

XI. Реакционни апарати

Определение – реакционните апарати са устройства за провеждане на химична реакция и получаване на крайни целеви продукти. Промислените химични реактори имат голямо разнообразие в конструкционно отношение. Върху конструкцията на реакционния апарат и свързаните с него различни типове оборудвания главна роля изиграва протичащата в него химична реакция, например:

- ако реакцията протича с достатъчно висока скорост при висока температура и налягане е необходим дебелостенен цилиндричен реактор с включване на апарати за подгряване и компримиране на реакционните смеси;
- ако реакцията протича в катализаторна среда е необходимо да се използва апарат за прецизно почистване на реакционната смес от вещества отравящи катализатора;
- ако реакцията е обратима и следователно протича непълно е необходима апаратура за непрекъснато отделяне на целевия продукт от циркулиращата в системата реакционна смес и връщане на непрореагиралата смес отново в реактора.

Това обаче не означава, че конструкцията на реактора изцяло се определя от характера на реакцията и свойствата на реагиращите смеси. Възможно е една и съща реакция да се провежда в реактори с различни конструкции. В много случаи използването на нов, по-съвършен реактор позволява провеждането на реакцията по-бързо, с по-голям изход на целеви продукт и с по-малки по количество странични продукти. Това може да се създаде, чрез по-добър температурен или хидродинамичен режим в апарата, чрез по-високо налягане, както и чрез промяна в конструктивните особености както на реактора, така и на топло- и масообменното оборудване.

В зависимост от формата на реактора, наличие или отсъствие на смесващи устройства, в зависимост от плътността и вискозитета на реакционната смес в реактора могат да се създадат различни хидродинамични условия от които съществено зависи протичането на реакцията.

Използват се основно два типа непрекъснато действащи реактори, при които хидродинамичните режими са коренно различни. Това са: **кубовият(реактор със смесване)** и **тръбен(реактор с изместване)**.

Кубовият реактор представлява вертикален цилиндричен съд с височина около 1-2м, снабден с въртяща се бъркалка, монтирана на вертикален вал и шупери за въвеждане на реагентите и отвеждане на продуктите на реакцията. Такъв апарат се използва за провеждане на реакции в течна среда. При интензивна работа на бъркалката условията в реактора са близки до идеалното(пълно) смесване и се характеризира с постоянна концентрация на реагиращите вещества и температура в целия обем на реактора.

Тръбните непрекъснато действащи реактори за разлика от кубовите не притежават смесващи устройства. В тях смесването е сведено до минимум. Приблизеният теоретичен модел на такъв апарат се явява реактора с идеално изместване, в който средата се движи с постоянна скорост. Отсъствието на смесване и постъпателното течение на средата определят едно и също време за пребиваване на различни частици или на елементарни обеми от реакционната смес в този тип апарат. Концентрацията на веществата участващи в реакцията плавно се променя по-дължината на апарата, което е обосновано единствено и само от реакцията. В този апарат не настъпва смесване на постъпващите в него изходни вещества с продуктите на реакцията. Във връзка с това при еднакви начални и крайни концентрации, средните концентрации на реагиращите вещества и скоростта на реакцията са по-големи. Тогава времето на реакцията и необходимия обем на реактора са по-малки отколкото при условията на идеално смесване.

Кубовите реактори са близки по своите характеристики с моделите на идеално смесване. Реалните тръбни реактори притежават съществени отклонения от теоритичните модели. Известно е, че равномерно движение на течности в тръба е практически невъзможно: както при ламинарен, така и при турболентен режим скоростта на течността в различни точки на тръбното сечение не е еднакво. Частиците течност в центъра на тръбата се движат значително по-бързо от тези в близост до стената. Това нарушава условието за равенство на времето на пребиваване на различните частици в апарата и влияе на концентрационното поле. Освен това модела на идеалното изместване не отчита молекулярната и конвективна дифузия на веществата по направление на

потока(надлъжно смесване), намаляващи средната концентрация на реагиращите вещества и средната скорост на реакцията. Вследствие на това времето за реакцията и необходимия обем на реактора се увеличава. Независимо от това, моделът на идеалното изместване е винаги полезен за разчета и анализа на реакционните апарати.

1. Апарати за течностни реакции – конструкции и особености

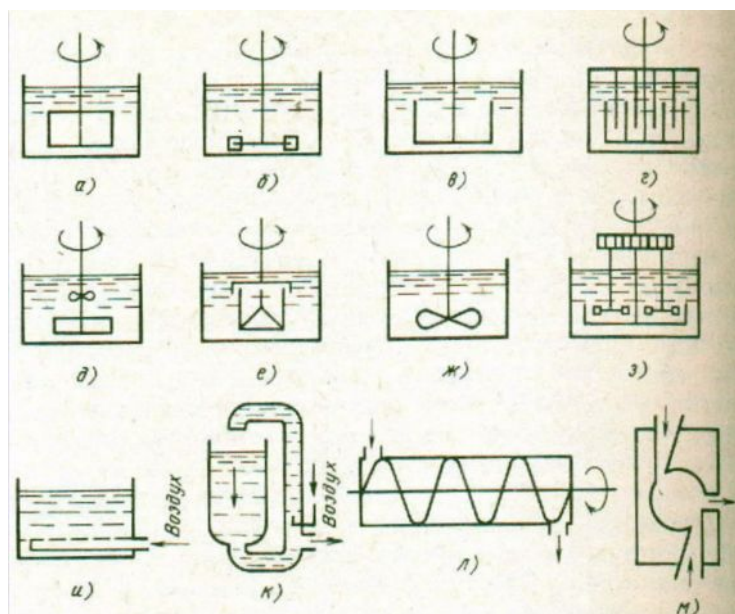
Реактори, в които реакционната среда е течност твърде често се използват в химическата промишленост. Такива са процесите в органичния синтез, при получаването на каучук, полимеризация на бутадиен и др. Реакциите в течна среда могат да протичат както в еднофазна система, така и в двуфазна, т.е. в емулсии.

При емулсионните процеси изходните вещества са разтворени в две несмесваеми течности. За протичане на реакция в този случай е необходим контакт на фазите. Затова една от течностите обикновено е във вид на капки, разтворени в другата течност(дисперсна среда). В повечето случаи това се постига, чрез въртящи бъркалки. Понякога емулсиите се стабилизират, чрез ПАВ, които позволяват намаляване на интензивността на смесване, но това има и негативни последствия.

При хомогенни процеси е необходимо смесването да осигури равномерно протичане на реакцията в реакционния обем. Така се постига изравняване на температурите и концентрациите в обема на апарата. Освен това смесването подобрява и условията за топлообмен.

При осъществяването на емулсионни течни реакции е възможно протичането им в кинетичната и дифузионна област. Това определя избора на конструкции на реактора. Когато протича в дифузионната област(бързи) реакции е необходимо да се осигури възможно най-голяма повърхност за контакт на фазите. При бавните реакции, протичащи в кинетичната област от голямо значение е обема на реактора, т.е. времето за протичане на реакцията. Съществува голямо разнообразие от конструкции на течностни реактори, които се обуславят от различни смесващи и топлообменни устройства, в зависимост от вискозитета на течността и топлинните ефекти.

На фиг.112 са показани различни смесващи устройства. Смесването може да се осъществи с използването на бъркалки с различни конструктивни форми, пневматични, центробежни, шнекови устройства, сопла, различни типови тарелки и прегради, реализиращи турболентните течения на реагентите. Използването на един или друг метод на смесване зависи от необходимия хидродинамичен режим на реагентите в химическите апарати.



