуре 50...60°C. Конверсия 1,3-бутадиена достигает 90%.

Производство бутилкаучука. Бутилкаучук — продукт совместной полимеризации изобутена и небольшого количества (2...3 %) изопрена по реакции



Существует две технологии получения бутилкаучука полимеризацией:

в присутствии трихлорида алюминия в метилхлориде;

в присутствии комплексного катализатора, получаемого взаимодействием этилалюминийсесквихлорида [продукта взаимодействия AlCl_3 и $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$] с водой.

Наиболее распространена первая технология.

Особенностью процесса является чрезвычайно высокая скорость полимеризации. Для ее снижения и повышения качества бутилкаучука полимеризацию ведут при очень низкой температуре (ниже -100°C) в аппаратах трубчатого типа. Низкую температуру обеспечивают путем испарения в межтрубном пространстве жидкого этилена.

Изобутен, изопрен и возвратный метилхлорид подают в емкость 1 (рис. 10.4), где осуществляют их перемешивание. Смесь подвергают охлаждению в двух последовательных холодильниках: в первом — при испарении пропана (-41°C) и во втором — при испарении этилена (-110°C) и направляют в полимеризатор 2. Туда же подают катализаторный раствор.

Поступающие потоки смешиваются осевым центробежным насосом и по центральной трубе подаются в верхнюю часть полимеризатора. Оттуда реакционная масса по периферическим циркуляционным трубам, омываемым испаряющимся жидким этиленом, возвращается в нижнюю часть полимеризатора и затем вновь поднимается по центральной трубе.

Образующийся сополимер нерастворим в метилхлориде. Дисперсию сополимера выводят сверху полимеризатора 2, в нее вводят стоппер (изопропанол) и затем подают в водный дегазатор 3, снабженный перемешивающим устройством. Туда же подают антиагломератор.

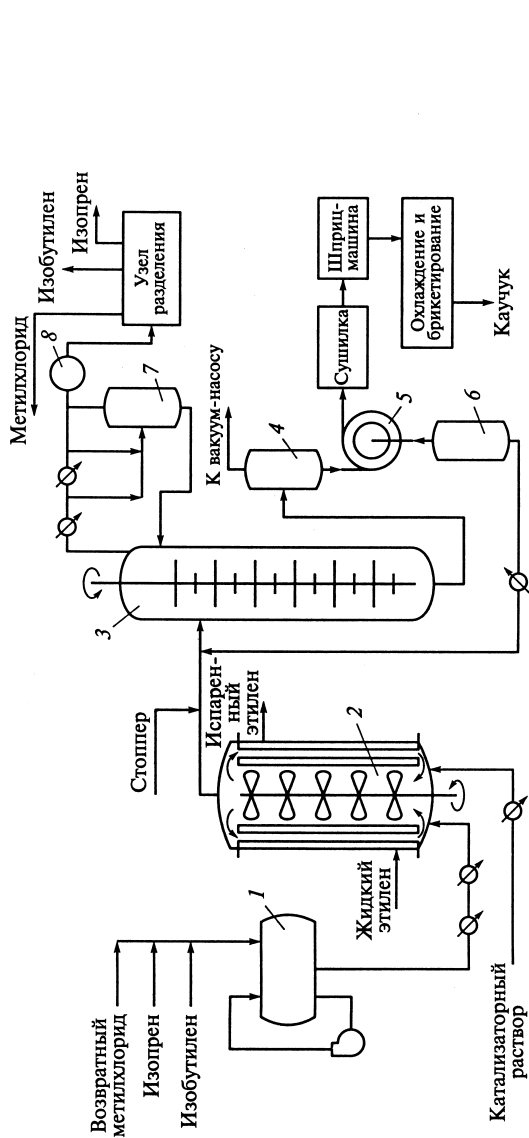


Рис. 10.4. Схема получения бутылкаучука:

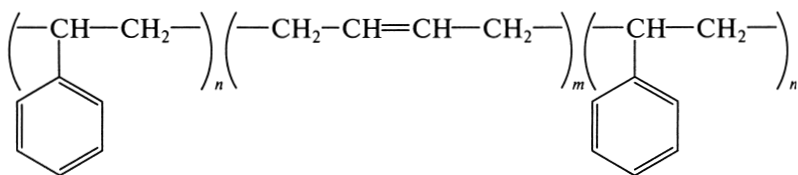
1 — емкость; 2 — полимеризатор; 3 — водный дегазатор; 4 — вакуумный дегазатор; 5 — вакуумный фильтр; 6 и 7 — сепараторы; 8 — компрессор

В дегазаторе 3 поддерживают постоянный уровень горячей воды ($\approx 70^\circ\text{C}$). Сверху из него выводят паровой поток, который охлаждают, сепарируют в сепараторе и затем конденсат возвращают в дегазатор 3, а паровой поток, содержащий мономеры и метилхлорид, компримируют и направляют в узел разделения, включающий в себя три ректификационные колонны, из которых последовательно выводят сверху метилхлорид, изобутен и изопрен.

Снизу сепаратора 3 поток направляют в вакуумный дегазатор 4, из которого неиспаренная часть поступает в вакуумный фильтр 5. Из него отфильтрованную жидкость возвращают в дегазатор 3, а каучук (первоначально с водой) последовательно подают в сушилку, шприц-машину и далее в систему охлаждения и брикетирования каучука.

Получение бутадиен-стирольных каучуков в растворе. Блок-сополимеры. Полимеризацией в растворе получают блок-сополимеры типа полистирол — полибутадиен — полистирол, обладающие свойствами термоэластопластов — сополимеров, способных размягчаться при умеренной температуре. Такая способность весьма важна для последующего получения изделий формованием.

Полимеризацию проводят таким образом, что образуется сополимер, у которого средняя (большая) часть полимерной цепи — полибутадиеновая цепь, а крайние участки — полистирольные цепи:



В частности, в термоэластопласте ДСТ-30 полибутадиеновая цепь составляет $\approx 70\%$, полистирольные цепи $\approx 30\%$ ($15\% + 15\%$).

В качестве катализатора используют смесь литийорганических соединений (например, бутиллития и дилитийполибутадиена), в качестве растворителя — толуол или смешанный циклогексангексановый растворитель.

Полимеризацию обычно ведут периодическим способом. Не исключается применение батареи полимеризаторов непрерывного действия.

Исходные компоненты поступают в титраторы 1...3 (рис. 10.5), куда строго дозированно подают раствор дилитийполибутадиена в толуоле. Оттитровывание ведется до слабо-коричневой окраски.

Затем смеси из титраторов дозируют в полимеризатор 4 в такой последовательности: вначале из 1 подают расчетное количество растворителя (толуола), затем из 2 подают половину пред-

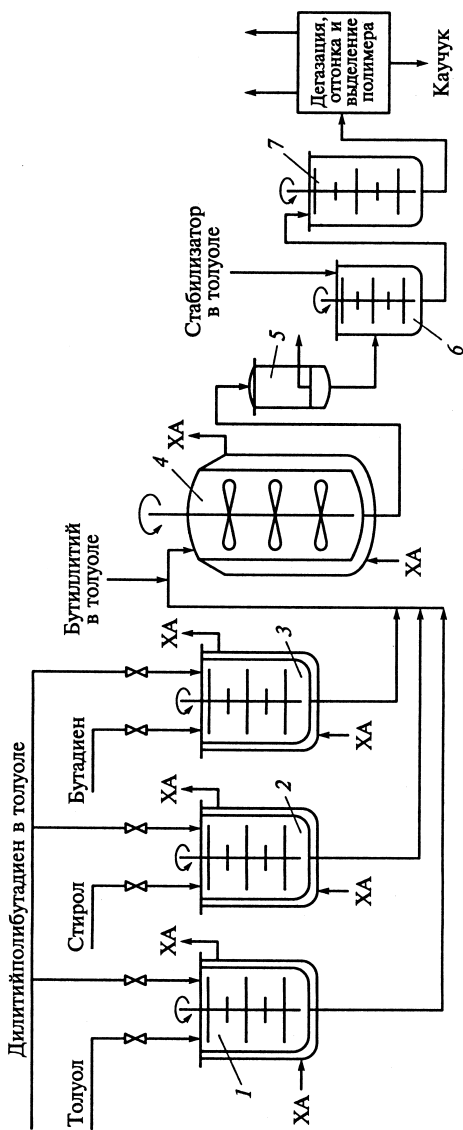


Рис. 10.5. Схема получения бутадиен-стирольного блок-сополимера — термоластопласта DST-30:

1...3 — титраторы; 4 — полимеризатор; 5 — фильтр; 6 — усреднитель; 7 — усреднитель; ХА — хладагент

назначенного для полимеризации стирола и далее подают необходимое количество раствора катализатора (бутиллития) в толуоле.

Полимеризацию ведут при заданной температуре (40...45 °С) до полной конверсии стирола. Содержимое полимеризатора охлаждают до 35 °С, после чего в него подают из титратора 3 бутадием с такой скоростью, чтобы температура не поднималась выше 60 °С.

После достижения конверсии бутадием $\approx 90\%$ в полимеризатор 4 подают оставшуюся половину стирола и продолжают полимеризацию. Первую стадию полимеризации проводят при температуре 40...45 °С в течение 1 ч, вторую — при 50...60 °С в течение 5 ч и третью — при 70...80 °С в течение 1 ч.

