

НЕКАТАЛИТИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ И РЕАКТОРЫ

Большинство промышленных ХТП гетерогенные, но многие из них многостадийны, в качестве первой из стадий имеют гомогенный процесс. В гомогенных средах, особенно в жидкой фазе, химические реакции происходят быстрее, чем в гетерогенных, аппаратное оформление гомогенных процессов проще, и управлять им легче.

Гомогенные процессы и реакторы

Гомогенные процессы в газовой фазе характерны для органических технологий, они реализуются испарением органических веществ, с последовательной обработкой их паров газообразными реагентами (хлором, кислородом, оксидами азота и серы). Часто применяют паровую фазу пиролиз, т.е. нагрев паров органических веществ без доступа воздуха, с целью получения новых продуктов.

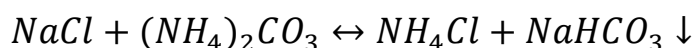
Принципы работы и общее устройство электродугового оборудования

Между катодом и внутри анода горит электрическая дуга. Между катодом и анодом подается газ, выходящий из анода в виде плазмы. В этих условиях водород нагревается до $\sim 4000^\circ\text{C}$. Азот, кислород и воздух могут быть нагреты до 5000°C , аргон 9000°C .

В технологии неорганических веществ газовые гомогенные процессы осуществляются в производстве серной, азотной и соляной кислот.

Гомогенные процессы в жидкой фазе также используются в промышленности. Достоинство заключается в том, что реакция идет быстрее, чем в газовой (в жидкости молекулы ближе друг у другу).

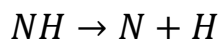
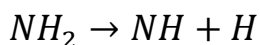
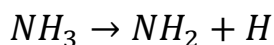
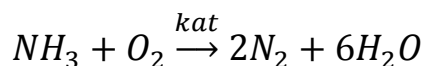
Для успешной реализации жидкофазных гомогенных процессов необходимо интенсивное перемешивание.



В растворе создается условие для пресыщения NaHCO_3 . На скорость гомогенных процессов в газовой и жидкой фазах влияют концентрации реагирующих компонентов, давление, температура и перемешивание.

Подавляющее большинство реакций протекает в несколько стадий, скорость всей реакции всегда лимитируется скоростью самой медленной стадии, которая определяет порядок реакции. Поэтому порядок реакции не совпадает с её молекулярностью.

Порядок оказывается дробным, например, при синтезе аммиака



Практика показывает, что скорость реакции наиболее сильно зависит от концентрации тех реагирующих веществ, которые по уравнению реакции участвуют в химическом взаимодействии в наибольшем количестве молекул.

При этом скорость многомолекулярных реакций с повышением концентрации будет возрастать быстрее.

Для повышения концентрации реагентов в гомогенных системах применяются следующие методы:

1. Для газов – сжатие (сжижение, абсорбция с последующей десорбцией).
2. Для жидкостей – выпаривание, вымораживание.

Влияние давления на скорость гомогенных реакций

Повышение давления ускоряет газовые реакции аналогично повышению концентрации реагентов. Влияние давления увеличивается с возрастанием порядка реакции. Если при атмосферном давлении движущая сила процесса равна ΔC , то при повышенном давлении:

$$\Delta C_p = \Delta C \cdot P_i^n$$

P_i – отношение повышенного давления к атмосферному;

n – порядок реакции.

Всегда благоприятно увеличивать давления для процессов, протекающих с уменьшением газового объёма. При повышении давления из-за уменьшения объёма газовой смеси уменьшаются размеры реактора и сечения трубопровода. Но реакторы приходится делать толстостенными, возрастает опасность взрыва,

усиливается утечка газов. Очень высокие давления применять невыгодно, так как выход возрастает не пропорционально росту давления.

Жидкости несжимаемы, следовательно, увеличение давления не влияет на скорость реакции. Исключение реакции полимеризации органических жидкостей (давление около 1000 атмосфер).

Влияние температуры на скорость гомогенных процессов

Повышение температуры вызывает ускорение гомогенных процессов реакции в соответствии с уравнением Аррениуса. Это уравнение скорости гомогенного процесса, учитывающее влияние всех основных параметров имеет вид:

$$U = k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \cdot \Delta C \cdot P_i^n$$

Данное уравнение описывает кинетическую модель процесса.

E – энергия активации.