Фиг.112. Смесващи устройства за течности

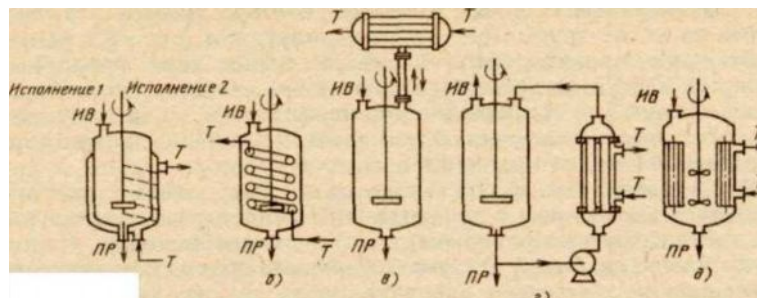
Режимът на идеално смесване може да се реализира, чрез използване на бъркалки. В реактори с идеално изместване, смесване се допуска само по напречното сечение на апарата. Това при вискозни течности може да бъде постигнато с използването на шнек. В средите с неголям вискозитет смесването се извършва, чрез турбулизация на потока на реакционната смес в тръбния

реактор. За предварително смесване на реагентите преди подаването им в реактора може да се използва струен смесител.

За подържане на оптимален температурен режим в реакторите се използват различни топлообменни устройства, осигуряващи нагряване или охлаждане на реакционната маса. Изборът на конструкция на топлообменното устройство зависи преди всичко от топлинния ефект на реакцията, но и от:

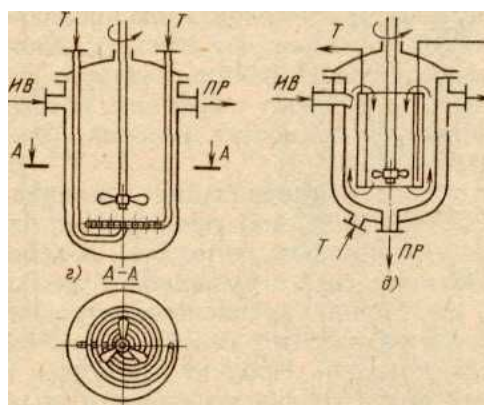
- температурните условия за провеждането на процеса;
- хидродинамичния режим на движение на реагентите;
- физическите, топлофизическите и химическите свойства на топлоносителя.

Следват схеми на топлообменни устройства за реактори, конструкции и предназначения – фиг.113, фиг.114.



Фиг.113. Видове топлообменни устройства за реактори

а - с риза; б - с вътрешен змиевик; в - с изнесен кондензатор; г - с изнесен топлообменник; д - с вътрешен топлообменник; ИВ - изходни вещества; ПР - продукти на реакцията; Т - топлоносител



Фиг.114. Външни и вътрешни топлообменни елементи за реактори
ИВ - изходни вещества; ПР - продукти на реакцията; Т – топлоносител

2. Реакционни апарати за пиролиз и крекинг – конструкции пещи

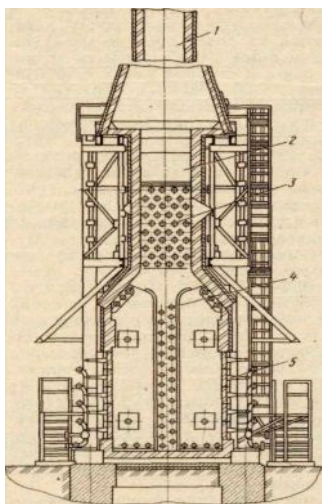
Крекингът е процес на високо температурно разлагане на въглеродородни суровини за получаване на продукти с по-малка молекулна маса. Така например, от мазута посредством крекинг могат да се получат авиационни и автомобилни бензини. Сложните и големи молекули на тежките въглеродороди с температура на кипене не по-ниски от 300°C се разпадат на по-прости молекули, образуващи вещества(фракции) с температури на кипене не по-вече от 110°C . Термичният крекинг, който е бил използван по-рано се е провеждал в огневи пещи с тръбни змиевици при температура $400 \div 500^{\circ}\text{C}$ и налягане до 6МРа. Този процес е почти навсякъде заменен с каталитичен крекинг и реформинг, провеждащи се в специални реактори с движещ се гранулиран твърд катализатор. Каталитичните процеси, позволяват да се получат много ценни продукти, като бензини с високо октаново число, ароматни въглеродороди и други в сравнение с получените от термичния крекинг. Тръбните пещи в установките на каталитичния крекинг или реформинга са също необходими, но те служат за нагряване и изпаряване на суровините, а не се явяват реакционни апарати.

Пиролиза е процес аналогичен на термичния крекинг, но провеждащ се при по-висока температура ($650 \div 1200^{\circ}\text{C}$) и невисоко налягане ($0,2 \div 0,5\text{MPa}$). Чрез пиролиза на въглеродородни

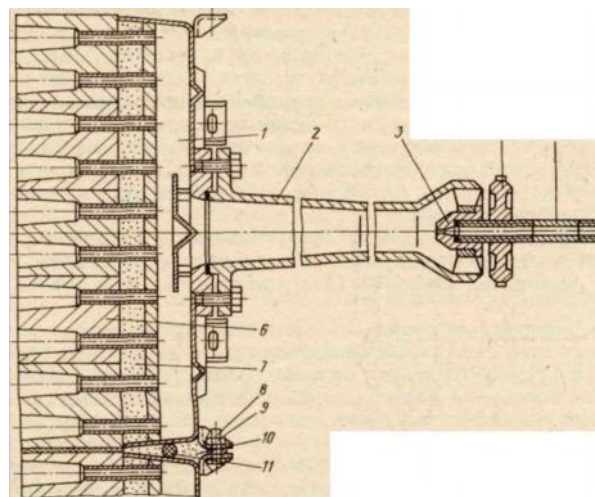
газове(пропан или бутан) или на бензинови фракции се получават редица необходими за нефтохимическия синтез и производството на пластмаси вещества като етилен, пропилен, бутадиен, ацетилен. Етиленът от своя страна служи като суровина за производство на етилов спирт, стирол, полиетилен и етиленов окис.

Процесът пиролиза се провежда в тръбни пещи, по точно в техните змиевици. Змиевикът се състои от тръби, нагрявани чрез пламъчни горелки, използващи газообразно или течно гориво. По своите характеристики такъв змиевиден реактор е близък до реактора с пълно идеално изместване с програмиран топлинен режим.

При пиролиза на пропан-бутанова фракция пирогазът излиза от пещта с температура $1000 \div 1100^{\circ}\text{C}$, при остатъчно налягане от $0,1 \div 0,2\text{MPa}$. Поради високата скорост на реакцията подаването на газа се регулира така, че времето на пребиваването му в зоната на реакцията да бъде в границите на $0,7 \div 1,5$ секунди. Затова газът се подава в змиевика със скорост $10 \div 17\text{m/сек}$. В следствие на нагряването и увеличаването на обема при реакцията скоростта му на изхода се увеличава до $150 \div 200\text{m/сек}$. Високата скорост намалява дебелината на пристенния граничен слой в който протичат нежелани странични реакции, водещи до отлагане на кокс на вътрешната повърхност на тръбния змиевик. Тръбните пещи притежават различни конструкции, които се определят от вида на използваното гориво. Основни елементи в тези пещи са – камери, нагреватели, горелки, топлопроизводителност, змиевици, конструкционните материали – фиг.115 и фиг.116.



Фиг.115. Тръбна пещ с хоризонтални тръби и излъчващи стени



Фиг.116. Безпламенна панелна горелка

3. Апарати за хетерогенни реакции

Към реакционните апарати провеждащи **реакции в хетерогенните системи** се отнасят **газотечностните реактори и апарати за реакции между газове и твърди вещества.**

За протичане на газотечностни реакции е необходим контакт между газа и течността. В повечето случаи реакциите протичат в течната фаза, в която се въвежда реагиращия компонент чрез газовата смес. Газотечностните реакции винаги са свързани с между фазов масообмен.