По окончании полимеризации раствор полимера фильтруют в фильтре 5 и затем направляют на смешивание с раствором стабилизатора в смесителе 6.

Далее смесь подвергают усреднению в усреднителе 7 и подают в узел (систему) дегазации, отгонки растворителя и выделения полимера.

Производство бутадием-стирольных и бутадием- α -метилстирольных каучуков эмульсионной полимеризацией. Соплимеризация бутадием со стиролом или α -метилстиролом может проводиться в водных эмульсиях, создаваемых с помощью эмульгаторов.

Образование сополимеров протекает по радикальному механизму. Основное количество бутадием-стирольных каучуков производят при температуре 5 °С (низкотемпературная полимеризация). Некоторые марки каучуков получают при 50 °С (высокотемпературная полимеризация). 1,3-Бутадием и стирол подают в пропорции (2...2,2): 1.

В качестве эмульгатора обычно применяют смесь натриевых или калиевых солей высокомолекулярных сульфокислот и синтетических жирных кислот C_{10} ... C_{16} . В качестве инициатора используют различные окислительно-восстановительные системы. Для регулирования молекулярной массы вводят *трет*-додецилмеркаптан или диизопропилксантогендисульфид (дипроксид).

Полимеризацию обычно проводят с конверсией мономеров 65...70 %. В качестве стоппера используют нафтам-2 или диметилдитиокарбомат натрия, или древесно-смоляной антиполимеризатор.

В качестве окислительно-восстановительной системы наиболее распространена железопирофосфатная система (инициатор — гидропероксид пинана, активатор — пирофосфатный комплекс двухвалентного железа) с добавкой небольшого количества этилендиаминтетраацетата.

Сополимеры бутадием с α -метилстиролом получают с применением железотрилонронгалитной системы: инициатор — гидропероксид изопропилбензола или диизопропилбензола, активатор — комплекс соли железа (II) и трилона Б, восстановитель —

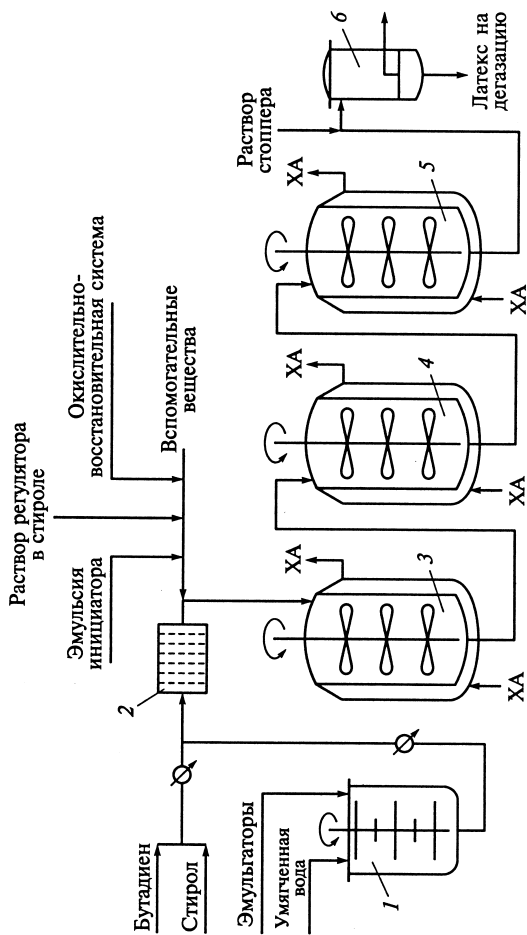


Рис. 10.6. Схема узла эмульсионной полимеризации при получении бутадиен-стирольных каучуков и латексов: 1 — смеситель с мешалкой; 2 — диафрагменный смеситель; 3...5 — полимеризаторы; 6 — фильтр; ХА — хладагент

натриевая соль формальдегидсульфоуксидной кислоты (ронгалит). Обычно в систему вводят также ряд веществ, способствующих поддержанию определенного рН системы и повышению вязкости латекса.

Используют батарею последовательных полимеризаторов, снабженных охлаждающими рубашками и мешалками.

Водная фаза, включающая в себя раствор эмульгатора(ов) и электролита, готовится в смесителе 1 (рис. 10.6) смешиванием компонентов, дозируемых в соответствии с заданной рецептурой, и имеет рН 10... 11.

Бутадиен и стирол смешивают, охлаждают, соединяют с охлажденным потоком водной фазы и через диафрагменный смеситель 2 подают в первый полимеризатор 3. В него же подают предварительно подготовленные эмульсии и растворы компонентов, участвующих в процессе полимеризации.

Образующаяся смесь (эмульсия) последовательно передается из одного полимеризатора в другой и т.д. Обычно используют до 10 последовательных полимеризаторов.

После достижения 65... 70%-ной конверсии (обычно общая продолжительность полимеризации 10... 11 ч) в полученный латекс вводят 1%-ный водный раствор стоппера — диметидитиокарбомата натрия.

Затем латекс проходит через фильтр 6, где отделяются твердые включения, и поступает на дегазацию. При необходимости одновременно со стоппером в поток вводят антиоксидант.

Аналогичным образом получают высокотемпературные каучуки. В этом случае требуется меньшее число компонентов.

Контрольные вопросы

1. В чем различие процессов полимеризации и поликонденсации?
2. При каком давлении и с какими катализаторами проводят полимеризацию этилена? Каковы особенности полиэтилена, полученного при высоком, среднем и низком давлении?
3. Какие типы феноло-формальдегидных смол производят в промышленности? От чего зависит получение того или иного типа смол?
4. В чем суть стереоспецифической полимеризации изопрена или бутадиена? Какие катализаторы используют, как это влияет на долю 1,4-звеньев в молекулах синтетического каучука?
5. Что такое бутилкаучук? В чем особенности двух основных технологий получения бутилкаучука?
6. Что такое блок-сополимеры? В чем основная особенность процесса получения бутадиен-стирольных блок-сополимеров?
7. В чем суть эмульсионной полимеризации мономеров? Какие широко распространенные каучуки получают эмульсионной сополимеризацией мономеров?

11.1. Классификация промышленных загрязнений биосферы

Интенсивное развитие промышленности и всех видов транспорта, рост городов изменили сложившееся равновесие в природе, вызвали отрицательные воздействия на окружающую среду: сокращение лесных массивов, исчезновение ряда животных и растений, уменьшение численности диких животных, птиц, снижение рыбных запасов, загрязнение воздушного и водного бассейнов, повсеместное расширение свалок промышленных и бытовых отходов.

Наибольшие отрицательные воздействия на природу оказывает промышленность. Многие промышленные отходы, в частности химических производств, пагубно сказываются на здоровье человека. Особенно опасной является загазованность атмосферы, вызывающая аллергические, респираторные, онкологические заболевания. Не меньшую опасность представляют сбросы вредных веществ со сточными промышленными водами, особенно при нарушениях технологических режимов и авариях.

Чем больше техническая вооруженность общества, тем значительнее его влияние на среду обитания. Отрицательное воздействие развития производства на природу сводится к трем главным аспектам:

- истощению естественных ресурсов;

- загрязнению окружающей среды;

- нарушению экологического равновесия и, как следствие, ухудшению условий жизни людей.

Дефицит природных ресурсов ставит перед человечеством энергетическую, сырьевую и продовольственную проблемы. Очевидны два противоречия: с одной стороны — природа должна быть сохранена во имя процветания человечества, с другой — прогресс и процветание человечества невозможны без интенсивной эксплуатации природной среды. Поэтому при выборе целей необходимо прогнозировать наряду с результативностью методов их достижения по показателям экономического подъема общества и его социального развития и сохранность рабочего потенциала природных ресурсов.

Согласно учению выдающегося русского ученого В. И. Вернадского биосфера представляет собой оболочку Земли, включающую в себя как область распространения живого вещества, так и само

вещество. Биосфера возникла 3,4...4,5 млрд лет назад. Нижняя граница биосферы опускается на 2...3 км ниже поверхности суши и на 1...2 км ниже дна океана, а верхней служит так называемый защитный озоновый слой на высоте 20...25 км от Земли, выше которого ультрафиолетовая часть солнечного спектра исключает существование жизни. Органическая жизнь сосредоточена в литосфере (верхней части твердой поверхности земной коры), в гидросфере (морях, реках, озерах и Мировом океане), а также в тропосфере (нижних слоях газообразной оболочки земного шара — атмосфере).

Все вещества, являющиеся загрязнителями окружающей среды, делятся на две большие группы: ксенобиотики и природные загрязнители.

Ксенобиотики — это чужеродные для организма соединения, искусственно созданные человеком и никогда ранее в природе не встречавшиеся. Ксенобиотики — вещества, чуждые живой природе, поэтому в живых организмах нет ферментов для их разложения. Вследствие этого ксенобиотики накапливаются в организме, приводя к его зашлаковыванию, отравлению. Одним из ярких примеров воздействия ксенобиотиков на живые организмы является необдуманное и неограниченное применение ядохимикатов (пестицидов и гербицидов) в сельском хозяйстве.

Природные загрязнители — это вещества, всегда существовавшие в природе, но благодаря антропогенной деятельности человека их концентрация в биосфере резко повысилась. Например, в связи с добычей и переработкой природных руд резко возросло содержание в биосфере тяжелых металлов.

