

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ  
Российский химико-технологический университет им.Д.И. Менделеева

**Е.А. ДМИТРИЕВ, И.К. КУЗНЕЦОВА**

**ВВЕДЕНИЕ В ИНТЕГРАЦИЮ ОСНОВНЫХ  
ПРОЦЕССОВ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ**

Утверждено Редакционным советом  
университета в качестве учебного пособия

Москва 2005

## ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение.....	4
1. Рациональное использование материальных и энергетических ресурсов в химической технологии.....	5
1.1. Взаимосвязь энерго- и ресурсосбережения .....	5
1.2. Принципиальные пути рационального использования ресурсов...	6
2. Интеграция процессов.....	14
2.1. Основные способы интеграции процессов.....	15
2.2. Сопряженные процессы.....	19
2.2.1. Процессы с рекуперацией механической и тепловой энергии.....	19
2.2.2. Массообменные сопряженные процессы.....	24
Ректификация азеотропных смесей в двух колоннах, работающих под разным давлением.....	24
Дистилляция-кристаллизация.....	26
Экстракция-кристаллизация.....	28
2.3. Совмещенные процессы.....	31
2.3.1. Принцип совмещения.....	31
2.3.2. Классификация совмещенных процессов.....	32
2.3.3. Реакционно-массообменные процессы.....	36
Реакционно-ректификационный процесс.....	36
Реакционно-сорбционный процесс.....	48
Реакционно-мембранный процесс.....	50
2.3.4. Другие совмещенные процессы.....	54
Контрольные вопросы.....	58
Заключение.....	59
Биографический список.....	59

## ВВЕДЕНИЕ

Освоение курса процессов и аппаратов химической технологии по действующим образовательным стандартам подразумевает изучение гидромеханических, тепловых и массообменных процессов.

Как известно, каждому процессу свойственны определенные ограничения, связанные с техническими возможностями, экономической и экологической целесообразностью. Причем основная часть технических ограничений обусловлена специфическими свойствами перерабатываемых веществ. Например, для широко распространенных в нефтехимии и химической технологии массообменных процессов характерны физико-химические ограничения (наличие на диаграммах фазового равновесия особых точек: азеотропных, эвтектических, а также особых областей - ограниченной растворимости, термической устойчивости, химического взаимодействия компонентов смеси и других). Реакционным (химическим) процессам свойственны, как правило, термодинамические и кинетические ограничения (протекание обратимых реакций и низкие скорости реакций). Преодоление этих ограничений представляет собой очень сложную задачу, одним из способов решения которой является интеграция процессов. Объединение процессов, особенно на принципе одновременного протекания в рамках одного аппарата, приводит к созданию новых энерго- и ресурсосберегающих технологий.

В настоящем учебном пособии описаны способы интеграции основных процессов химической технологии, связанные с их сопряжением и совмещением (гибридизацией). Существенное внимание уделяется сопряженным массообменным и совмещенным реакционно-массообменным процессам.

# 1. РАЦИОНАЛЬНОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МАТЕРИАЛЬНЫХ И ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ РЕСУРСОВ В ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

## 1.1. ВЗАИМОСВЯЗЬ ЭНЕРГО- И РЕСУРСОСБЕРЕЖЕНИЯ

Проблема рационального использования сырья и энергии имеет двойной аспект: экологический и экономический. В соответствии с фундаментальными законами природы материалы и энергия, используемые людьми, не исчезают. Переработка материалов, являющихся сырьем для многих отраслей промышленности, приводит к появлению большого количества отходов, а энергия рассеивается, превращаясь из высоко- в низкопотенциальную – тепловую. Существует постоянный поток материалов и энергии от планетарных источников через экономику к планетарным стокам, где накапливаются отходы и загрязнения [1]. Очевидно, пределы темпов использования материалов и энергии должны соответствовать пределам темпов приема отходов планетарными стоками без ущерба природным процессам поглощения, регенерации и регулирования.