В тази връзка газотечностните реактори конструктивно наподобяват абсорберите. Както и при абсорбцията тук се използват колони с пълнеж и апарати с барботажни тарелки. Обезателно обаче трябва да се отчита, че реакциите са свързани със значителни топлинни ефекти, които при физическата абсорбция често пъти не се наблюдават. Затова газотечностните реактори, за разлика от абсорберите винаги се оборудват с топлообменни елементи. Освен това при малка скорост на реакцията обема на течността намираща се в апарата, трябва да бъде много по-голям отколкото при абсорбцията. При абсорбцията от изключително значение е площта на междуфазната повърхност, а не толкова обема на течността. В този тип апарати обемът трябва да бъде така изчислен, че да осигури достатъчно време за провеждане на реакцията, необходимо за постигане на нужната степен на превръщане.

Методите за интензификация на бавните и бързи реакции е различен. При провеждане на бързи реакции, които се лимитират от масообменния стадий производителността на апарата може да се увеличи, чрез осигуряване на добри условия за масопредаване, като :

- увеличаване на междуфазната повърхност;
- увеличаване интензивността на смесване;
- относителна скорост на фазите.

При провеждане на бавни реакции, лимитирани от реакционната способност на веществата е достатъчно създаване на умерени условия на масопредаване. Процесът може да се ускори, чрез въздействие на кинетични фактори като :

- увеличаване концентрацията на реагиращите вещества;
- повишаване на температурата;
- използване на по-активен катализатор.

Концентрацията на веществата в газовата фаза може да се увеличи, чрез повишаване налягането в апарата.

Реакциите с участието на газ и твърдо вещество също са съпроводени с процес на масопредаване. Той се осъществява в пределите на газовата фаза и се състои в подвеждане на реагиращите вещества от ядрото на потока на газа към повърхността на твърдото вещество, на която протича реакцията и отвеждане на продуктите на реакцията в обратната посока. Твърдото вещество може да бъде един от реагентите или катализатор. И в двата случая скоростта на процеса съществено се влияе от повърхността на частиците на гранулите на твърдото вещество. За да се увеличи тази повърхност е необходимо много ситно раздробяване на твърдото вещество или използването му във вид на малки порести гранули. Особеностите на протичащите процеси определят конструкцията на реактора и неговите размери. В едни случаи определящи се явяват физическите стадии на процеса (топло и масообмен), а в други кинетиката на химичните стадии.

4. Газотечностни реактори – конструктивни особености

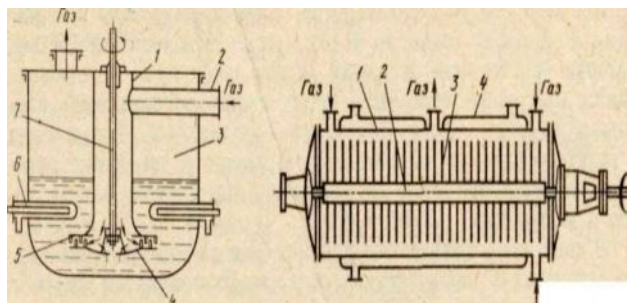
Възможни са два варианта на газотечностни реакции – газът да реагира непосредствено с течността или реагиращите вещества да са в газовата фаза, а течността да се явява като катализатор. Във втория случай реакцията протича в обема на течностния катализатор или на неговата повърхност. Като примери за газотечностни реакции могат да се посочат хидратацията на ацетилен, алкилирането на бензола с пропилен, окислението на изопропил бензола с кислорода на въздуха и др. Основно изискване към газотечностните реактори е създаване на условия за междуфазен контакт и оптимален топлинен режим на процеса. В тези апарати се провеждат газотечностни реакции в които се осъществява междуфазен масообмен, чийто скорост зависи от температурата. При химичните реакции обикновено не е нужно създаване на условия за особено интензивен масообмен. Изключението е при много бързите реакции, например при процесите в неорганичните технологии. Реактори с бъркалки за провеждане на процеси между газове и течности се използват твърде рядко. Това се обяснява от факта, че при използване на бъркалки от най-разпространен тип не се постига достатъчен контакт на газа с течността. В такъв тип апарати се затруднява топлообмена, а също и организирането на непрекъснат процес. Трябва също да се отбележи, че наличието на движещи се части в апарати, работещи с газове или агресивни течности е винаги нежелателно.

Реактори с механична бъркалка

Реакторите с механична бъркалка се използват най-вече при процеси за получаване на аерозоли или за процеси на абсорбция на отпадащи промишлени газове с неголяма концентрация на абсорбируемия компонент.

Реактори с механично разпръскване на течността

Увеличаване на повърхността на контакт между газа и течността може да се получи в реакционни апарати, чрез разпръскване на течността посредством различни приспособления – разпръскватели, форсунки или въртящи се дискове - фиг.117.



А
Б
Фиг.117. А – Реактор-турбоабсорбер; Б – Реактор с въртящи дискове

Създаваната в реактора развита междуфазна повърхност осигурява интензивен масообмен между газовата и течна фаза. В апарата се създават и добри условия за бързи реакции протичащи в дифузионната област.

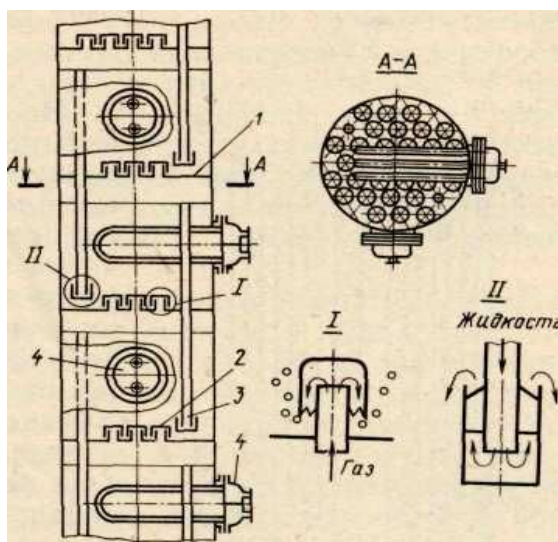
Реакционни апарати от колонен тип с пълнеж или тарелки

В ролята на газотечностни реактори често се използват колони с пълнеж или тарелъчни колони, използвани за процеси на абсорбция. Ако течността се явява катализатор, тези апарати се отличават от абсорберите по това, че течността циркулира в системата по затворен контур. Колоните с пълнеж имат опростена конструкция и осигуряват голяма повърхност за контакт на реагиращия газ и течността дори и в неголям обем. Течността се стича по повърхността на пълнежа във вид на тънък филм, газът се движи в противоток. Хидравличното съпротивление не е голямо и следователно разхода на енергия за смесването на газа е незначителен. Колоните обикновено са от стомана с допълнително покритие от материал, корозионно устойчив на работната среда. Използват се колони от чугун, специална керамика с графитово и киселинно устойчиви покрития.

Колоните с пълнеж са непригодни за провеждане на процеси протичащи в кинетичната област. Това е свързано с факта, че не може да се използва целия обем на течния реагент или катализатора, а само част от него. Голяма част от него се намира в системата за рецикулация или в сборника. В такива случаи за предпочитане са тарелъчните колони, тъй като в тях няма циркулация на основната маса течност. Необходимия обем от течност в реактора може да се осигури, чрез регулиране нивото на течността на реакционните тарелки, например чрез преливни устройства. При това се достига добър контакт на газа с течността.

Тарелъчната колона – реактор за провеждане на бавни реакции съществено се различава от колоната абсорбер, най-вече по дебелината на слоя течност върху тарелките, който е значително по-голям.

Като пример може да се посочи **колоната за окисление на изопропил бензол** – фиг.118.