Основными природными источниками поступления вредных веществ в окружающую среду являются ветровая пыль, лесные пожары, вулканический материал, растительность, морские соли.

Промышленные загрязнения биосферы подразделяются на две основные группы: материальные, т.е. вещества, включающие в себя механические, химические и биологические загрязнения, и энергетические (физические) загрязнения.

К механическим загрязнениям относятся аэрозоли, твердые тела и частицы в воде и почве.

Химические загрязнения — это разнообразные газовые, жидкие и твердые соединения, вступающие во взаимодействие с биосферой.

Биологические загрязнения — это проникшие в экосистемы и технологические устройства чуждые им растения, животные и микроорганизмы (бактериологическое загрязнение). Особенно загрязняют среду предприятия, производящие антибиотики, ферменты, биоконцентраты и т.д. В выбросах этих предприятий присутствуют живые клетки микроорганизмов.

К энергетическим загрязнениям относятся все виды энергии: тепловая, механическая (вибрация, шум, ультразвук), световая (ви-

димое, инфракрасное и ультрафиолетовое излучения), электромагнитные поля, ионизирующие излучения (альфа-, бета-, гамма-, рентгеновское и нейтронное), являющиеся отходами разнообразных производств. Некоторые виды отходов, например радиоактивные, относятся одновременно к материальным и энергетическим.

Для ограничения выбросов различных видов загрязнений установлены предельно допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ. Под ПДК понимают такую концентрацию химического соединения, которая при ежедневном воздействии на человека в течение длительного времени не вызывает в его организме каких-либо патологических изменений или заболеваний. Регламентированы ПДК для большинства применяемых в промышленности веществ. Они устанавливались для приземного слоя атмосферы, воды, почвы, продуктов питания.

11.2. Источники загрязнения

К основным источникам промышленных загрязнений биосферы относятся газовые выбросы, сточные воды и твердые отходы химических производств.

Газовые выбросы химических производств содержат следующие виды загрязнений: газы, пары, аэрозоли. Ниже приведены примеры вредных примесей, входящих в газовые выбросы ряда отраслей химической промышленности:

производство азотной кислоты — оксиды азота;

производство серной кислоты — оксиды серы;

нефтеперерабатывающая и нефтехимическая промышленность — оксиды углерода и серы, сероводород, углеводороды, спирты, альдегиды и др.;

производство синтетических каучуков — углеводороды.

Оксиды азота и серы, попадающие в атмосферу с газовыми выбросами, отрицательно воздействуют на растительный и животный мир. В местах производства кислот коррозионная агрессивность атмосферы наиболее высока.

Серная и азотная кислоты могут поступать в атмосферу также в виде туманов. В городах их концентрация достигает 2 мкг/м^3 . Соединения серы и азота, поступающие в атмосферу, вступают в химические реакции не сразу, сохраняя свои свойства примерно от двух до десяти суток. За это время они могут вместе с атмосферным воздухом переместиться на расстояние до 1000...2000 км и лишь после этого выпадают на земную поверхность.

Углеводороды, особенно ароматические, попавшие в атмосферу с газовыми выбросами, патологически изменяют кровь человека. Частицы пыли диаметром $5 \dots 75 \text{ мкм}$ образуют устойчивые взве-

си в воздухе и при дыхании попадают в легкие человека, вызывая различные заболевания.

Сточные воды химических производств характеризуются большим разнообразием. Это чрезвычайно сложные многокомпонентные смеси, содержащие растворимые и нерастворимые вещества, агрессивные, токсичные, пожаро- и взрывоопасные соединения. В сточных водах нередко содержатся вещества, обладающие резким неприятным запахом (сероводород, меркаптаны). Наличие в сточных водах взвешенных способных к полимеризации и накипеобразованию веществ может привести к засорению трубопроводов и коллекторов, поверхностно-активных веществ — к интенсивному пенообразованию, которое препятствует доступу кислорода в воду.

Для обеспечения промышленных предприятий России ежегодно забирается из естественных источников водоснабжения около 100 млрд м³ воды, причем 90 % этого количества возвращается обратно в водоемы с различной степенью загрязнения.

Загрязнение поверхностных вод снижает запасы питьевой воды, негативно влияет на развитие флоры и фауны водоемов; нарушает круговорот многих веществ в биосфере; приводит к снижению биомассы на планете и, как следствие, к снижению воспроизводства кислорода.

Вредные смеси промышленных стоков по составу можно разделить на две группы: неорганические — кислоты, щелочи, соли и органические — углеводороды, фенолы, спирты, альдегиды, органические кислоты и др.

Неорганические примеси, попадая в водоем, увеличивают соленосодержание воды, изменяют ее цвет, прозрачность, pH, жесткость, вкус и запах. Они могут отравлять живые организмы в воде и образовывать нерастворимые осадки, загрязняя дно водоемов.

Органические примеси отравляют воду, делая ее непригодной для питья и хозяйственных целей.

Примеси сточных вод ряда производств (минеральных удобрений, синтетического каучука, пластмасс, хлора) содержат сильно ядовитые соединения: ртуть, мышьяк, свинец, кадмий, металлоиды, фенолы, меркаптаны и др.

Твердые отходы химических производств образуются в разных количествах, но больше всего при производстве минеральных удобрений, а также на предприятиях цементной и стекольной промышленности.

Значительные массы твердых отходов образуются в нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности, в производстве шин и пластмасс, в коксохимии. Твердые отходы занимают значительные площади, загрязняют грунтовые воды, вызывают запыление атмосферы.

11.3. Защита атмосферы от вредных воздействий

Защита атмосферы от вредных выбросов и выделений сводится к обеспечению содержания вредных веществ в воздухе, равного или менее ПДК. Это достигается применением следующих методов и средств: рациональное размещение источников вредных выбросов по отношению к населенным зонам; рассеивание вредных веществ в атмосфере для снижения концентраций в ее приземном слое; применение средств очистки воздуха от вредных веществ.

На скорость и степень рассеивания выбросов существенное влияние оказывают состояние атмосферы, расположение предприятий, характер местности, физические свойства выбросов, высота выброса (высота дымовой трубы), диаметр устья дымовой трубы и др. Горизонтальное перемещение примесей определяется в основном скоростью ветра, а вертикальное — распределением температур в вертикальном направлении.

К сожалению, не для всех видов производств и технологических процессов разработаны способы очистки газов; в некоторых случаях это требует больших затрат, поэтому часто загрязненные выбросы отводят на большую высоту. При этом выбрасываемые вредные вещества, достигая приземного пространства, рассеиваются, их концентрация снижается до предельно допустимой. Наиболее распространено отведение загрязнителей на большую высоту с помощью труб, высота которых в отдельных случаях достигает 350 м и более.

Для уменьшения концентрации вредных веществ на территории, окружающей промышленное предприятие, устраивают санитарно-защитную зону (площадка для предприятия выбирается с учетом аэроклиматической характеристики и рельефа местности).

Размеры санитарно-защитных зон устанавливаются в зависимости от характера и количества производственных вредностей. Для этого введена санитарная классификация промышленных предприятий. Существует пять классов предприятий: предприятия класса I имеют санитарно-защитную зону 1000 м, класса II — 500 м, класса III — 330 м, класса IV — 100 м, класса V — 50 м. Территория санитарно-защитной зоны благоустраивается и озеленяется и не может рассматриваться как резервная территория предприятия.

Среди технических мер, направленных на снижение уровня загрязнения воздуха, можно выделить следующие:

- изменение технологического процесса или его оптимизация;
- замена твердого топлива жидким и газообразным; переход на атомную энергетику;

- модификация процессов путем предварительной обработки топлива и других сырьевых материалов, например десульфуризация топлива, отделение золы от угля, производство кокса;

поддержание безаварийной работы оборудования, ограничивающего выбросы;

ограничение производительности или временный останов процесса при возникновении неблагоприятных условий.

Существуют различные методы очистки газовых выбросов.

Очистка газа — отделение от газа или перевод в безвредное состояние загрязняющего вещества, выбрасываемого промышленным источником.

Все промышленные газы передаются по газопроводам или трубопроводам, которые могут снабжаться соответствующими газоочистными устройствами. Выбор метода очистки газовых выбросов зависит от природы улавливаемого материала. Если удаляемое вещество газообразно, возможны два альтернативных варианта: абсорбция и адсорбция примесей из газовой смеси либо дальнейшие химические превращения компонентов смеси.

Абсорбция газов — это объемное поглощение газов, паров жидкостью (абсорбентом) с образованием раствора.

Абсорбция широко применяется при очистке больших газовых потоков, содержащих, например, пары хлорида водорода, аммиака, диоксидов серы и углерода.

Адсорбция газов на твердых сорбентах более применима для поглощения незначительных или следовых количеств газов, например паров воды — силикагелем, диоксида углерода — известью, паров органических соединений — активированным углем.

Химическое превращение газов в целях очистки — это сжигание или каталитический процесс, в частности каталитическое окисление органических соединений.

При очистке газовых выбросов в большинстве случаев используется только один из методов, поэтому для конструктивной разработки газоочистных установок могут применяться типовые приемы химического машиностроения.