Энергетика играет решающую роль в нашем обществе, внося существенный вклад в социальное развитие и экономический рост. Можно констатировать [2], «что за истекшие без малого три десятилетия потребление энергии на душу населения существенно выросло, и одновременно произошла резкая дифференциация стран по эффективности использования энергии». «Проанализировав закономерности энергопотребления в различных странах земного шара, можно сделать два вывода: в последние десятилетия большинство развитых стран увеличивали не только количество потребляемой энергии, но и эффективность ее использования; наличие в стране сырьевых, а

*также ресурсо- и энергоемких отраслей промышленности (металлургия, химия и др.) снижает эффективность использования энергии. Эти выводы подтверждены не только примерами стран, ориентированных на производство и продажу сырья, но и высокоразвитыми странами (США, Канада, Великобритания)» [2].*

Системообразующим стержнем всей промышленности является химическая и сопряженные с ней отрасли (нефтехимическая промышленность, черная и цветная металлургия и др.), связанные с использованием химических процессов. Без широкого ассортимента продукции химических отраслей современная промышленность практически не может существовать. Но, как известно, продукция химического комплекса характеризуется повышенным сырьевым и энергетическим индексом, причем доля материальной компоненты в структуре затрат на производство достигает 70 %. Табл. 1 дает представление о потреблении сырья и энергии в химической и нефтехимической промышленности [3].

Таким образом, проблема рационального использования материальных и энергетических ресурсов оказывается особенно важной в химической и смежной с ней отраслях промышленности.

## **1.2. ПРИНЦИПИАЛЬНЫЕ ПУТИ РАЦИОНАЛЬНОГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ РЕСУРСОВ**

Энерго- и ресурсосбережение можно рассматривать в узком смысле как оптимизацию материальных и энергетических потоков существующих технологических процессов. В то же время эту задачу можно понимать и более широко как поиск новых путей рационального использования сырья и энергии для получения необходимых продуктов. Такой взгляд на проблему приводит к рассмотрению задачи рационального использования

Таблица 1.

**Технико-экономические показатели по энерго- и ресурсопотреблению некоторых производств базовых химических продуктов (по данным НИИТЭХИМ в отраслевых организациях)\* [3]**

Наименование	Россия	Зарубежье	Δ, %
Энергопотребление (Гкал /т)			
1. Аммиак (удобрение, полупродукт)	9,6 – 10,3	6,7 – 7,0	32,5
2. Метанол	11,2 – 12,6	7,0 – 7,5	30,0
3. Карбамид	1,3 – 1,8	~ 1,0	35,5
4. Сода каустическая	1,3 – 1,8	1,08	30,3
5. Сода кальцинированная	1,0 – 1,5	1,0	20,0
6. Тарное стекло (ккал/кг)	~ 2000	1250	37,5
7. Первичная переработка нефти, вакуумная перегонка мазута	34,1	19 – 21	40
8. Каталитический крекинг	1 поколение 73,0 2 поколение 70,3	21,8	60
9. Гидрокрекинг	147	67	54
10. Коксование	73	46,9	37
Потребление сырья, т /т			
Винилхлорид (для ПВХ)	1,05	1,00	5,0
Этилен (ПЭ) высокого давления	1,78	1,67	6,2
Этилен (ПЭ) низкого давления	1,1	1,07	2,7
Коэффициент выхода бензина. %			
Каталитический крекинг	1 поколение 25 2 поколение 34,2 3 поколение 44,6	45 – 50	50 30 5-10
Гидрокрекинг	Бензин – 24 Диз.топливо - 66	47 39	50

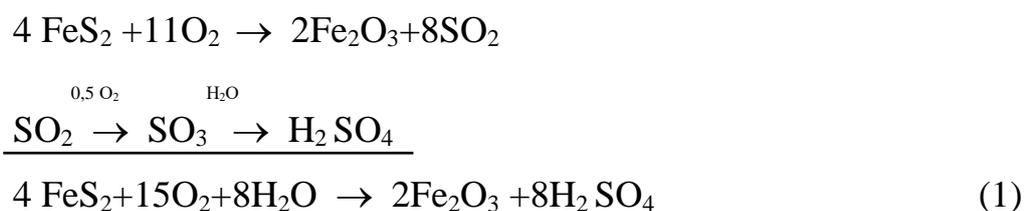
\* Данные на 2000 год.

сырьевых и энергетических ресурсов на различных иерархических уровнях, начиная от молекулярного и кончая окружающей средой и рынком [3, 4]. В табл. 2 представлены принципиальные пути энерго- и ресурсосбережения на различных иерархических уровнях, условно названных как нано-, микро-, мезо-, макро- и мегамасштаб

#### Наномасштаб (молекулярный уровень)

Здесь речь идет о поиске *химических реакций или их последовательности*, обеспечивающих в идеальном случае безотходную технологию. При этом атомная эффективность, характеризующая степень использования атомов исходных реагентов, должна приближаться к 100 %. Это означает, что все компоненты, получающиеся в результате химической реакции (основы технологического процесса), должны являться используемыми продуктами.