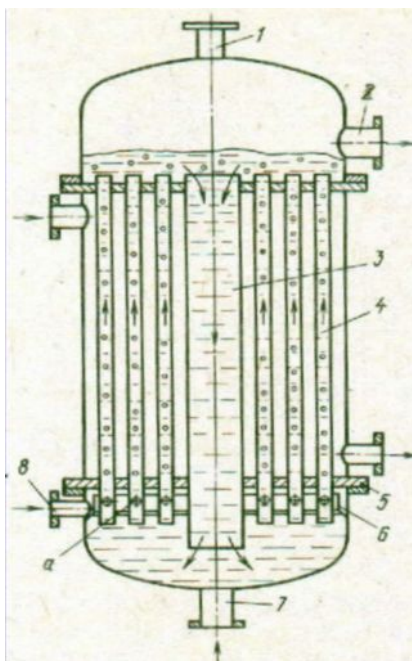
Фиг.118. Колона за окисление на изопропилбензол

Реакционни апарати от барботажен тип

Реакционните апарати от барботажен тип имат сравнително опростена конструкция и са твърде разпространени апарати, реализиращи газотечни реакции. При тях газът посредством мехурчета преминава през слоя течност. В повечето случаи тези реактори представляват вертикални цилиндрични съдове или колони, запълнени с течност съоръжени с барботиращо устройство в долната част. Газът се подава през барботьора във вид на мехурчета преминаващи през слоя течност. В пространството над повърхността на течността (отстойната камера), газът се освобождава от капките преди напускане на апарата. За пълното отделяне на газа от течността често се монтира допълнителна камера или допълнително устройство. За подържане на определена температура в повечето случаи апаратът е снабден с риза или се използват изнесени топлообменници.

Такъв тип реакционни апарати са особено подходящи за провеждане на бавни реакции, протичащи в кинетичната област. Такива са болшинството от реакциите в органичния синтез. В тези апарати се осигурява добър контакт на фазите и достатъчно смесване, необходимо за равномерно протичане на реакциите в целия обем. Техният недостатък е голямото хидравлично съпротивление и необходимостта от нагриване на големи течностни маси при напускане на апарата.

Такъв тип апарат е показан на фиг.119.

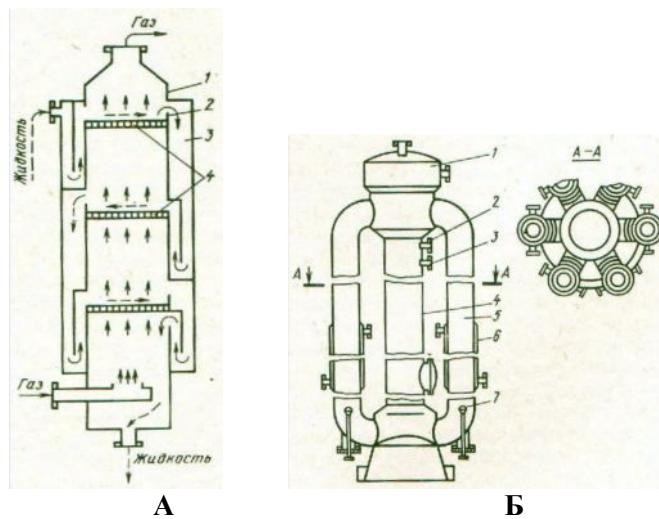


Фиг.119. Барботажен кожухотръбен реактор

Реакционни апарати в пенен режим

В този тип апарати за разлика от реакторите от барботажен тип, газовите мехурчета постъпват в течността с голяма скорост. В резултат реакционната маса интензивно се смесва и образува динамична пяна. Такава пенна система се характеризира с малко дифузионно съпротивление. В тази връзка пенните апарати са много ефективни за провеждане на бързи реакции. За бавни реакции протичащи в течна фаза, те не се препоръчват поради сравнително малкия обем на течност в реакционния апарат. Такъв тип апарат е показан на фиг.120.

За непрекъснатото обновяване на фазовия контакт между реагентите не е необходимо използването на ПАВ. В този случай пяната е нестабилна и при понижаване скоростта на газа тя мигновено се разрушава. Това позволява без затруднения протичане на течност от тарелка към тарелка. Максималната скорост на газа се ограничава от условията на унос на течност на по-горна тарелка. Диапазонът на работните скорости на газа в пенните апарати е от 0,8 –4,0м /сек.



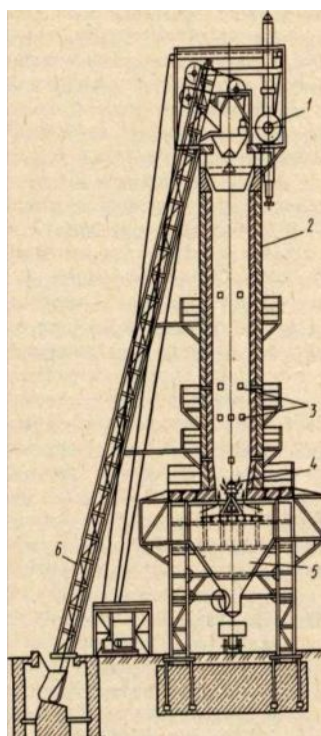
Фиг.120. Схема на пенен апарат

5. Апарати за реакции между газове и твърди вещества

Реакционните апарати от тази група са предназначени за провеждане на много важни за практиката процеси, като изпичане на клинкера при производството на цимент, изпичането на кредата, гипса и содите, газификацията на кокса и други. Обикновено тези процеси са високо температурни и изискват въвеждане и извеждане на значителни количества топлина. Във връзка с това тези реактори се наричат пещи. Газът, който е определен компонент от газовата фаза може да бъде реагент, гориво, топлоносител или да се отделя от твърдото вещество в процеса на реакцията. Най-често срещаните апарати от този тип са : вертикалните цилиндрични реактори(шахтови пещи и газгенератори), барабанни въртящи се пещи, реакторите с псевдо кипящ слой и други.

Шахтови пещи

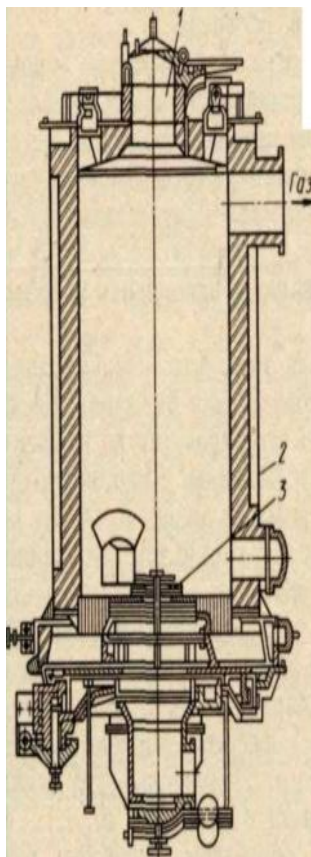
Към реакторите от този тип се отнася широко известната доменна пещ, която е основна за черната металургия. От този тип са и пещите за изпичане на магнезит, доломит и други материали. Шаховата пещ за изпичане на кредата има вертикален цилиндричен корпус със стени от огнеупорен материал – фиг.121.