Прежде чем рекомендовать и конструировать газоочистное оборудование, необходимо установить, какие вещества нужно удалить из газового потока, объем потока и его параметры, т. е. надо провести анализ газового потока и его компонентов, установить скорость газового потока, его температуру, состав газа и природу удаляемых компонентов, требуемую степень очистки. Эффективность очистки характеризуется коэффициентом улавливания η , который показывает, какая доля общей массы частиц будет улавливаться:

$$\eta = (C_n - C_k)100 / C_n,$$

где C_n и C_k — концентрация удаляемых примесей в газовом потоке соответственно до (начальная) и после (конечная) очистки.

Твердые и жидкие примеси удаляют из газов в разделительном оборудовании в несколько стадий. Твердые и жидкие частицы

должны быть выделены из газового потока и перенесены к стенкам сепаратора в так называемое собирающее пространство либо на собирающие и осадительные поверхности внутри него. На этой стадии удаления примесей из газа-носителя применяются различные принципы и движущие силы:

устройства для механической очистки газов, в которых пыль оседает под действием силы тяжести, инерции или центробежной силы;

аппараты мокрой очистки газов, в которых твердые частицы улавливаются жидкостью;

фильтры из пористых материалов, на которых оседают частицы пыли;

электрофильтры, в которых частицы осаждаются в результате ионизации газа и содержащихся в нем твердых частиц.

Устройства для механической очистки газов от пыли отличаются простотой конструкции. Они пригодны в основном для предварительной грубой очистки. Наиболее простым устройством для улавливания пыли является пылеосадительная камера. Она предназначена для предварительной очистки газов с улавливанием грубодисперсных частиц диаметром от 50 до 500 мкм. Взвешенная в потоке газа пыль оседает под действием силы тяжести (рис. 11.1).

Пылеосадительная камера представляет собой пустотелый или с горизонтальными полками металлический короб с бункером внизу для сбора пыли. Сечение короба значительно больше сечения подводящих газопроводов. Вследствие этого скорость газового потока резко снижается и частицы пыли под действием силы тяжести оседают. Преимущества пылеосадительных камер — малое гидравлическое сопротивление, простота конструкции и малая стоимость; недостаток — громоздкость, небольшой коэффициент улавливания (40...45%). Этот коэффициент можно довести до 80...85%, если в камерах установить горизонтальные полки, увеличивающие длительность пребывания газа в камере.

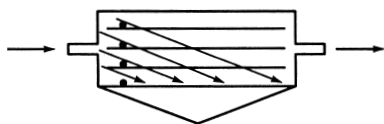


Рис. 11.1. Перемещение твердых частиц в потоке (идеальном) под действием силы тяжести

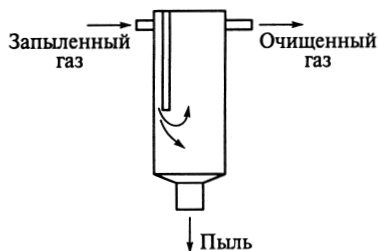


Рис. 11.2. Инерционный пылеуловитель

В инерционных пылеуловителях (рис. 11.2) при резком изменении направления газового потока частицы пыли по инерции сохраняют направление своего движения, ударяются о поверхность и осаждаются в бункере.

Наиболее простые пылеуловители с перегородкой (см. рис. 11.2) способны задерживать только крупные частицы пыли диаметром 25... 30 мкм. Поэтому их используют для предварительной очистки газов.

Более мелкие частицы (3... 5 мкм) можно выделить из газового потока под действием инерционных сил при изменении направления движения газового потока с помощью жалюзийных пластин.

В центробежных обеспыливающих устройствах (циклонах) частицы пыли выделяются при вращении газового потока в корпусе аппарата, при этом они отбрасываются к стенкам циклона и по ним опускаются в коническую часть. Эффективность очистки зависит от скорости газового потока (при прочих равных условиях): чем выше скорость газа, тем выше и эффективность, тем меньше габаритные размеры аппарата.

КПД циклонов зависит от концентрации пыли и диаметра ее частиц и резко снижается при уменьшении этих показателей. Средняя эффективность обеспыливания газов в циклонах составляет 98 % при диаметре частиц пыли 30... 40 мкм, 80 % при 10 мкм, 60 % при 4... 5 мкм.

Одним из наиболее совершенных методов очистки газов от твердых частиц является фильтрация через пористые материалы. Газовый поток проходит через материал различной пористости и толщины, в котором задерживается основная масса пыли. Для очистки газов применяют два вида промышленных фильтров: тканевые и зернистые. Последние могут работать при высокой температуре и в агрессивных средах, способны выдерживать большие механические нагрузки, резкие перепады давления и температуры.

Различают зернистые фильтры насыпные и жесткие пористые. В насыпных фильтрах в качестве насадки используют песок, гальку, шлак, дробленые горные породы, древесные опилки, крошку резины, кокс, пластмассы, графит и стандартные насадки типа колец Рашига. Жесткие пористые фильтры бывают керамические, металлокерамические, металлопористые и др.

11.4. Очистка сточных вод

Методы очистки сточных вод делятся на механические, физико-химические, химические, термические и биохимические. В комплекс очистных сооружений, как правило, входят сооружения механической очистки. В зависимости от требуемой степени очистки

воды используют сооружения физико-химической и биохимической очистки, а при более высоких требованиях — глубокой очистки. Метод очистки сточных вод выбирают с учетом санитарных и технических требований, предъявляемых к очищенным сточным водам, количества сточных вод, наличия у предприятия необходимых для процесса обезвреживания материальных и энергетических ресурсов, а также площади для установки очистных сооружений, экономичности процесса.

Очищенные сточные воды направляют в оборотные системы водообеспечения или сбрасывают в водоем.

Механическая очистка сточных вод используется для удаления из воды грубодисперсных примесей и масел с помощью специальных аппаратов (песколовки, фильтров, отстойников, гидроклонов, центрифуг, решеток и т. д.).

Состав основных сооружений механической очистки сточных вод может изменяться в зависимости от диаметра и характера взвешенных частиц. Если частицы достаточно велики (диаметром более 1 мм), то их легко выделить отстаиванием или процеживанием. Мелкие частицы, диаметр которых составляет доли миллиметра, удаляют фильтрованием и т. п.

Сточные воды сначала поступают на решетки комплекса очистных сооружений для задержания содержащихся в них крупных примесей. Решетки представляют собой металлическую раму, внутри которой имеется ряд параллельных стержней, поставленных на пути движения сточных вод. Расстояние между стержнями 16 мм. Решетки играют роль защитных сооружений для извлечения крупных отходов производства, попадание которых в последующие очистные сооружения может вызвать засорение труб и каналов, а также нарушение нормальной работы отстойников или поломку движущихся частей оборудования. От задержанных отбросов решетки очищают с помощью специальных механизмов. Снятые отбросы по конвейеру отправляют в дробилку, а измельченные — в канал перед решетками.

Для удаления мелких взвешенных частиц, а также ценных продуктов применяют сита, которые могут быть двух типов — барабанные и дисковые. Сито барабанного типа представляет собой сетчатый барабан с отверстиями диаметром 0,5... 1 мм. При вращении барабана сточная вода фильтруется через его внешнюю или внутреннюю поверхность в зависимости от подвода воды снаружи или изнутри. Задерживаемые примеси смываются с сетки водой и отводятся в желоб.

Для удаления песка и других минеральных примесей с диаметром частиц 0,15... 0,25 мм применяются песколовки (рис. 11.3).

Производственные сточные воды очищают от мелкодисперсных загрязнений в осадительных центрифугах непрерывного и периодического действия. Условия применения центрифуг: локаль-

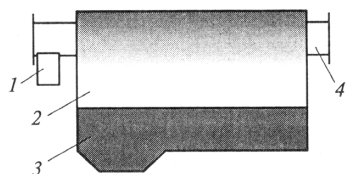


Рис. 11.3. Горизонтальная песколовка:

1 — входной патрубок; 2 — камера;
3 — шламосборник; 4 — выходной
патрубок

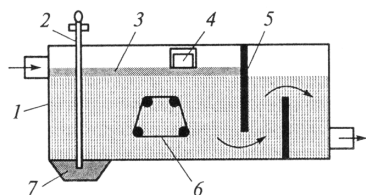


Рис. 11.4. Горизонтальная нефтеловушка:

1 — корпус нефтеловушки; 2 — гидрозеловатор; 3 — слой нефти; 4 — нефтесборная труба; 5 — нефтеудерживающая перегородка; 6 — скребковый конвейер; 7 — приемок для осадка

ная очистка производственных сточных вод, когда осадок представляет собой ценный продукт, который может быть утилизирован, а также мелкодисперсный состав загрязнений, когда для их выделения не могут быть применены реагенты.

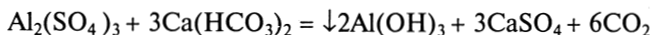
При очистке нефтесодержащих сточных вод основными сооружениями являются нефтеловушки, в которых улавливается 90...95 % нефти, возвращаемой в технологический процесс. От эффективности работы нефтеловушек зависит качество очистки воды в последующих сооружениях. На очистных станциях нефтеперерабатывающих заводов, как правило, применяют горизонтальные нефтеловушки (рис. 11.4), которые представляют собой горизонтальные отстойники, разделенные продольными перегородками на самостоятельно работающие секции.

Физико-химические методы играют значительную роль при очистке производственных сточных вод. Они применяются как самостоятельно, так и в сочетании с механическими, химическими и биологическими методами. Физико-химические методы используются для удаления из сточных вод тонкодисперсных взвешенных частиц (твердых и жидких), растворимых газов, минеральных и органических веществ.