При повышении температуры ускоряются диффузионные процессы, но может вызвать побочные реакции. Для обратимых реакций сдвигается равновесие согласно графику. Для экзотермической реакции требуется определённая оптимальная температура, соответствующая максимальному выходу продукта.

Влияние перемешивания на скорость гомогенных химических реакций

Перемешивание имеет наибольшее значение для жидкостных процессов. Перемешивание растворов позволяет сильно увеличивать скорость процесса за счёт снятия диффузионных торможений. Перемешивание осуществляется в аппаратах с механическим и пневматическими мешалками.

Для газовых реакций перемешивание необходимо для начального смешения компонентов, выравнивания концентраций, и температур в ходе процесса. Начальное смешение осуществляется при помощи форсунок, через которые подводятся газы с таким расчётом, чтобы они смешались в общем турбулентном потоке.

Реакторы для гомогенных процессов.

В большинстве случаев это типовая химическая аппаратура. Газофазные процессы проводят в камерных и трубчатых реакторах. Часто применяются

пламенные реакторы – горелки и камеры сгорания, в которых при смешивании реагентов имеются специальные устройства – сопло, эжектор, центробежный смеситель и т.д.

Камерные реакторы используются для:

- синтеза хлорида водорода (А – хлор, В – водород, D – хлорид водорода);
- сжигание серы и термическое хлорирование метана (А – метан, В – хлор, D – продукт).

В реактор подаётся смесь с температурой 120-250 °С поступает в керамический цилиндр, выходит из него снизу и поднимается вверх, проходя через насадку из фарфоровых колец. Смесь продуктов реакции и исходных веществ разделяется ректификацией. Непрореагировавший метан возвращается в процесс. По гидродинамическому режиму реакторы типа 1 приближаются к РИВ (Реактор идеального вытеснения), 2 – к РИС (Реактор идеального смешения).

Камерные реакторы обычно футерованы кислотоупорными или жаропрочными материалами. Трубчатые реакторы выполняют в виде газовых теплообменников или охлаждаемых реакторов типа труба в трубе.

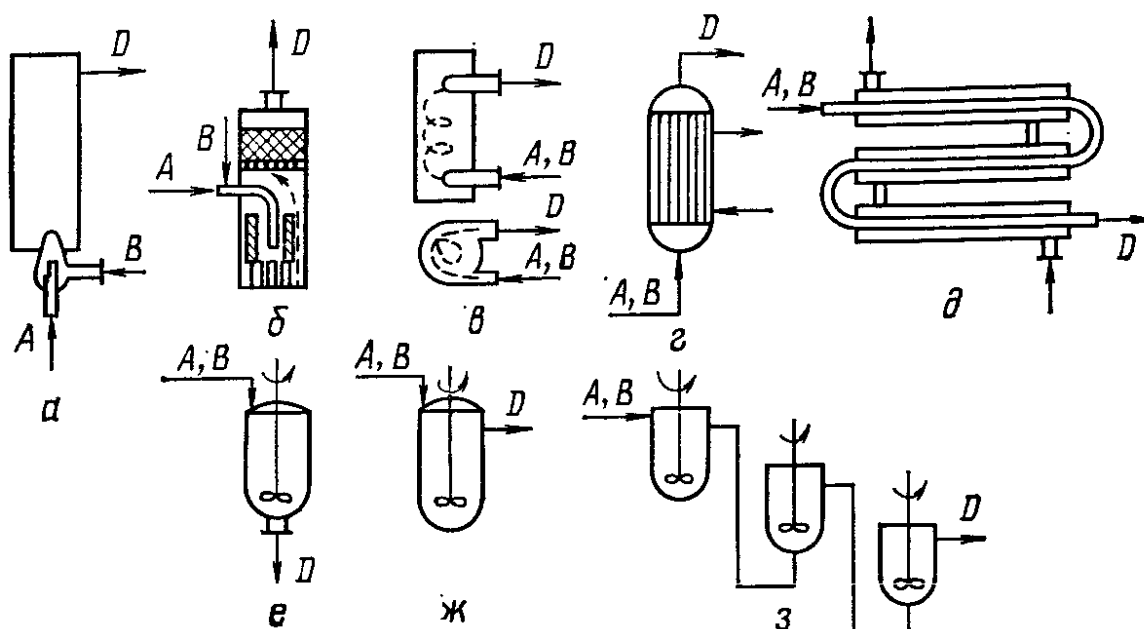


Рис. 19. Типы реакторов для гомогенных процессов газофазных (а-д) и жидкофазных (д-з): а, б – камерные реакторы с горелками (а – режим идеального вытеснения, б – промежуточный); в – камерный реактор с сильным перемешиванием, изотермический; г, д – трубчатые реакторы вытеснения политермического режима; е-з – реакторы полного смешения (е – одиночный периодического действия; ж – одиночный непрерывного действия; з – каскад реакторов); А, В – исходные реагенты; D – продукты реакции.