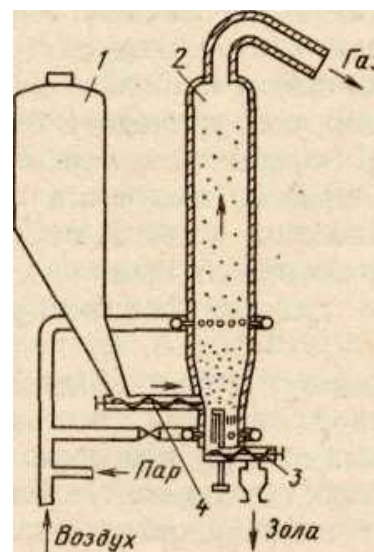
Фиг.121. Вертикална пещ за изпичане на кредата

Газогенератори с вертикално смесващи се слоеве

Тези апарати се различават твърде малко в конструктивно отношение от шахтовите пещи. Съществена разлика е малкото отношение на височината към диаметъра им. Основното предназначение е газификация на въглеродосъдържащи твърди горива за получаването на горивен газ, състоящ се от въглероден оксид, водород и продукти на сухата дестилация. Апарати с аналогично устройство могат да се използват и при други екзотермични реакции, провеждащи се при атмосферно налягане. В процеса се използва въздух или кислород и водна пара, понякога с добавки от въглероден диоксид. На газификация се подлагат горива от практически всички видове черни и кафяви каменни въглища, дървесина, торф, понякога и отпадъци от селско стопански производства. Полученият горивен газ се използва в качеството на гориво в металургията, производството на стъкла, двигателите с вътрешно горене, електростанции и силови установки, а също така и за суровина в химическата промишленост (синтез на амониак, метанол, производство на водород и др.). Газогенераторите са показани на фиг.122 и фиг.123.



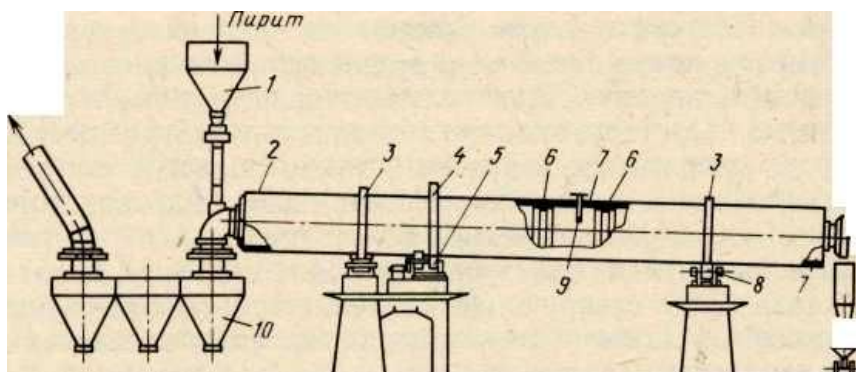
Фиг.122. Газогенератор за получаване на воден газ



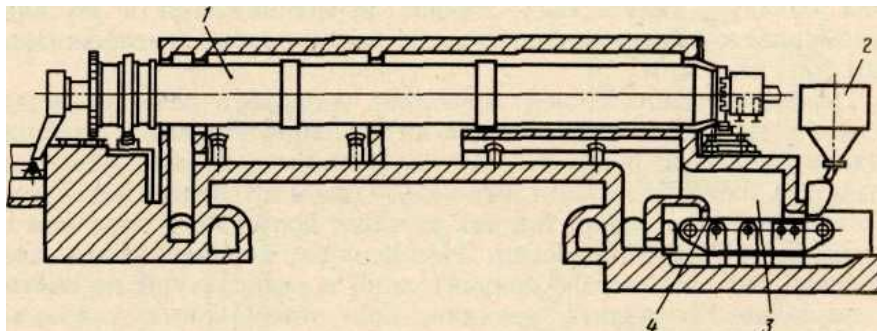
Фиг.123.Схема на газогенератора на Винклер

Барабани въртящи пещи

Основна част на тези пещи е дългия въртящ се барабан, изработен от листов стомана. Барабанът е под наклон спрямо хоризонталата и е снабден с въртящи се зъбчати колела. Диаметъра на барабана е обикновено от 1,8 до 3,5м, а дължината ѝ достига до 100м. Съотношението между дължината и диаметъра е обикновено между $20 \div 30$. В зависимост от провежданата реакция в нея, пещите се облицоват с различни термоустойчиви керамични материали. Газът най-често се движи в противоток спрямо твърдия материал (рядко се използва правоток), като по конструкция и движение на материала тези пещи наподобяват барабанните сушилни. Големите размери и теглото на тези пещи изискват много точни изчисления на всичките елементи – барабани, приводи, опорни точки и други. Дебелината на барабана се изчислява в зависимост от здравината, повишената температура и масата на изолацията. Тя може да достигне до няколко сантиметра. Барабани пещи са показани на фиг.124 и фиг.125



Фиг.124. Барабанна пещ за изпичане на пирит



Фиг.125. Барабанна пещ за калцинирана сода

Барабанните пещи имат редица недостатъци, като продължителния режим на работа, малкия коефициент на запълване, сложния и скъпо струващ ремонт и други. Въпреки това те са разпространени в промишлеността, тъй като осигуряват достатъчно добър контакт между газа и твърдото вещество. Освен това, необходимата за реакцията топлина при тях може да бъде непосредствено предадена от газа на материала, което е икономически изгодно. Независимо от големите размери, необходимостта от херметизация и извеждане на газовете - монтажа и обслужването им са сравнително несложни. Производителността и режима на работа (честота на въртене), ъгъл на наклона към хоризонталата, зависят от свойствата на преработвания материал, времето за пребиваването му в пещта, температурата и количеството топлина, необходими за провеждане на реакцията. Това определя разхода и температурата на горящите газове.

Реактори с псевдокипящ слой

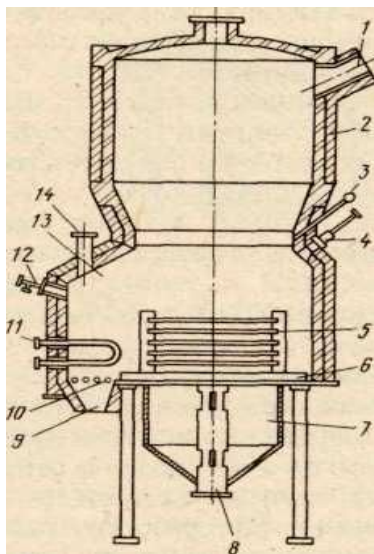
Ако под слой на малко зърнест твърд материал, намиращ се на решетка се подава въздух или друг газ, то при малка скорост газът се филтрува през неподвижния слой на материала. При увеличаване скоростта на газа, обемът на слоя се увеличава и неговите частици се издигат нагоре и извършват интензивно хаотично движение. Такъв слой има вид на кипяща течност и затова се нарича **псевдокипящ** или **кипящ слой**.

Псевдокипящият слой позволява извършване на реакции между газа и твърдите вещества в интензивен режим с получаване на добро количество от целевия продукт. Малкозърнестият слой осигурява голяма повърхност за контакт между газа и твърдото вещество. Това е твърде съществено, тъй като реакцията протича основно на повърхността на твърдите частици. Интензивното разбъркване на слоя осигурява постоянна концентрация и температура в обема и реакцията се провежда при оптимални условия.

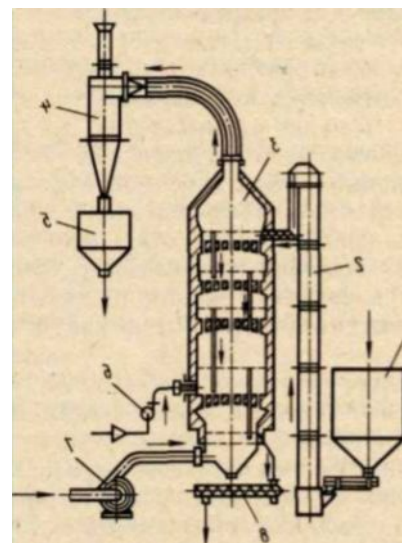
Реакторите с псевдокипящ слой по своите характеристики са близки до апаратите с идеално смесване и притежават техните недостатъци. Основният недостатък - намаляване скоростта на реакцията вследствие на разреждане на реагиращите вещества с продуктите на реакцията може да се отстрани, чрез секционирание на апарата. Това се извършва чрез прегради и използване на противоток между секциите. Концентрацията на твърдия реагент в кипящия слой е по-малка отколкото в неподвижния (плътен) слой. При проектиране и експлоатация на такива апарати трябва да се има предвид износването на стените им от твърдите частици, триенето на твърдите частици помежду им и отнасянето на част от тях в изходящите газове. Това изисква установки за

прахоулавяне и почистване на газовете. По устройство тези реактори са много близки до сушилните с кипящ слой.