К этим методам относятся коагуляция, флотация, адсорбция, ионный обмен, экстракция, ректификация, выпаривание, мембранные, связанные с наложением электрического поля (электрокоагуляция, электрофлотация).

Коагуляция — это слипание частиц коллоидной системы при столкновении в процессе теплового движения, перемешивания или направленного перемещения во внешнем силовом поле. Коагуляция наиболее эффективна для удаления из воды тонкодисперсных примесей и эмульгированных веществ, т.е. частиц диаметром 1...100 мкм. Коагуляция может происходить самопроизвольно или под влиянием химических и физических процессов.

Для очистки производственных сточных вод применяют различные минеральные коагулянты. Наиболее распространены сульфат алюминия, который эффективен при pH 5,0...7,5. Он хорошо растворим в воде и применяется в сухом виде или в виде 50%-ного раствора. При коагуляции сульфат алюминия взаимодействует с гидрокарбонатами, имеющимися в воде:



Из солей железа наиболее эффективными являются соли Fe (III), например FeCl₃. Его применяют в сухом виде или в виде 10...15%-ного раствора. Доза коагулянта зависит от pH сточной воды. Для трехвалентного железа pH 6...9, для двухвалентного pH 9,5 и выше.

Флотация — это процесс выделения мелкодисперсных загрязнений из воды с диспергированными пузырьками воздуха. Флотация применяется для удаления из сточных вод поверхностно-активных веществ (ПАВ), нефтепродуктов и нефти, масел, волокнистых материалов. Метод флотации заключается в образовании комплексов частицы — пузырьки, всплывании этих комплексов и удалении образовавшегося пенного слоя с поверхности обрабатываемой жидкости. Прилипание частицы, находящейся в жидкости, к поверхности газового пузырька возможно только тогда, когда наблюдается несмачивание или плохое смачивание частицы жидкостью.

Адсорбция — самый эффективный метод глубокой очистки сточных вод от растворенных органических примесей на твердом носителе. Адсорбционная очистка сточных вод наиболее рациональна, если в них содержатся преимущественно ароматические соединения, неэлектролиты или слабые электролиты, красители, непредельные соединения или гидрофобные алифатические соединения.

Перед адсорбционной очисткой сточные воды предварительно обрабатывают на установках флотации или фильтрации, т.е. адсорбционная установка должна находиться в конце технологической схемы очистки сточных вод.

Адсорбционный метод позволяет регенерировать полезные компоненты, содержащиеся в сточных водах, и уменьшать их потери. Это делает данный метод предпочтительным при очистке от специфических органических загрязнений и при отдельной переработке нефтесодержащих сточных вод. При адсорбционной очистке не образуется шлама или осадка, получающегося при очистке методом коагуляции или некоторыми другими методами.

В настоящее время применяют различные сорбенты (искусственные и природные пористые материалы): золу, коксовую мелочь, торф, силикагели, алюмогели, активные глины, порошкообразный и гранулированный уголь.

Ионный обмен — гетерогенный процесс обмена между ионами, находящимися в растворе, и ионами, присутствующими на поверхности твердой фазы, — ионитами. Такая очистка производственных сточных вод позволяет извлекать и утилизировать ценные примеси (соединения As, P, Cu, Zn, Pb, Cr, Hg и других металлов), ПАВ и радиоактивные вещества. Очищенную этим методом сточную воду затем используют в технологических процессах или в системах оборотного водоснабжения.

Экстракция — один из наиболее распространенных методов извлечения из сточных вод растворенных органических веществ (фенолов, масел, органических кислот) с помощью специально подобранного растворителя. Использование метода экстракции экономически целесообразно в случае значительной концентрации органических примесей или высокой стоимости извлекаемого вещества. Можно считать, что для большинства веществ при концентрации 3...4 г/л и более их рационально извлекать экстракцией, а не адсорбцией.

Перегонка и ректификация являются одним из наиболее распространенных методов выделения из сточных вод растворенных органических жидкостей. Метод основан на разности температур кипения органических примесей и воды.

Этот метод целесообразно применять для очистки сточных вод от примесей, температура кипения которых значительно ниже температуры кипения воды (ацетон, метиловый спирт и т.п.).

Обратный осмос — непрерывный процесс молекулярного разделения растворов фильтрованием под давлением, превышающим осмотическое (равновесное), через полупроницаемые мембраны, задерживающие полностью или частично молекулы либо ионы растворенного вещества. Под давлением выше осмотического осуществляется перенос растворителя в обратном направлении (от раствора к чистому растворителю через мембрану) и обеспечивается достаточная селективность очистки.

В этом процессе используются мембраны с диаметром пор не более 3 нм, которые задерживают соединения молекулярной массой до 500. Рабочее давление процесса находится в пределах 2...10 МПа, при этом эффективно задерживаются мембраной не только электролиты, но и большинство низкомолекулярных неионогенных органических соединений.

Обратный осмос широко используется для обессоливания воды в системах подготовки ТЭЦ и для очистки воды при производстве полупроводников, кинескопов, медикаментов.

Ультрафильтрация — это процесс мембранного разделения растворов, осмотическое давление которых мало. Этот процесс по сравнению с обратным осмосом более высокопроизводительный, так как высокая проницаемость мембран достигается при давлении 0,1...2 МПа. Ультрафильтрация используется в основном для

очистки, фракционирования и концентрирования растворов олигомеров и полимеров с молекулярной массой 500...300 000, взвешенных частиц, коллоидов. Она позволяет очищать стоки металлообрабатывающих предприятий, содержащие минеральные масла, жирные кислоты, эмульгаторы, и регенерировать 90...98 % загрязненной воды. Диаметры пор ультрафильтрационных мембран составляют 5...50 нм.

Достоинствами мембранных методов являются простота аппаратного оформления, выделение ценных продуктов, возможность разделения растворов при нормальной температуре и одновременной очистки воды от органических, минеральных и бактериальных загрязнений, малая зависимость эффективности очистки от концентрации загрязняющих веществ в воде.

Электрохимические методы очистки сточных вод можно разделить на четыре направления:

электролиз сточных вод с использованием растворимых (железных или алюминиевых) электродов — электрокоагуляция;

удаление растворенных примесей (главным образом органических соединений) с использованием анодного окисления и катодного восстановления;

электродиализ — электролиз с использованием полупроницаемых мембран;

электрофлотация.

Электрохимические методы позволяют извлекать из сточных вод ценные продукты при относительно простой автоматизированной технологической схеме очистки. Основным недостатком методов — большой расход электроэнергии.

Химическая очистка сточных вод представлена в основном процессами нейтрализации, окисления и восстановления. Химическая очистка может применяться как самостоятельный метод очистки перед подачей производственных сточных вод в систему оборотного водообеспечения, а также перед спуском их в водоемы или городскую водоотводящую сеть. Применение химической очистки в ряде случаев целесообразно перед биологической или физико-химической очисткой. Химическая обработка находит применение как метод глубокой очистки производственных сточных вод для их дезинфекции, обесцвечивания или извлечения из них различных компонентов. При локальной очистке производственных сточных вод в большинстве случаев предпочтение отдается химическим методам.

Нейтрализация применяется для очистки производственных сточных вод от многих технологических процессов, содержащих кислоты и щелочи. Часто в кислых стоках содержатся ионы тяжелых металлов, которые необходимо выделить. Для предупреждения коррозии материалов канализационных сооружений, нарушения биохимических процессов в биологических окислителях и

в водоемах, а также для осаждения из сточных вод солей тяжелых металлов кислые и щелочные стоки необходимо подвергать нейтрализации. Существует несколько способов нейтрализации:

взаимная нейтрализация кислых и щелочных стоков;

нейтрализация реагентами (растворами кислот, щелочей, негашеной известью CaO , гашеной известью Ca(OH)_2 , кальцинированной содой Na_2CO_3 , каустической содой NaOH , аммиачной водой);

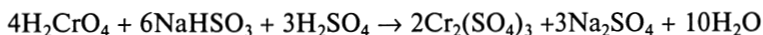
фильтрация через нейтрализующие материалы (гашеная известь, известняк, доломит, обожженный магнезит, мел), диаметр кусков которых 3...8 см, при скорости не более 5 м/ч.

В результате нейтрализации активная реакция водной среды приближается к рН 7.

Окислительный метод очистки сточных вод применяют для обезвреживания цианидов, комплексных цианидов меди и цинка, сероводорода, сульфидов, соединений мышьяка. Для очистки сточных вод используют следующие окислители: газообразный и сжиженный хлор, хлорат кальция, гипохлориты кальция и натрия, перманганат калия, дихромат калия, пероксид водорода, кислород воздуха, озон и др.

В процессе окисления токсичные загрязнения, содержащиеся в сточной воде, переходят в менее токсичные, которые удаляются из воды. Очистка окислителями связана с большим расходом реагентов, поэтому ее применяют только в случаях, когда нецелесообразно или нельзя извлечь загрязняющие вещества другими методами.