Эти реакторы работают в режиме идеального вытеснения.

Для проведения жидкофазных процессов наиболее характерны реакторы с перемешивающими устройствами. Периодические процессы идут в одиночных резервуарах с механическими мешалками или в автоклавах. Для непрерывных жидкофазных процессов применяют проточные реакторы – одиночные с перемешиванием ж), каскад реакторов с мешалками з), а также реакторы, такие же, как и для газофазных процессов.

Закономерности гетерогенных процессов

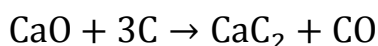
Гетерогенные процессы протекают с переносом вещества через поверхность раздела фаз. При этом межфазный массоперенос может быть или сопровождать химическое превращение взаимодействующих компонентов. В первом случае происходит физические или физико-химические изменения (абсорбция, адсорбция, кристаллизация, плавление и т.д.). Во-втором – химические реакции, осложнённые массообменом. Сами по себе хим. реакции могут проходить гомогенно, т.е. внутри одной из фаз или на границе раздела фаз.

Равновесие в гетерогенных химических процессах определяет выход готового продукта. На гетерогенное равновесие влияет температура, давление. Равновесие фаз определяется правилом фаз. Для определения фазового равновесия, особенно в системах жидкое – твёрдое применяют диаграммы фазового равновесия. Скорость процессов при идеальном вытеснении и неполном перемешивании выражается следующим уравнением:

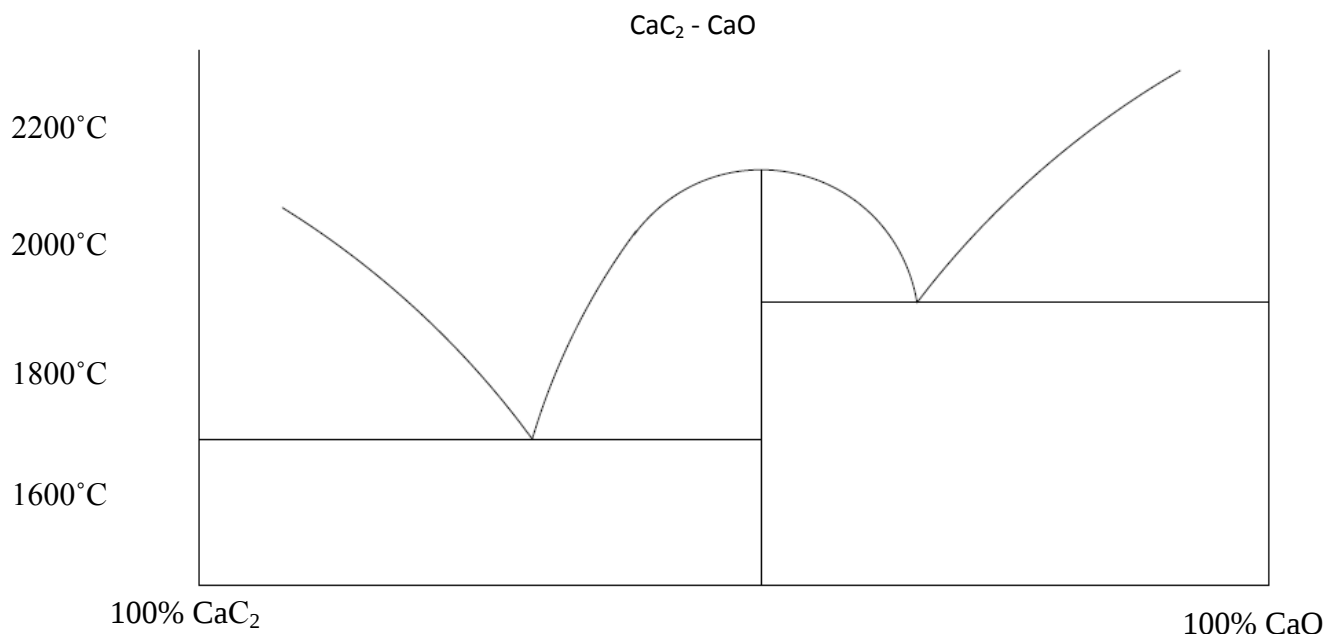
$$U = \frac{dG}{dt} = kF\Delta C$$

Аналитический расчёт коэффициента массопередачи практически невозможен и очень часто определяется экспериментально.