Реактори с псевдокипящ слой са показани на фиг.126 и фиг.127.



Фиг.126. Пещ с кипящ слой



Фиг.127. Реактор с кипящ слой за изпичане на креда

6. Апарати за газови реакции върху твърд катализатор

Газовите реакции на твърд катализатор са доста разпространени в химическата промишленост. Те се прилагат в азотно торвата промишленост, производството на сярна киселина, в нефтохимичния и органичния синтез, при каталитичния крекинг и реформинг на нефтопродукти и други. Реакторите за тези процеси обикновено се наричат контактни апарати или синтезни колони.

В повечето случаи се използват няколко неподвижни слоя катализатори във вид на гранули или таблетки, разположени на решетки. Използват се също и реактори с движещ се зърнист катализатор, образуващ псевдокипящ слой или спускащ се отгоре надолу в зоната на реакцията. В повечето случаи реакциите протичат със значителни топлинни ефекти и за подържане на необходимия температурен режим в реактора трябва да се извършва извеждане на топлина. Това може да се постигне, чрез подаване на охладен газ или разпръскване на вода в потоците между реагента и слоя катализатор. Често се използват и топлообменни устройства. Теплообменни устройства могат да се разполагат и в корпуса на реактора между слоевете катализатор. При големи топлинни ефекти в големите реактори е препоръчително да се монтират външни топлообменници. Най-добър температурен режим се постига, когато топлообменните елементи се намират непосредствено в слоя катализатор.

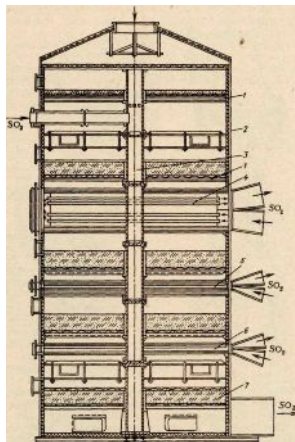
Конструкцията на корпуса и другите елементи на реактора, зависят от налягането при което протича реакцията. Реакторите с ниско налягане(контактните апарати, конверторите) имат обикновено сравнително тънкостенен заварен цилиндричен корпус. Към него се закрепят решетките с катализатор. При реактори с високо налягане(10 ÷ 100MPa) се използват многослойни заваръчни цилиндрични дебелостенни корпуси с високи якостни характеристики. При тези реактори от значение са уплътняващите елементи и херметизацията на реактора.

Реактори при ниско налягане. Като пример за реактор работещ при ниско налягане(0,17MPa) и висока температура може да се посочи конвертора на метан. В него при температура 850 ÷ 1100°C протича реакция на метана с кислорода и водната пара за получаване на водород и въглероден оксид. Цилиндрично-коничния тънкостенен заварен корпус на реактора е двуслоен: външният слой е от въглеродна Ст3, а вътрешния от корозионно устойчива стомана. Отвътре корпуса е покрит с многослойна шамотно-керамична изолация с дебелина 500мм. Катализаторът е поставен на опорна решетка, като контрола на температурата се извършва от термодвойки, поставени на точно определени места. Парогазовата смес се подава отгоре, а конверторния газ се отвежда от долната част на реактора.

При по-ниска температура и абсолютно налягане от 0,13MPa, може да се извършва конверсия на въглероден оксид с водна пара в реактор с радиални потоци на газовете. Процесът протича в

две степени на две зони с катализатор, изпълнени като коаксиални перфорирани цилиндри от високотемпературна стомана. В зоната на реакцията газа постъпва от вътрешния решетъчен цилиндър в кръговото пространство запълнено с катализатор. Той се движи в радиална посока и се отвежда нагоре. Между степените на конверсия топлината се отвежда, чрез изпаряване на вода. Тя се подава в изпарител, посредством форсунки върху рашигови пръстени, изсипани върху решетка. Реакторите с радиален поток на газа имат малко хидравлично съпротивление .

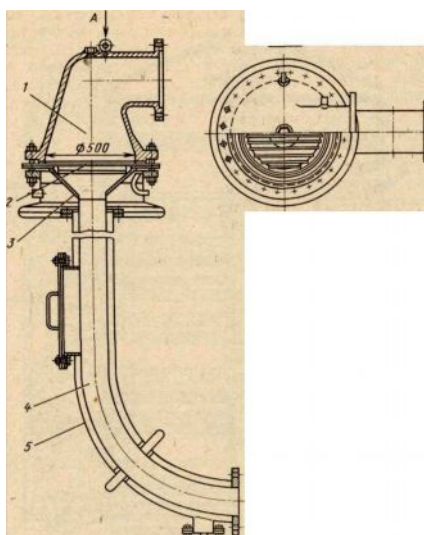
Като пример за реактор с вътрешни топлообменници между зоната на реакцията(в слоя катализатор), може да се посочи контактния апарат за окисление на серен анхидрид – фиг.128.



Фиг.128. Контактен апарат за получаване на серен анхидрид

Апаратът има метален цилиндричен корпус в центъра на който е разположена централна чугунена тръба с фланци. Вътрешният диаметър на апарата е 8,5м , а общата му височина 19,6м. Петте слоя на катализатора(контактната маса) са разположени на решетки, опиращи се на корпуса и опорната тръба. За охлаждане на газа след първия слой се въвежда студен сернист газ, а между следващите слоеве на катализатора са монтирани тръбни топлообменни елементи. Производителността на реактора е 540т сярна киселина в денонощие, като по-големите апарати с производителност 1000т за денонощие са снабдени с изнесени топлообменници.

Реактори с катализатор във вид на няколко слоя платинови решетки се използват за окисление на амоняк до азотен оксид. Такъв контактен апарат работещ при налягане 0,8МРа и температура $850 \div 900^{\circ}\text{C}$, е показан на фиг.129.

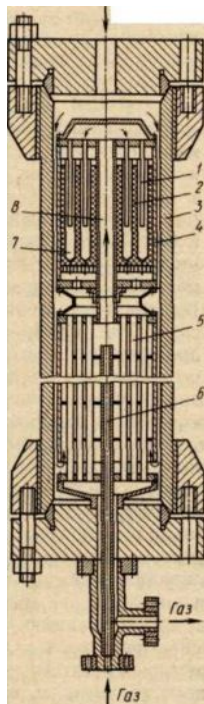


Фиг.129. Контактен апарат за окисление на амоняк при 0.8МРа

Корпусът на апарата се състои от два пресечени конуса, снабдени с фланци съединени с широките си основи. В разширената част на корпуса е закрепен пакет от 16 платинови мрежи. Малките основи на конусите са снабдени с щуцери за въвеждане и извеждане на реагиращите газове. В долната част на корпуса има охлаждаща риза предпазваща от пренагряване и загуба на якост.

Реактори при високо налягане

Реакторите при високо налягане са така наречените синтезни колони, които имат дебелостенни цилиндрични корпуси, затворени с плоски капаци и охлаждащи се отвътре със студен газ. В реакторното пространство се монтират топлообменниците и катализаторните кутии. Най-добър топлинен режим се осигурява при монтиране на топлинните елементи, непосредствено в слой катализатор. Синтезна колона с двойни тръби на Филд е показана на фиг.130.



Фиг.130. Колона за синтез на амоняк с двойни противоточни тръби

Преимуществото на реактора е устойчивия температурен режим, който се постига и е близък до оптималния. Като предимство може да се посочи също и надеждната конструкция, удобството при монтажа на всички елементи и устойчивата работа. Като недостатък се посочват високото хидравлично съпротивление и необходимостта от периодична замяна на отработения катализатор.