Восстановление — метод, используемый для восстановления солей ртути, хрома, мышьяка. Например, очистка сточных вод от шестивалентного хрома основана на восстановлении его до трехвалентного с последующим осаждением гидроксида в щелочной среде. В качестве восстановителей могут быть применены активированный уголь, сульфат железа (II), гидросульфит натрия, водород. На практике для восстановления часто используют растворы гидросульфита натрия:



Биохимические методы применяют для очистки хозяйственных, бытовых и промышленных сточных вод от многих растворенных органических и некоторых неорганических веществ (сероводорода, сульфидов, аммиака, нитритов и др.). Этот метод основан на способности микроорганизмов использовать в качестве питательного субстрата многие органические и неорганические вещества, содержащиеся в сточной воде.

Широкое использование биологического метода обусловлено рядом его достоинств: возможностью удалять из сточных вод разнообразные органические соединения, в том числе токсичные,

простотой аппаратного оформления, относительно невысокими эксплуатационными расходами.

Контактируя с органическими веществами, микроорганизмы частично разрушают их, превращая в воду, диоксид углерода, нитрат- и сульфат ионы и т.д., а частично — в биомассу. Разрушение органических веществ называют биохимическим окислением. Известны аэробные и анаэробные методы биохимической очистки сточных вод. Аэробный метод основан на использовании аэробных групп организмов, для жизнедеятельности которых необходим постоянный приток кислорода и температура 10...40 °С. При изменении кислородного и температурного режимов состав и количество микроорганизмов изменяются. При аэробной очистке микроорганизмы культивируются в активном иле или биопленке. Аэробные процессы биохимической очистки могут протекать в природных условиях и в искусственных сооружениях. Анаэробные методы очистки протекают без доступа кислорода; их используют главным образом для обезвреживания осадка.

Термические методы очистки воды различны, но наиболее эффективным и универсальным из них является огневой метод. Сущность его заключается в распылении сточных вод непосредственно в топочные газы, нагретые до температуры 900...1000 °С. При этом вода полностью испаряется, а органические примеси сгорают. Содержащиеся в воде минеральные вещества образуют твердые или оплавленные частицы, которые улавливают в циклонах или фильтрах. Метод может быть использован для обезвреживания небольших количеств сточных вод, содержащих высокотоксичные органические соединения, очистка от которых другими методами невозможна или неэффективна.

11.5. Переработка твердых отходов

Для защиты почвы, лесных угодий, поверхностных и грунтовых вод от твердых и жидких отходов в настоящее время широко используют свалки и полигоны для переработки и захоронения промышленных отходов — спутники всех промышленных центров и городов.

Промышленные отходы перерабатывают на специальных полигонах, предназначенных для централизованного сбора, обезвреживания и захоронения токсичных отходов промышленных предприятий, научно-исследовательских институтов и других учреждений. Полигоны должны иметь санитарно-защитные зоны, охватывающие территорию, граница которой проходит на расстоянии 1000 м от завода по обезвреживанию токсичных отходов мощностью 100 тыс. т. и более в год, 500 м от завода мощностью менее 100 тыс. т. в год, не менее 300 м от участка захоронения токсичных отходов.

Нормирование химического загрязнения почв устанавливается по предельно допустимым концентрациям (ПДК_п). По своей величине ПДК_п значительно отличается от ПДК для воды и воздуха. Это различие объясняется тем, что поступление вредных веществ в организм непосредственно из почвы происходит в исключительных случаях в незначительных количествах, в основном через контактирующие с почвой среды (воздух, вода, растения).

ПДК_п — это концентрации химического вещества (в миллиграммах) в пахотном слое почвы (в килограммах), которая не должна вызывать прямого или косвенного отрицательного влияния на соприкасающиеся с почвой среды и здоровье человека, а также на самоочищающую способность почвы.

Пиролиз — термический метод разложения отходов при недостатке или отсутствии кислорода, в ходе которого сложные вещества расщепляются на более простые. Пиролиз некомпостируемых органических отходов — разложение таких составляющих мусора, как текстильные материалы, кожа, резина, пластмасса, кости, стекло, керамика и т.д., практически не претерпевающих изменения в ходе компостирования; отсюда и их название — «некомпостируемые отходы». Они только засоряют почву, если их вносят вместе с компостом на поля. Поэтому на мусороперерабатывающем заводе завершающей операцией является освобождение компоста от балласта. До настоящего времени этот балласт приходилось вывозить на свалку. В связи с этим был разработан пиролиз.

При термическом разложении этих отходов получается три вида продуктов: топливный газ, битумная смола и твердые углеродистые соединения — пирокарбон. Параллельно с обработкой технологии определяется возможность использования получаемых продуктов. Так, пирокарбон может найти применение в дорожном строительстве, например при изготовлении асфальтобетонных смесей (в качестве активного наполнителя вместо известняка). Смола же в асфальтобетонных покрытиях может заменить часть битума. Пирокарбон также может служить в качестве теплоизолятора и восстановителя в металлургии соответственно вместо графита и кокса, а также в качестве сорбента для осветления сточных вод.

Пиролизу некомпостируемых отходов предшествует сушка. Оба процесса происходят во вращающихся барабанах с огнеупорными стенками. В них подаются горячие дымовые газы (полученные при сжигании отопительного газа), температура которых должна быть не более 350 °С. Затем высушенные отходы поступают во второй барабан, где происходит пиролиз под действием горячих дымовых газов, движущихся навстречу отходам. Пиролиз протекает при температуре 500...600 °С. Сушка и пиролиз длятся по 2,5...3 ч.

Сжигание используется для уничтожения отходов, особенно опасных в санитарном отношении. Под воздействием высокой температуры уничтожаются болезнетворные бактерии, окисляется и

разлагается органика — питательная среда для бактерий. Но такого эффекта добиться очень не просто, так как мусор — далеко не однородный материал. Поэтому его без «обогащения», заключающегося в предварительном отборе негорючих включений, сжигать нежелательно. Кроме того, состав и влажность отходов постоянно меняются.

Было установлено, что для полного сжигания мусора его необходимо сначала подсушить, потом сжечь при интенсивном перемешивании, а затем еще и дожечь несгоревшие остатки и дурнопахнущие газы. Были созданы специальные мусоросжигательные печи: в них интенсивное перемешивание мусора происходит с помощью движущихся колосников, а специальные воздухоподводящие системы снабжают сжигаемую массу воздухом, чтобы ускорить окисление и разложение ее горючих составляющих. Полученную при сжигании мусора теплоту можно использовать для получения горячей воды, пара и, наконец, электроэнергии, которые пойдут на нужды самого завода и городского хозяйства.

Пластмассовые отходы — это отходы полимерных материалов — производственный брак, отслужившие свой срок пластмассы, устаревшие модели и т. д. Среди многочисленных видов твердых отходов пластмасса составляет 7... 10 %. Ее производство в развитых странах ежегодно увеличивается. В настоящее время производство пластмассы в мире достигло более 100 млн т в год, причем 40 % производимых пластмасс уходит в отходы. Около 65 % всех пластмасс производится для длительного использования и только 20 % — для краткосрочного или разового применения, преимущественно упаковок. Вместе с производством растет и количество отходов.

Опыт показывает, что наиболее эффективным способом предотвращения накопления пластмассовых отходов является их вторичная переработка (рециклинг). В наиболее типичном виде рециклинг пластмасс включает в себя следующие этапы: сбор отходов и транспортировка; сортировка и идентификация; регенерация; использование полученного полуфабриката по назначению. К каждому из этих этапов предъявляются определенные технические требования, но наиболее трудоемкими из них являются сортировка и идентификация.

Регенерация пластмассы включает измельчение, отмывку, сепарацию и предварительную переработку. Регенерированная пластмасса может использоваться как дешевое сырье для получения новых изделий, составления новых рецептур компаундов — наполненных, армированных, огнестойких, а также как добавка к первичному сырью при производстве новых изделий. Для получения высококачественных изделий знание характеристик используемого вторичного сырья является обязательным.

Как одно из новых направлений решения проблемы утилизации пластмассовых отходов является создание биodeградебельных

пластиков, способных разлагаться в природных условиях под действием микроорганизмов до безвредных соединений.

11.6. Принципы создания малоотходных технологических процессов

При рассмотрении химического производства как химико-технологической системы (ХТС) кроме основного технологического процесса, включающего в себя обычно стадии подготовки сырья, химических превращений и разделения реакционной смеси, в качестве подсистем выступают узлы: подготовки воды, энергетический, управления производством, очистки газовых выбросов и сточных вод. Все они взаимосвязаны материально, энергетически и информационно.

Образование отходов возможно в любой подсистеме ХТС, однако их наибольшее количество образуется в основной технологической схеме.

Источниками отходов основного производства являются:

остатки непревращенного сырья (не подлежащие повторному использованию);

продукты побочных реакций;

производственный брак;

вредные примеси в сточных водах;

вредные примеси в газовых выбросах.

Основные направления разработки новых малоотходных химических производств:

полное использование исходного сырья;

разработка процессов с высокой селективностью;

ликвидация вредных примесей в сточных водах, сокращение потребления воды;

ликвидация вредных примесей в газовых выбросах, уменьшение газовых выбросов;

автоматизация производства, обеспечивающая надежное поддержание технологического режима, исключение возможности получения производственного брака.

Глубокая переработка сырья. Глубина переработки сырья характеризуется его конверсией, а поскольку на долю сырья для большинства химических производств приходится значительная часть себестоимости продукции (до 70 %), то увеличение конверсии целесообразно как для повышения степени безотходности, так и для удешевления производства.