Применение фазовых диаграмм для анализа гомогенных процессов



Получение чистого CaC_2 в этой реакции невозможно. Температура кипения кальция равна 1500°C . Концентрация не выше 75%.



Температура плавления CaC_2 составляет 2000°C .

Расчёт коэффициента массопередачи упрощается, если известно в какой области идёт процесс. Лимитирующую стадию можно определить изучая влияние параметров технологического режима на общую скорость процесса. Если скорость процесса возрастает с повышением температуры в соответствии с законом Аррениуса:

$$v = \frac{K_T + 10}{K_T} > 1,5$$

Если лимитирующей стадией является химическая реакция, то следует, что процесс идёт в кинетической области. Если скорость процесса возрастает с повышением скоростей потоков и реагирующих фаз, то лимитирующая стадия – массообмен между фазами.

Для системы Тв-Г для процессов обжига, горения и газификации. Как правило, в области низких температур определяющей стадией служит химическая реакция, в области высоких температур скорость химической реакции настолько возрастает, что процесс переносится в диффузионную область, а общая скорость протекания процесса лимитируется степенью турбулизации газового потока, которая пропорциональна скорости.

Типы реакторов для гетерогенных процессов с участием газовых и жидких реагентов (Г-Ж).

Реакторы для гетерогенных превращений в системе Г-Ж не имеют характерных особенностей и являются типовой химической аппаратурой, в которой на химических заводах осуществляют как физические процессы и операции: испарение, дистилляцию и ректификацию, промывку газов, теплообмен, так и хемосорбционные процессы (в производстве минеральных кислот, соды, органических веществ). Основные типы реакторов для взаимодействий между жидкостями и газами показаны на рис.48. Реакторы типа а, б работают при режиме, близкому к идеальному вытеснению, в-е – при режиме вытеснения по газу и смешения по жидкости, а ж-и – при режиме, близком к полному смешению. Фактически все эти реакторы работают при промежуточных режимах, в той или иной мере приближающихся к идеальным моделям перемешивания. Поскольку превращение в системе Г-Ж происходят при относительно низких температурах, то при футеровке реакторов кроме силикатных материалов широко применяются пластические массы и резины.

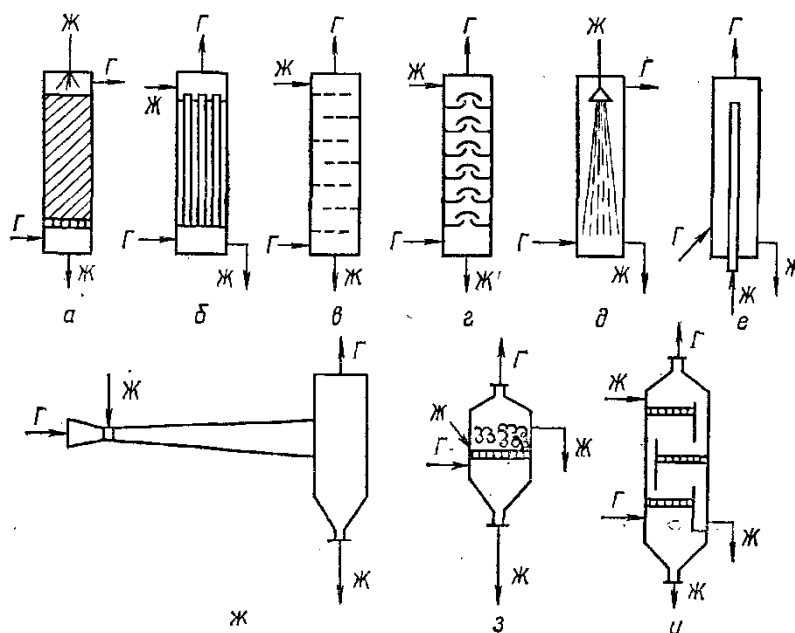


Рис. 20. а,б – колонные плёночные (а – с насадкой, б – трубчатый); в,г – колонные барботажные (в – с ситчатыми тарелками, г – с колпачковыми тарелками); д,е – колонные реакторы с разбрызгиванием жидкости (д – полный, е – циклонный); ж – реактор с распылением жидкости; з,и – пенные реакторы; Г – газ, Ж – жидкость.