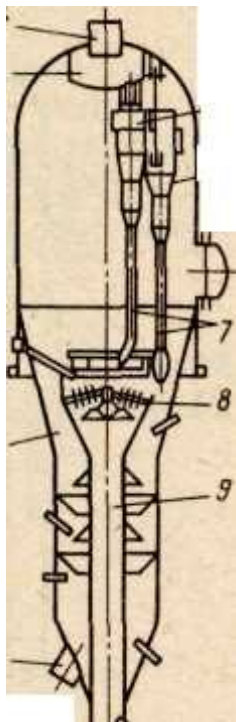
Съвременната тенденция в създаването на икономични агрегати с голяма единична мощност е крупно габаритни синтезни колони. При тях извеждането и замяната на катализатора е практически невъзможна. Освен това при големи диаметри е изключително затруднено херметизирането на корпуса. За целта се използват големи колони с няколко слоя катализатори, като тази показана на фиг. е с производителност 1360 т за денонощие. Вътрешния диаметър на колоната е 2400мм, височината 32м, дебелината на корпуса 250мм и работно налягане 31,5МРа.

Основните недостатъци на тези колони са несъвършенство в температурния режим на слоя катализатор и разреждането на прореагирания газ със студен байпасен газ с ниско съдържание на амоняк(3 ÷ 4%). Това снижава ефективността на апарата. Във връзка с това степента на превръщане на азотоводородната смес в амоняк при тези колони не е голяма. Освен това едрозърнестият катализатор снижава производителността на колоната, тъй като хидравличното съпротивление е голямо. През последните години разпространение намират колоните с радиален поток на газа през слой катализатор, което позволява намаляване на хидравличното съпротивление и използване на по-ефективния дребнозърнест катализатор.

Реактори в псевдокипящ катализатор

Каталитични реакции в газова или парова фаза е целесъобразно да се провеждат в псевдокипящ слой на твърдия сернист катализатор. В този случай се осигурява добро разбъркване на реакционната смес и постоянна температура, които определят добрия изход на целевия продукт. Процесите при които катализатора бързо загубва своята активност и е необходима

неговата регенерация, практически са неосъществими в реактори с неподвижен слой. Псевдокипящият слой в съчетание с пневмотранспорт позволяват да се осъществяват непрекъснати процеси с циркуляция на катализатора. Такива агрегати се използват в нефтопреработващата промишленост при процесите на каталитичен крекинг и реформинг на въглеводороди. И двата процеса са съпроводени с отлагане на кокс на повърхността на зърнестите катализатори и поглъщане на топлина. От реактора катализаторът, чрез пневмотранспорт се изпраща в регенератор, където кокса изгаря с отделяне на топлина. Горещият регенериран катализатор се връща в реактора, пренасяйки топлина от регенератора.



Фиг.131. Реактор за крекинг с прахообразен катализатор

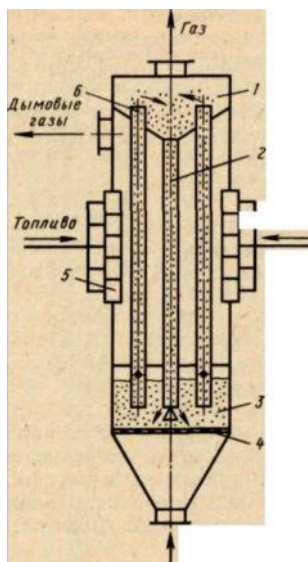
Реактора за каталитичен крекинг фиг.131 с псевдокипящ слой на праховидния катализатор има форма на степенен цилиндър с конични преходи. В средната част на корпуса се намира разпределителна решетка, чрез която от тръба в работната зона на апарата постъпва смес от пари на суровината с катализатора. В зоната над решетката заета от кипящия слой реакцията протича при температура 500°C . Продуктите на реакцията с частици от катализатора, постъпват в горната част където са разположени циклонни елементи, образуващи двустепенна батерия циклони. Тук парите на въглеводородите се отделят от катализатора, събират се в горната цилиндрична камера и се отвеждат през реактора през щуцер. Сепарираният праховиден катализатор от бункера на циклоните по специална тръба се връща в кипящия слой. Отработеният катализатор(частиците със слой кокс) падат в пространството под решетката и стената на корпуса, където се отделят въглеводородите и след това чрез специална тръба постъпват в регенератора.

Корпуса на апарата е изработен от въглеродна стомана с дебелина 18мм, а вътрешните устройства от легирана стомана. Вътрешната изолация на корпуса е трислойна от специални огнеупорни материали и облицована отвътре с легирана листовна стомана с дебелина 6мм. Такъв тип апарати с кипящ слой се използват и в други каталитични процеси – при окисление на етилена, получаване на венилацетат, при окисление на серен диоксид в серен триоксид.

7. Перспективни реакционни апарати

Тръбните контактни апарати

Те намират широко приложение в химическата, нефтохимическата и нефтопреработвателната промишленост. Контактните тръбни реактори с пневмотранспортни циркулации на материалите се считат твърде перспективни. Такъв реактор е представен на фиг.132 за пиролиз на етан.



Фиг.132. Контактен тръбен реактор с пневмотранспортна циркулация

Той е снабден със сепарационен и дозиращ бункер. Една или няколко пневмотранспортни тръби съединяват горния с долния бункер. В долният край на всяка тръба се намират газоподаващи отвори. От горният бункер, чрез тръба се регулира разхода на материала за кипящия слой. Газът се подава от долния бункер на апарата, чрез газоразпределителна решетка. Пневмотранспорта се осигурява, чрез регулиране диаметъра на газоподаващите отвори, а температурата за пневмотранспортните тръби, чрез панелни газови горелки в между тръбното пространство. Така получаването на етилена е увеличено от 1,8 - 2 пъти в сравнение с тръбния реактор.

Плазмени реактори

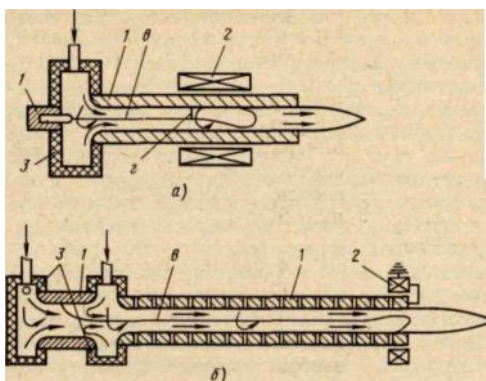
През последните години настъпи развитие в плазмохимичните технологии. При температура над 9700°C атомите се намират в състояние на плазма. В състояние на плазма могат да бъдат и вещества, температурата на атомите и молекулите на които е по-ниска от 830°C , ако обаче се намират в силни електрични или магнитни полета. Така за получаване на плазмено състояние (плазма) са необходими специални плазмени установки.

При работа с плазма и плазмени технологии се използват различни термини, като: “**високотемпературна и нискотемпературна**”, “**равновесна и неравновесна**”, “**гореща и студена**” плазма. Към нискотемпературната (студената) плазма се отнасят йонни частици с температура $1000 \div 10\,000^{\circ}\text{C}$, а към високотемпературната плазма с температура на частиците по-висока от $100\,000^{\circ}\text{C}$. Терминът “гореща плазма” е аналогичен на “високотемпературна” плазма.

Днес, параметрите на получаваната плазма са твърде големи. **Плазмогенераторите** могат да получат плазма практически от всеки един газ при налягане от няколко паскала до десетки мегапаскали. Температурата може да се изменя от температури близки до абсолютната нула до десетки хиляди градуси при брой на заредените частици от $10^7 \div 10^{17}$ в един cm^3 . Скоростта на плазмената струя може да се изменя в широки граници от близка до нула до няколко километра в секунда. Независимо от екстремалните условия за създаване и съществуване на плазмата, днес тя се използва както в научните изследвания, така и в техниката. Вследствие възможността за получаване на високи скорости на газовия поток, днес е възможно да се реализират високоскоростни и високотемпературни химични реакции.