Наличие отходов неизбежно уже из-за химизма некоторых реакций, положенных в основу производства ряда химических продуктов. Так, производство серной кислоты из железного колчедана сопровождается образованием отходов в виде так называемого «огарка» ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ):



Применяя понятие атомной эффективности к реакции (1), можно рассчитать ее величину (~71 %). Но при получении серной кислоты можно перейти на другое сырье и использовать вместо серного колчедана элементарную серу, окисляя ее до  $\text{SO}_2$ , или использовать  $\text{SO}_2$ , образующийся в качестве отхода на других предприятиях.

Путь замены реакций с низкой атомной эффективностью на новые *каталитические процессы* с полным использованием всех атомов исходных реагентов оказывается очень плодотворным для сокращения отходов (прямая экономия сырья за счет практического отсутствия побочных продуктов). Наномасштаб охватывает и перспективное решение таких задач, как разделение смесей, например, парамагнитных ( $O_2$ ) и диамагнитных ( $N_2$ ) молекул при продувании воздуха через пористый сверхпроводник.

На уровне наномасштаба огромное значение имеет *катализ*, в том числе и *биокатализ*, как радикальный прием снижения энергетических затрат и получения новых продуктов. Следует отметить, что катализ уже на данном этапе является основой химических производств. Доля каталитических процессов в химической, нефтехимической и нефтеперерабатывающей промышленности составляет 80-85% и постоянно возрастает. В XXI веке роль катализа в обеспечении устойчивого развития еще более возрастет. Чтобы подчеркнуть особую роль катализа, достаточно упомянуть развитие химических процессов от синтеза аммиака (1910 г.) и метанола (1920 г.) до получения бензина из метанола (1980 г.) и окисления углеводородов оксидом азота (1996 г.)

Микромасштаб (уровень частиц, капель, пузырей)

На данном уровне задачи энерго- и ресурсосбережения должны сводиться к интенсификации процессов на *межфазных поверхностях, образуемых частицами, каплями, пузырями*. Эти процессы всегда имеют место в химических реакторах и узлах разделения смесей и сопровождаются переносом импульса, энергии и массы. Задачи переноса импульса, энергии и массы наиболее часто сопряжены друг с другом и поэтому особенно сложны. Существенное внимание необходимо уделять

направленному развитию различного рода неустойчивостей при протекании вышеуказанных процессов. Интенсификация возникает и при наложении электрических, магнитных, центробежных полей, использовании ультразвуковых и низкочастотных колебаний.

Свой вклад в решение проблемы как на этом уровне, так и на уровне наномасштаба, может внести и интеграция процессов, понимаемая здесь как принцип одновременного химического превращения и разделения продуктов реакции. Напомним, что протекание обратимого химического превращения смещается в сторону прямой реакции, если непрерывно удалять продукты из зоны реакции.

#### Мезомасштаб

(уровень реакционного узла и системы разделения) .

Здесь проблема рационального использования материалов и энергии решается путем *создания новых, совершенствования традиционных процессов разделения и реакционного узла*. Существенный эффект вносит оптимизация традиционных способов разделения, таких как ректификация, абсорбция, экстракция, кристаллизация. Экономия достигается и созданием новых типов химических реакторов, ориентированных на проведение каталитических процессов.

Решение проблем разделения гомогенных смесей энерго- и ресурсосберегающими способами реализуется при интеграции различных методов. Такое сочетание способов разделения позволяет создавать комплексные системы, объединяющие достоинства и компенсирующие недостатки каждого из методов в отдельности. Особенно привлекательной выглядит идея объединения реакционного узла и системы разделения (выделения продуктов) в одном аппарате. Такие процессы получили название *направленно совмещенных (гибридных)*. Уже существуют

*реакционно-ректификационные, реакционно-сорбционные, реакционно-мембранные* и другие совмещенные процессы.

На уровне реакционного узла и системы разделения возможно как технологическое, так и энерготехнологическое комбинирование, т.е. сопряжение материальных и энергетических потоков.

Макромасштаб (уровень агрегата, завода)

На этой стадии решающее значение приобретают *интеграция и оптимизация технологических процессов и систем целого завода* (химического комбината). При этом сопряжение материальных и энергетических потоков выполняется в масштабах целого предприятия.

Интеграция и оптимизация энергетических и материальных потоков крупных химических производств может дать экономию общих энергозатрат (по данным *Linhoff March*) для нефтехимии, неорганических производств, малотоннажной химии – до 30 %, для производств смол – до 25 %, пигментов – до 15 %, пищевых продуктов – до 25 % [3].