Типы реакторов для процессов с участием твёрдых и жидких реагентов

Реакторы для процессов с участием твёрдых и жидких реагентов приведены на рисунке 21.

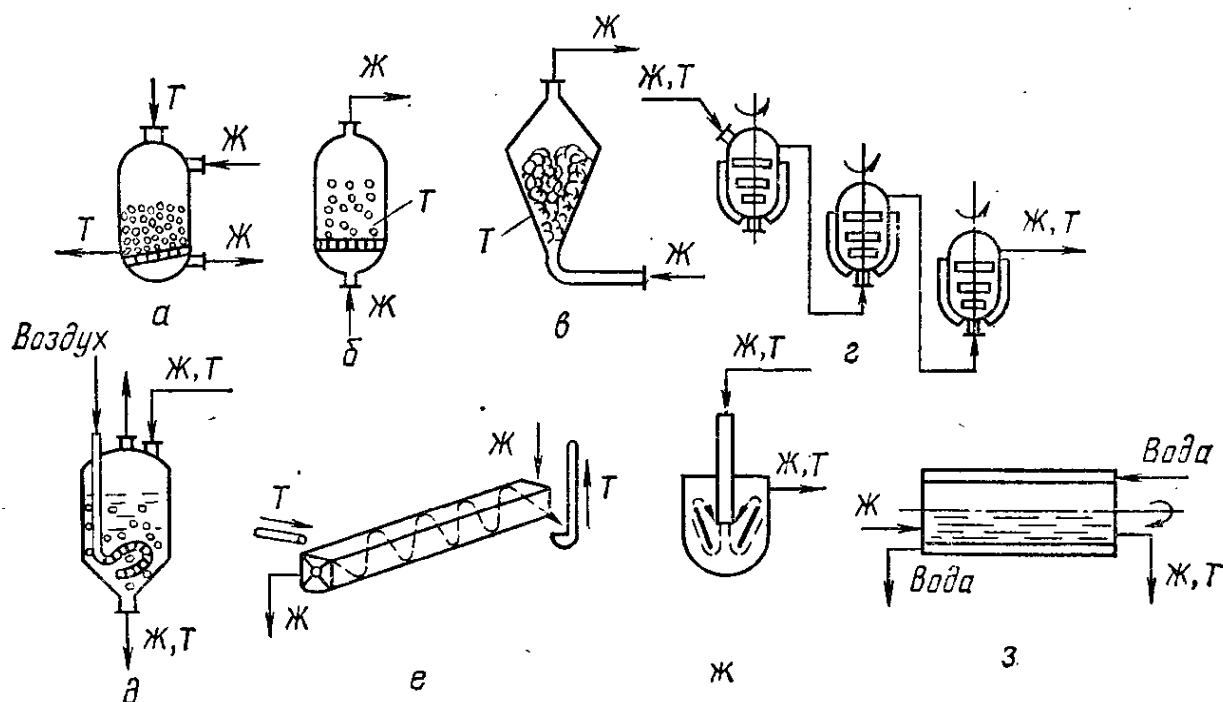


Рис. 21.. Типы реакторов для процессов с участием жидких и твёрдых реагентов (Ж-Т):

а – с фильтрующим слоем твёрдого реагента; б,в – реакторы взвешенного слоя (б – с обычным взвешенным слоем, в – с фонтанирующим слоем); г-е – реакторы с перемешивающими устройствами (г – с механическими мешалками, д – с пневматическим перемешиванием, е – со шнеком); ж – струйно-циркуляционный смеситель; з – трубчатый (барabanный) реактор; Т – твёрдый реагент; Ж – жидкость.

Реакторы для процессов Т-Ж так же, как реакторы Ж-Г, являются типовой химической аппаратурой. В них производят как физические операции (растворение, экстрагирование, кристаллизацию), так и химические процессы. Приёмы развития поверхности контакта фаз и их относительного перемешивающими устройствами. Другой приём ускорения относительного перемещения фаз – это пропускание жидкости через фильтрующий или взвешенный слой твёрдого материала. Этот приём применяется и тогда, когда твёрдые частицы не изменяют форму и размер.