Плазменото състояние на веществата се получава в специални устройства, наречени генератори на плазма или плазмогенератори. Най-много се използват електродъгови плазмотрони с постоянен или променлив ток. Такъв плазмогенератор е представен на фиг.133а, който съдържа електроди 1, разрядна камера 3 и възел за подаване на газа. Газът преминава през дъга б, горяща между катода и анода и изтича във вид на плазмена струя през отвърстие на анодно сопло. Стабилизацията на дъговия стълб се осигурява в пространството на камера 3 и сопло със специална конструкция, чрез подаване на газа тангенциално към стените (вихрово подаване на

газа). Съществуват и други конструкции плазмотрони, които регулират характеристиките на плазмата.



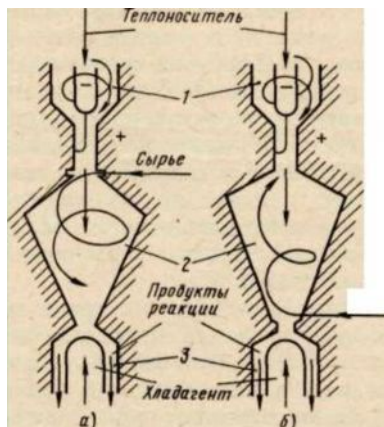
Фиг.133. Схеми на електродъгови плазмотрони с нерегулирана(а) и регулирана дъга (б):
1-електроди; 2-електромагнити; 3-разредни камери; в-дъга; г-насочващ канал

В качеството на плазмообразуващ газ се използват аргон, азот, кислород, въздух, водна пара, амоняк, природен газ, въгроден оксид и диоксид, халогени и др. Плазмата на дъговите плазмотрони практически в една или друга степен е замърсена от ерозията на електродите. Ако това е недопустимо се използват безелектродни високочестотни индукционни или свръхвисокочестотни плазмотрони.

По принцип плазмохимичният процес не се отличава от традиционния химикотехнологичен процес, но има и някои специфични особености. Така например в технологичната схема на плазмохимичния процес трябва да има 3 стадия - стадий за генерация на плазмата, стадий на плазмохимични превръщания и стадий на закаляване. Тези процеси се водят в **плазмохимични агрегати включващи плазмотрони и реактори**.

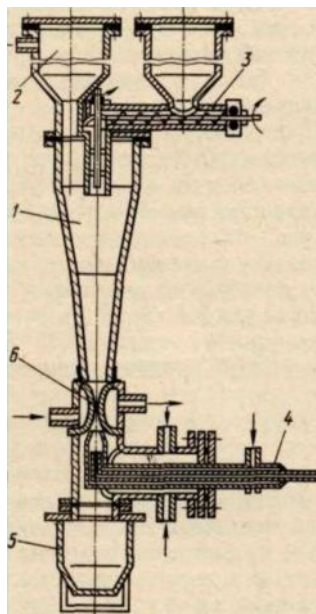
Обикновено в плазмохимичният реактор потока на суровината и потока на плазмата се въвеждат разделно. Във връзка с това е необходимо смесването на плазмата със суровината по такъв начин, че техните молекули да контактуват непосредствено. Така се осъществява контакт на молекулярно ниво и се реализира процеса на реакция. По такъв начин плазмохимичният реактор за газофазни процеси се състои от два елемента: смесител и реактор. Днес, за провеждане на газофазни плазмохимични процеси най-често се използват реактори от струен тип. В зависимост от начина на смесване на плазменния поток със струята на суровината, те се подразделят на правоточни и със странични струи. Използват се също и комбинирани реактори, в които част от суровината се подава по схемата на правоток, а останалата част като странична струя.

Подаването на суровината се извършва тангенциално по отношение на плазмената струя, както е представено на фиг.134. Вътрешната част на реактора може да бъде с конична форма, което улеснява процеса на смесване. В такива реактори леко се отделя кондензираната фаза и се намалява нейното отлагане на охлаждащата вътрешна повърхност на стените. Реакторите от този тип често се използват, когато суровините се подават в плазмената струя в капково течно състояние или във вид на твърди частици в газовия поток.



Фиг.134. Схеми на плазмохимични реактори
1- плазмотрон; 2- реакционна камера; 3 – закаляваща камера

Хетерофазните плазмохимични процеси често се провеждат в **реактори с псевдокипящ плазмен слой**. В тях рязко се увеличава времето за контакт на частиците с плазмата. Такъв реактор е представен на фиг.135. Той се състои от конусен корпус 1, в горната част на който се намира устройство 3 за подаване на твърда фаза. В долната част на реактора се намира електродъгов плазмотрон 4. Плазмената струя през сопло 6 се въвежда в долната част на реактора. Газообразните продукти на процеса подгряват подавания прахообразен материал и през сепаратор 2 се извеждат от реактора. Останалите продукти на реакцията се стичат по стените на реактора и соплото в бункер 5. В много важната високотемпературна част на реактора в зоната на въвеждането в него на плазмената струя, температурното поле не е съвсем еднородно. Това се счита като недостатък на реактора. На изхода от плазмохимичният реактор прореагиралата смес съдържа различни целеви продукти на химичния процес. За прекратяване на процеса е необходима операция на закаляване.



Фиг.135. Плазмохимичен реактор за обработка на дисперсни материали в кипящ слой

Най-разпространеният начин за закаляване е охлаждане в топлообменници. Този начин се използва за охлаждане на газове с температура до 3700°C . Използва се и метода за закаляване на продуктите от плазмохимичния процес, чрез струи от течност (вода или реагента) или газови струи. Например, закалката на продукти от плазмохимичен пиролиз на въглеродороди води до повишаване на целевите изходни продукти, позволява много гъвкаво регулиране на техния състав и значително намалява загубите на електроенергия.

Сферата на използване на плазмохимичните процеси непрекъснато се разширява, като днес те се използват в химическата, металургическата, електронната и електрохимическата промишленост. Много плазмохимични процеси се използват директно в промишлеността, други преминават през експериментални промишлени изпитания.

Разработени са принципни технологии въз основа на плазмохимически процеси на пиролиз на въглеродороди, за тяхното окисление и селективен синтез на ценни продукти. В областта на неорганичната химия са изучени плазмохимични процеси за окисление, създаване на различни съединения, руди и минерали, тяхното разлагане, получаване на трудно топими съединения (нитриди, карбиди, интерметални смеси и др.), а също и такива екзотични реакции като образуване на съединения на благородните газове.

В промишлеността, най-вече в микроелектрониката широко се използват филми получени в плазма. Те могат да бъдат в кристална или аморфна форма. Тяхната дебелина е в границите на стотни от микрона. Чрез плазмени технологии се получават полимерни пластини с пористи структури, използвани като мембрани. Тези фини мембрани намират приложение при разделяне на солеви разтвори, органични съединения и газови смеси. Тези мембрани могат да се получат чрез два метода – полимеризация на въглеродороди или деструкция на полимери. На плазмохимична повърхностна обработка могат да се подложат различни материали от метали и

сплави, полимери. В резултат на обработване на полимерите с неравновесна плазма настъпват промени в молекулната маса, химичния състав и свойствата на повърхностния слой с дебелина до 10 микрометра.

По такъв начин неравновесните плазмохимични процеси и тяхното технологично и апаратурно оформление представляват принципно нова крачка в развитието на химичните технологии и най-вече за получаване на материали с уникални свойства. Използването на квазиравновесната плазма и плазмените струи позволяват реализиране на много важни химични процеси с високи техникоикономически показатели.