Результаты инновационной деятельности, заключающиеся в комплексном подходе к проблеме энерго- и ресурсосбережения, могут быть наглядно продемонстрированы на примере такого важного производства, как синтез аммиака. Удельные затраты энергии при производстве аммиака реально приблизились к *теоретически возможным* в результате улучшения катализатора (нано- и микромасштаб), внедрения турбокомпрессоров (мезомасштаб) и создания интегральной энерготехнологической схемы (макромасштаб).

Мегамасштаб (окружающая среда / рынок)

Уровень мегамасштаба представлен *рынком и окружающей средой*. При этом требования рынка, направленные на обеспечение возрастающих потребностей общества в химических продуктах, необходимо

удовлетворять при безусловном решении задач, связанных с охраной биосферы от диспропорций. Иными словами, химические процессы должны становиться чище, использовать меньше энергии и поставлять хорошо очищенные продукты. Как уже отмечалось, кардинальное решение этих проблем состоит в поиске новых путей химического (биохимического) синтеза для создания безотходных технологий, «чистых» способов подготовки исходного сырья и очистки продуктов. Но в реальных условиях полностью избавиться от отходов и влияния предприятия на окружающую среду невозможно. Поэтому на данном этапе задачи энерго- и ресурсосбережения, как правило, связаны с использованием отходов в качестве вторичных источников сырья и энергии.

Безусловно, с целью глобальной экономии материальных ресурсов и энергии необходим переход на возобновляемые источники энергии и безотходные производства. Однако реальное положение дел не позволяет обходиться без очистных сооружений, что, естественно, увеличивает себестоимость продукции. Причем, роль инноваций здесь, по-прежнему, очень важна. Так, на основе энергосберегающего способа каталитической очистки газов от токсичных примесей (реверс-процесс) [5] разработаны и успешно применяются промышленные процессы очистки газов от оксидов азота, токсичных органических примесей и аммиака, окисления диоксида серы в триоксид с последующей абсорбцией и получением товарной серной кислоты.

В данном пособии не представляется возможным детально изучить все способы рационального использования материальных и энергетических ресурсов в химической технологии, поэтому речь пойдет о более подробном знакомстве с принципами интеграции основных процессов химической технологии, включая химические.

## 2. ИНТЕГРАЦИЯ ПРОЦЕССОВ

В химической и смежных с ней отраслях промышленности широко используются реакционные, гидромеханические, механические, тепловые и массообменные процессы. Причем, каждый из процессов имеет определенные ограничения, связанные с техническими возможностями, экономической и экологической целесообразностью. Большая часть технических ограничений обусловлена специфическими свойствами перерабатываемых веществ. Например, для реакционных процессов характерны термодинамические и кинетические ограничения (протекание обратимых реакций и низкие скорости реакций), для массообменных – физико-химические ограничения (наличие на диаграммах фазового равновесия особых точек: азеотропных, эвтектических, а также особых областей: ограниченной растворимости, термической устойчивости, химического взаимодействия компонентов смеси и других) [6]. Преодоление этих ограничений представляет собой довольно сложную задачу, которая может быть решена интеграцией процессов. При этом на самом высоком уровне интеграции (совмещенные процессы) возможно преодоление термодинамических ограничений, связанных с химической составляющей. Речь идет, например, о совмещении реакционных и массообменных процессов, когда образующиеся продукты принудительно удаляются из зоны реакции (реакционно-ректификационные процессы, мембранные реакторы и др.).

Обычно при сочетании процессов инженеры-технологи действовали чаще всего на основе прямых функциональных связей. Если разделением реакционной смеси методом ректификации не удастся сразу получить целевой компонент заданной чистоты, то продукты дистилляции последовательно очищали с помощью других массообменных процессов – той же ректификации, экстракции, адсорбции, кристаллизации и др.

Сочетание двух или нескольких технологических процессов в единой схеме приводит, как правило, к нескольким возможным вариантам решения задачи. А поскольку многие процессы могут осуществляться несколькими способами, то число возможных вариантов интеграции может быть весьма значительным.

## 2.1. ОСНОВНЫЕ СПОСОБЫ ИНТЕГРАЦИИ ПРОЦЕССОВ

Практически любое химическое производство можно представить в виде последовательного набора процессов. Особенно это характерно для производства органических продуктов [7]. Производственный комплекс, как правило, состоит из блока подготовки и очистки сырья, блока химического превращения и блока очистки и выделения целевых продуктов (рис.1).