Реактор с фильтрующим слоем представляет собой колонну, в которой укреплен горизонтальная или наклонная решётка, поддерживающая слой кусков или гранул твёрдого пористого материала (адсорбента, спека), через который пропускают жидкость. Реакторы с фильтрующим слоем работают при режиме, близком к идеальному вытеснению: они малоинтенсивны. Реакторы со взвешенным слоем твёрдого вещества работают непрерывно, при режиме, близком к полному смешению. При небольшой разности плотностей твёрдой и жидкой фаз и малых размерах твёрдых частиц можно применять реакторы с фонтанирующим слоем (в). В таких реакторах отсутствуют металлические полки (решётки), что позволяет применять агрессивные среды. Для растворения, выщелачивания, экстрагирования, полимеризации широко применяют аппараты с механическим и пневматическим (г,д), а также другими приёмами перемешивания, например с помощью шнека (е) и струйного смешения (ж). реакторы с перемешивающими устройствами (за исключением шнекового) работают при режиме, близком к полному смешению и поэтому изотермичны. Реакторы смешения типа г и д применяют и для гомогенных жидкофазных взаимодействий, а также для взаимодействия несмешивающихся жидкостей (гетерогенная система Ж-Ж). Процесс кристаллизации часто ведут в барабанных трубчатых реакторах (з), работающих при режиме, близком к идеальному вытеснению.

Реакторы для взаимодействия жидких и твёрдых реагентов выполняются из чёрных металлов, защищённых от коррозионного разрушения футеровкой, замазками, гуммировкой (покрытие резиной), эмалированием и др.

Основные типы реакторов для процессов в системе газ-твёрдое

Некоторые типы реакторов для процессов в системе газ-твёрдое представлены на рисунке 22. Данные типы реакторов используются для проведения пиролиза, получения твёрдого топлива, возгонки, обжига твёрдых материалов, процессов адсорбции и десорбции.

Обжиг – высокотемпературная обработка зернистых и твёрдых материалов с целью получения твёрдых и газообразных продуктов, а также придания твёрдым материалам механической прочности. В процессе обжига происходит частичное расплавление твёрдых веществ с образование жидкой фазы, которое при охлаждении «цементирует» смесь, придавая ей дополнительную механическую

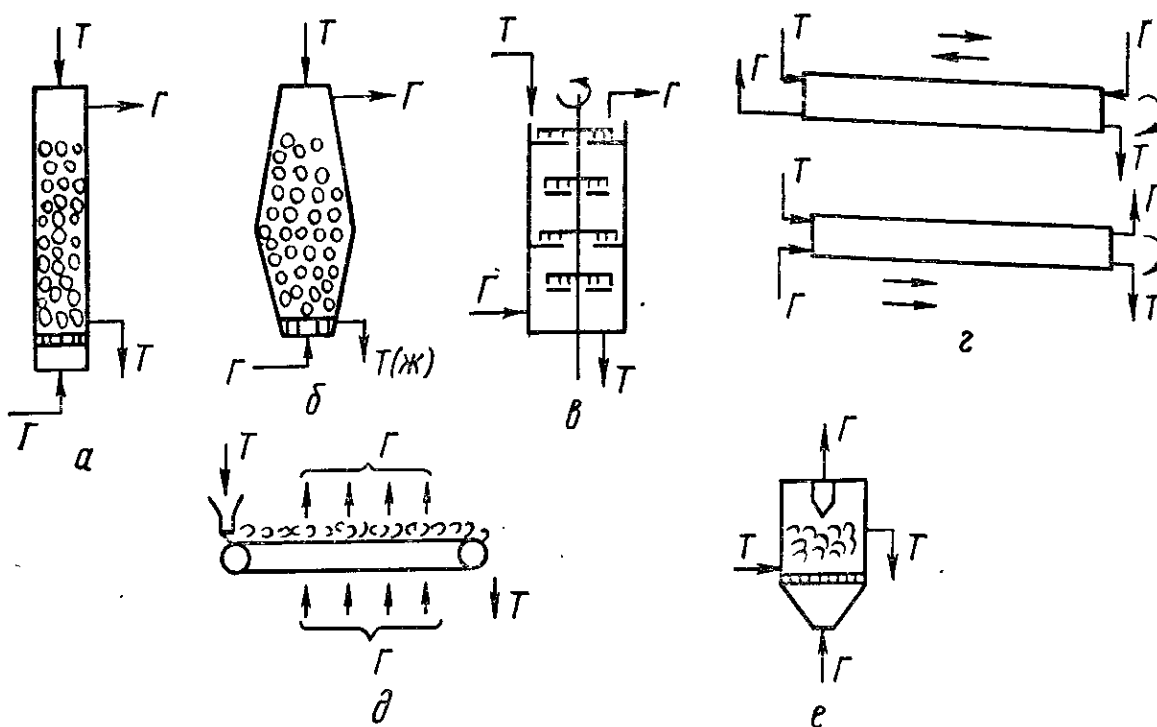


Рис. 22. Типы реакторов для процессов в системе Г-Т для политермического (а-д) и изотермического (е) режимов:

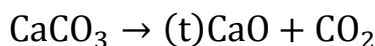
а – противоточный: загрузка и выгрузка твёрдых материалов систематическими порциями; б – противоточный с движущейся твёрдой фазой, идеального вытеснения; в – полочный с механической мешалкой, режим идеального вытеснения; г – барабанный с вращающимся корпусом, идеального вытеснения по газу; д – с механическим перемешиванием (транспортом) слоя, идеальное вытеснение, перекрёстный ток; е – со взвешенным слоем, режим полного смешения, перекрёстный ток; а-д – политермические, е – изотермический.

прочность (частный случай, обжиг стали). Для взаимодействия твёрдых и газообразных компонентов, которое сопровождается химической реакцией, рассчитываются константы равновесия.

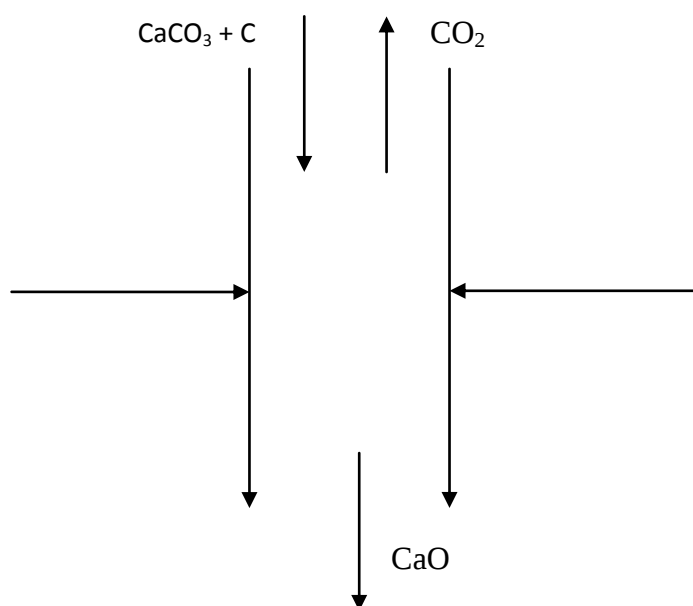
Некоторые производственные высокотемпературные процессы проводятся в автоклавах, контактных аппаратах, котлах, выпарных котлах и т.п. Большинство некаталитических процессов между твёрдыми и газообразными веществами основано на химических реакциях и осуществляется при высоких температурах. Химические реакторы, применяемые для таких процессов, имеют общие характерные особенности и называются печами.

В качестве примера приведём производство извести.

Реакция осуществляется по следующему химическому уравнению:



Давление CO_2 в системе достигает 1 атм. при 900 °С. Процесс происходит в



шахтных печах.

Внутри встроен механизм перемешивания. Печь полностью загружена материалом. Температура в зоне горения примерно 1200 °С. Выше 1200 °С температуру повышать нельзя, потому что примеси извести и зола угля могут расплавиться и известь в печи спечётся и её невозможно будет выгрузить, что приведёт к поломке печи.

Для большинства высокотемпературных процессов обжига равновесие полностью смещено в сторону конечных продуктов и рассматриваются только кинетические закономерности.

Процессы в системе твёрдое-твёрдое

Спекание при обжиге – получение твёрдых пористых кусков из пылевидного или порошкообразного материалов при нагреве до температуры ниже температуры плавления материалов. Реакции между твёрдыми веществами идут крайне медленно из-за малоразвитой межфазной поверхности и малых скоростях диффузии, равная $10-15 \text{ м}^2/\text{с}$. Считается, что температура, до которой надо нагревать материал для сплавления, равна $0,8...0,9 T_{\text{плав}}$ в К (в зависимости от чистоты материалов и их природных свойств может принимать различные значения).