Использование избытка дешевого реагента часто позволяет повысить конверсию дорогого реагента, поэтому реакции гидролиза или окисления проводят в избытке соответственно воды или воздуха.

Использование противотока для гетерогенных процессов приводит к более полному протеканию реакций.

Соответствующий подбор технологического режима (температура, давление, вывод продукта реакции из реакционной зоны путем испарения, конденсации, кристаллизации, отгонки летучих продуктов) позволяет повысить скорость необратимых и сместить равновесие обратимых реакций в желаемую сторону. Использование рециклов в технологических схемах позволяет повысить конверсию реагентов.

Минимизация энергозатрат. Наибольшие возможности для сокращения тепловых затрат в химических производствах представляет использование теплоты экзотермических реакций. Например, в производстве серной кислоты на стадии окисления сернистого ангидрида $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{SO}_3 + Q$ исходная смесь подогревается путем теплообмена с выходящей из реактора горячей реакционной смесью.

Высокотемпературные потоки (более 400°C) целесообразно использовать для получения пара в котлах-утилизаторах, низкотемпературные ($50 \dots 120^\circ\text{C}$) — для отопления теплиц, парников, водоемов для разведения рыбы и т. д. Использование горючих газовых выбросов в качестве топлива не только способствует экономии энергозатрат, но и снижает загрязнение окружающей среды.

Оптимальное использование оборудования. Химический реактор является основным элементом химико-технологической системы, и себестоимость продукции в значительной мере зависит от эффективности его использования.

В малотоннажных производствах в основном применяют типовые реакторы с мешалками, в крупнотоннажных экономически оправдано изготовление индивидуальных реакторов специализированной конструкции.

Периодические реакторы экономически целесообразны для производств небольшой мощности с широкой номенклатурой выпускаемой продукции, реакторы непрерывного действия — для крупнотоннажных производств.

В ряде случаев вследствие резкого снижения скорости реакций по мере повышения конверсии реагентов целесообразно работать с невысокой конверсией и рециклом непревращенного сырья.

Для оптимального использования реакторов очень важно выяснить область протекания реакций. В кинетической области протекания реакций лимитирующей стадией является собственно химическое превращение, и для интенсификации работы реактора необходимы повышение температуры, использование катализаторов, увеличение концентрации реагентов и давления (для газовых реакций). Кинетическая область характерна для гомогенных реакций. Гетерогенные реакции могут протекать в кинетической, диффузионной и переходной областях.

В диффузионной области протекания реакций лимитирующей стадией является диффузия реагентов в реакционную зону, и для интенсификации работы реактора необходимы увеличение межфазной поверхности, повышение скорости потоков, интенсификация перемешивания. В переходной области интенсификации работы реактора способствуют факторы, повышающие скорость как реакций, так и диффузии.

Сокращение потребления воды. В химической промышленности вода используется в следующих случаях:

для транспортировки сырья, продуктов и отходов (в воде остаются примеси транспортируемых веществ);

для охлаждения и нагревания водяным паром (вода загрязняется вследствие негерметичности теплообменников);

для отмывания продуктов от примесей (примеси переходят в воду); в качестве реагента (исходные вещества, полупродукты и продукты переходят в избыточную воду);

в качестве реакционной среды (примеси исходных веществ, полупродукты и продукты переходят в воду);

азеотропная отгонка с водой, нагревание острым паром (вода загрязняется после расслаивания отогнанных дистиллятов).

Сокращение потребления воды может быть достигнуто следующими способами:

использованием механического, контейнерного, электромагнитного и пневматического транспорта;

внедрением воздушного охлаждения;

использованием электрообогрева, неводных носителей;

разработкой энерготехнологических схем с использованием теплоты реакций вместо нагревания водяным паром и охлаждения холодными технологическими потоками вместо использования оборотной воды;

проведением реакций в неводных средах;

использованием противотока при промывке;

многократным каскадным применением воды в различных операциях;

внедрением водооборотного водоснабжения.

11.7. Экологические аспекты при проектировании новых, расширении и реконструкции действующих производств

Экологическая экспертиза. Основными нормативными показателями экологичности предприятий, транспортных средств, производственного оборудования и технологических процессов являются предельно допустимые выбросы (ПДВ) в атмосферу и в гидросферу, а также допустимые уровни физических воздействий (шума, вибрации и т.д.). Нормативные показатели являются основой для проведения экологической экспертизы. Реализация нор-

мативных показателей достигается путем повышения экологичности проектов промышленных объектов, оборудования и технологических процессов.

Экологическая экспертиза техники, технологий, материалов включает в себя государственную и общественную экспертизы.

Государственная экологическая экспертиза новой продукции — рассмотрение документации (или образцов) новой продукции, проводимое экспертными подразделениями органов государственного управления в области природопользования и охраны окружающей среды на федеральном, республиканском и региональном уровнях.

Общественная экологическая экспертиза проводится зарегистрированными в установленном порядке общественными организациями (объединениями), основным направлением деятельности которых является охрана окружающей природной среды, в том числе проведение экологической экспертизы.

Цель экологической экспертизы новой продукции — предупреждение возможного превышения допустимого уровня вредного воздействия на окружающую среду в процессе производства, эксплуатации (использовании), переработки или уничтожения этой продукции. Главная задача экологической экспертизы — определение полноты и достаточности мер по обеспечению требуемого уровня экологической безопасности новой продукции при ее разработке, в том числе:

- определение соответствия проектных решений создания новой продукции современным природоохранным требованиям;

- определение полноты и достаточности отражения технических показателей, характеризующих уровень воздействия на окружающую среду новой продукции, в рассматриваемой документации и их соответствие установленным природоохранным нормативам;

- оценка полноты и эффективности мероприятий по предупреждению возможных аварийных ситуаций, связанных с производством и потреблением (использованием) новой продукции, и ликвидация их возможных последствий;

- оценка выбора средств и методов контроля воздействия продукции на состояние окружающей среды и использование природных ресурсов;

- оценка способов и средств утилизации или ликвидации продукции после отработки ее ресурса;

- определение полноты достоверности и научной обоснованности проведенной оценки воздействия на окружающую среду.

По результатам экологической экспертизы составляется экспертное заключение.

Экспертное заключение в полном объеме является обязательным для организаций — авторов проекта, заказчиков и других исполнителей.

Экологический паспорт промышленного предприятия. Этот нормативно-технический документ включает в себя данные об использовании предприятием ресурсов (природных, вторичных и др.) и определении влияния его производства на окружающую среду.

Основой для разработки экологического паспорта являются основные показатели производства, проекты расчетов ПДВ, нормы предельно допустимого содержания (ПДС), разрешение на природопользование, паспорта газо- и водоочистных сооружений и установок по утилизации и использованию отходов, формы государственной статистической отчетности и другие нормативно-технические документы.

Экологический паспорт состоит из разделов, в которых указаны общие сведения о предприятии и его реквизиты; краткая природно-климатическая характеристика района расположения предприятия; краткое описание технологии производства и сведения о продукции; балансовая схема материальных потоков; сведения об использовании земельных ресурсов; характеристика сырья, используемых материальных и энергетических ресурсов, выбросов в атмосферу, водопотребления и водоотведения, отходов; сведения о рекультивации нарушенных земель; сведения о транспорте предприятия, об эколого-экономической деятельности предприятия.

Требования безопасности и экологичности при организации производства новой продукции устанавливают специальный порядок постановки новой продукции на производство, позволяющий обеспечить выполнение всех действующих требований безопасности и экологичности. В техническое задание не допускается включать требования, которые противоречат требованиям стандартов и нормативных документов органов надзора за безопасностью, охраной здоровья и природы.

Контрольные вопросы

1. Какие загрязнения биосферы относятся к промышленным и природным?
2. Какие примеры основных источников промышленных загрязнений биосферы вы знаете?
3. Что означает понятие «ПДК вредных веществ»?
4. Какие основные методы очистки газовых выбросов химических производств вы знаете?
5. Дайте сравнительную характеристику применяемых в промышленности методов очистки сточных вод.
6. Какие методы применяются для решения проблемы химического загрязнения почв твердыми отходами?
7. Какие принципы положены в основу создания малоотходных технологических процессов?
8. Какие задачи решает экологическая экспертиза продукции, техники и технологий?

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Васильев М. Г. Химический комплекс России. — М.: ОАО НИИТЭ-ХИМ, 2002. — 362 с.

Кирпичников П. А. и др. Альбом технологических схем основных производств промышленного синтетического каучука / П. А. Кирпичников, В. В. Береснев, Л. М. Попова. — Л.: Химия, 1996. — 112 с.

Кутепов А. М. и др. Общая химическая технология: Учеб. для техн. вузов / А. М. Кутепов, Т. И. Бондарева, М. Г. Беренгартен. — М.: Высшая школа, 1990. — 520 с.

Лебедев Н. Н. Химия и технология основного органического синтеза. М.: Химия, 1988. — 582 с.

Лебедев Н. Н. и др. Теория технологических процессов основного органического синтеза / Н. Н. Лебедев, М. Н. Манаков, В. Ф. Швец. — М.: Химия, 1975. — 477 с.

Левенштиль О. Инженерное оформление химических процессов: Пер. с англ. — М.: Химия, 1969. — 621 с.

Новый справочник химика и технолога. — СПб.: АНО НПО «Семья и мир», 2002.

Основы химической технологии / Сороко В. С. и др. — Л.: Химия, 1986.

Расчеты химико-технологических процессов / Мухленов И. П. и др. — Л.: Химия, 1976.

Рид Р. и др. Свойства газов и жидкостей / Р. Рид, Дж. Праусниц, Т. Шервуд. — Л.: Химия, 1982. — 592 с.

Соколов Р. С. Химическая технология. — Т. 1. — М.: Гуманит. изд. центр ВЛАДОС, 2000.

Сорокин М. Ф. и др. Химия и технология пленкообразующих веществ / М. Ф. Сорокин, З. А. Кочнова, Л. Г. Шодэ. — М.: Химия, 1989. — 480 с.

Справочник нефтепереработчика / Под ред. Г. А. Ластовкина. — Л.: Химия, 1986. — 648 с.

Справочник нефтехимика / Под ред. С. К. Огородникова. — Л.: Химия, 1978.

Тимофеев В. С. Системные закономерности в технологии основного органического синтеза. — М.: МИТХТ им. М. В. Ломоносова, 1981. — 107 с.

Тимофеев В. С., Львов С. В. Технология основного органического синтеза. — М.: МИТХТ им. М. В. Ломоносова, 1981. — 94 с.

Эмануэль Н. М. Курс химической кинетики / Н. М. Эмануэль, Д. Г. Кнорре. — М.: Высшая школа, 1969. — 432 с.

ОГЛАВЛЕНИЕ

| | |
|-------------------|---|
| Предисловие | 3 |
|-------------------|---|

ЧАСТЬ I

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ И АППАРАТУРНОЕ ОФОРМЛЕНИЕ ПРОЦЕССОВ ХИМИЧЕСКОГО ПРЕВРАЩЕНИЯ ВЕЩЕСТВ

| | |
|---|-----------|
| Глава 1. Химическое превращение веществ, его составляющие и их основные характеристики | 5 |
| 1.1. Понятие и структура химико-технологического процесса | 5 |
| 1.2. Показатели химико-технологического процесса | 6 |
| 1.3. Классификация химических реакций | 10 |
| 1.4. Расчет материального баланса реакции | 13 |
| 1.5. Термодинамические характеристики химических реакций ... | 18 |
| 1.6. Расчет теплового баланса реакций | 24 |
| 1.7. Равновесие химических реакций | 26 |
| Глава 2. Влияние кинетики химических реакций на выбор технологического режима | 33 |
| 2.1. Основные понятия химической кинетики | 33 |
| 2.2. Механизм реакции. Лимитирующая стадия | 38 |
| 2.3. Влияние различных факторов на скорость, выход и селективность простых и сложных реакций | 45 |
| Глава 3. Гомогенные и гетерогенные химико-технологические процессы | 51 |
| 3.1. Общие особенности гетерогенных процессов | 51 |
| 3.2. Диффузионная область гетерогенных процессов | 53 |
| 3.3. Гетерогенные некаталитические процессы в системе газ — твердое вещество | 54 |
| 3.4. Гетерогенные некаталитические процессы в системе газ — жидкость (газожидкостные реакции) | 58 |
| Глава 4. Катализ в химической технологии | 63 |
| 4.1. Применение катализаторов в химической технологии. Механизм действия катализаторов | 63 |
| 4.2. Гомогенный катализ. Промышленное использование гомогенных каталитических процессов | 66 |
| 4.3. Гетерогенный катализ | 75 |

| | |
|---|-----------|
| 4.4. Новые направления в катализе | 82 |
| Глава 5. Реакционные аппараты и элементы их расчета | 89 |
| 5.1. Классификация реакторов по характеру смешивания и вытеснения веществ, участвующих в процессе | 89 |
| 5.2. Особенности реакторов с использованием твердых катализаторов в стационарном и во взвешенном состояниях | 93 |
| 5.3. Классификация реакторов по подводу и отводу теплоты | 95 |
| 5.4. Элементы технологического расчета реакторов | 99 |

ЧАСТЬ II

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ РАЗДЕЛЕНИЯ РЕАКЦИОННЫХ СМЕСЕЙ И ПРИНЦИПЫ ФОРМИРОВАНИЯ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ СИСТЕМ

| | |
|---|------------|
| Глава 6. Теоретические основы и аппаратурно-технологическое оформление разделения реакционных смесей | 106 |
| 6.1. Ректификация и ректификационное оборудование | 106 |
| 6.2. Экстрактивная и азеотропная ректификация | 118 |
| 6.3. Абсорбция | 123 |
| 6.4. Экстракция жидкость — жидкость | 125 |
| 6.5. Хемосорбция | 129 |
| 6.6. Адсорбция | 130 |
| 6.7. Процессы с использованием аппаратов, совмещающих реакторные и разделительные функции | 132 |
| 6.8. Другие процессы разделения смесей | 135 |
| Глава 7. Химико-технологические системы | 136 |
| 7.1. Основные типы химико-технологических систем и их особенности | 136 |
| 7.2. Формирование технологических схем на основе системного анализа | 144 |

ЧАСТЬ III

ОСНОВНЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ ПРОИЗВОДСТВА

| | |
|--|------------|
| Глава 8. Производство основных продуктов неорганического синтеза | 150 |
| 8.1. Производство серной кислоты | 150 |
| 8.2. Производство аммиака | 165 |
| 8.3. Производство азотной кислоты | 172 |
| Глава 9. Производство основных продуктов органического и нефтехимического синтеза | 182 |
| 9.1. Сырьевая база. Особенности нефтеперерабатывающих и нефтехимических предприятий | 182 |
| 9.2. Алкилирование углеводов | 193 |
| 9.3. Каталитическое дегидрирование углеводов | 198 |

| | |
|--|------------|
| 9.4. Гидратация алкенов и дегидратация спиртов | 208 |
| 9.5. Окисление органических веществ | 216 |
| 9.6. Галогенирование углеводородов | 221 |
| 9.7. Синтезы на основе смеси оксида углерода и водорода | 224 |
| Глава 10. Производство полимерных материалов. Полимеризация и поликонденсация | 228 |
| 10.1. Общие принципы полимеризации и поликонденсации ... | 228 |
| 10.2. Производство полиэтилена | 230 |
| 10.3. Производство феноло-формальдегидных смол | 232 |
| 10.4. Производство синтетических каучуков и латексов | 234 |
| Глава 11. Химические производства и окружающая среда | 246 |
| 11.1. Классификация промышленных загрязнений биосферы | 246 |
| 11.2. Источники загрязнения | 248 |
| 11.3. Защита атмосферы от вредных воздействий | 250 |
| 11.4. Очистка сточных вод | 253 |
| 11.5. Переработка твердых отходов | 260 |
| 11.6. Принципы создания малоотходных технологических процессов | 263 |
| 11.7. Экологические аспекты при проектировании новых, расширении и реконструкции действующих производств | 265 |
| Список литературы | 268 |

*Юрий Александрович МОСКВИЧЕВ
Андрей Константинович ГРИГОРИЧЕВ
Олег Станиславович ПАВЛОВ*

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

Учебное пособие

Издание второе, исправленное

Зав. редакцией
химической литературы *М. В. Рудкевич*
Подготовка макета *Е. Е. Егорова*
Выпускающий *Т. С. Симонова*

ЛР № 065466 от 21.10.97
Гигиенический сертификат 78.01.10.953.П.1028
от 14.04.2016 г., выдан ЦГСЭН в СПб

Издательство «ЛАНЬ»
lan@lanbook.ru; www.lanbook.com
196105, Санкт-Петербург, пр. Юрия Гагарина, д. 1, лит. А.
Тел./факс: (812) 336-25-09, 412-92-72.
Бесплатный звонок по России: 8-800-700-40-71

ГДЕ КУПИТЬ

ДЛЯ ОРГАНИЗАЦИЙ:

*Для того, чтобы заказать необходимые Вам книги, достаточно обратиться
в любую из торговых компаний Издательского Дома «ЛАНЬ»:*

по России и зарубежью
«ЛАНЬ-ТРЕЙД». 192029, Санкт-Петербург, ул. Крупской, 13
тел.: (812) 412-85-78, 412-14-45, 412-85-82; тел./факс: (812) 412-54-93
e-mail: trade@lanbook.ru; ICQ: 446-869-967
www.lanpbl.spb.ru/price.htm

в Москве и в Московской области
«ЛАНЬ-ПРЕСС». 109263, Москва, 7-я ул. Текстильщиков, д. 6/19
тел.: (499) 178-65-85; e-mail: lanpress@lanbook.ru

в Краснодаре и в Краснодарском крае
«ЛАНЬ-ЮГ». 350901, Краснодар, ул. Жлобы, д. 1/1
тел.: (861) 274-10-35; e-mail: lankrd98@mail.ru

ДЛЯ РОЗНИЧНЫХ ПОКУПАТЕЛЕЙ:

интернет-магазин:

Издательство «Лань»: <http://www.lanbook.com>

магазин электронных книг:

Global F5: <http://globalf5.com/>

Подписано в печать 10.06.16.
Бумага офсетная. Гарнитура Школьная. Формат 84×108¹/₃₂.
Печать офсетная. Усл. п. л. 14,28. Тираж 200 экз.

Заказ № 150-16.

Отпечатано в полном соответствии с качеством
предоставленного оригинал-макета.
в ПАО «Т8 Издательские Технологии».
109316, г. Москва, Волгоградский пр., д. 42, к. 5.