Каждый из блоков, как правило, связан с остальными блоками прямыми и обратными потоками вещества и энергии. В свою очередь блоки состоят из определенного числа аппаратов, в которых протекают химические, физические, физико-химические процессы. Такое построение отражает прежде всего желание технологов разделить проблему создания технологического процесса на классы химических, физико-химических и физических задач, которые решаются разными специалистами при помощи традиционных методов расчета. Иными словами, в настоящее время действует *принцип раздельного осуществления химического превращения в реакторах различного типа и процессов выделения целевых продуктов в аппаратах для разделения смесей* [7].

В ряде случаев это оправдано, поскольку одним из принципов технологии является простота решений. Последнее стимулирует декомпозицию сложной системы на более простые подсистемы, что позволяет

упростить не только технологические решения, но и управление промышленными процессами.

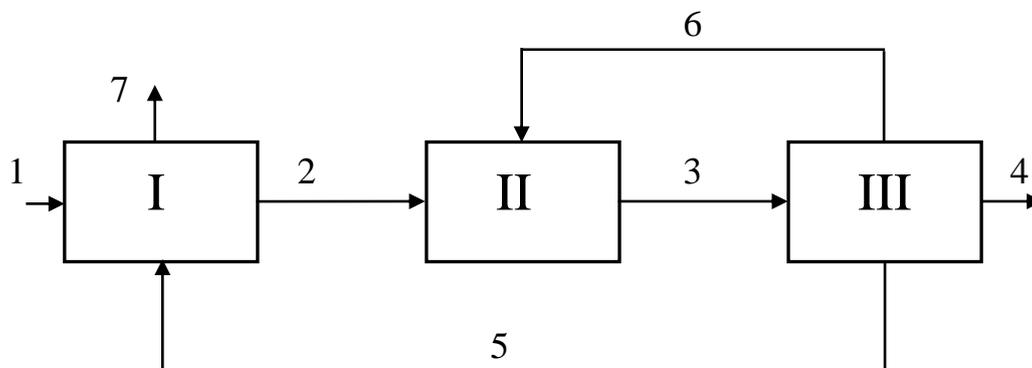


Рис.1. Структура комплекса производства химических продуктов:

I – блок подготовки и очистки сырья;

II – блок химического превращения;

III – блок очистки и выделения целевых продуктов.

1 – исходное сырье; 2 – очищенное сырье; 3 – неочищенные продукты реакции; 4 – очищенные продукты; 5 – рециркулирующие побочные продукты реакции; 6 – рециркулирующее очищенное сырье (непрореагировавшее); 7 - примеси после очистки сырья

Вместе с тем, принцип отдельного осуществления химического превращения и разделения продуктов реакции является не только не обязательным, но и в ряде случаев неэффективным, создающим тупиковую ситуацию в развитии химической технологии.

До настоящего времени нет общепринятой классификации способов интеграции процессов. Однако условно все комбинации процессов можно свести к трем группам: последовательные, сопряженные и совмещенные [6] (гибридные).

*Последовательные процессы* – технологическая комбинация *последовательно* осуществляемых стадий, которые связаны, в основном, *прямыми* потоками. В качестве примера можно привести последовательно проводимую комбинацию: выпаривание → кристаллизация → фильтрование → сушка. Такого рода сочетание процессов в настоящее время наиболее распространено в химической технологии, хотя оно, как правило, не является рациональным способом использования энергии и материалов. При расчете таких процессов технологические режимы последующих стадий обычно устанавливают исходя из физико-химических свойств и материальных потоков на предшествующих стадиях.

К *сопряженным* относят процессы, состоящие из отдельных стадий, связанных между собой как прямыми, так и обратными материальными и энергетическими потоками. При этом отдельные стадии процесса могут осуществляться одновременно в различных аппаратах (как правило, в случае непрерывных процессов) или же последовательно в одном аппарате (периодические процессы). Простейшими примерами сопряженных процессов являются: выпаривание с тепловым насосом; процессы с применением регенеративных теплообменников (связь прямыми и обратными энергетическими потоками); сочетание ректификации и кристаллизации, ректификация азеотропообразующих смесей в двух колоннах, работающих под разным давлением (связь прямыми и обратными материальными и энергетическими потоками). В сопряженных процессах технологические режимы предшествующих стадий могут зависеть от режимов проведения последующих стадий, что объясняется влиянием обратных потоков.

К *совмещенным* относятся процессы, где, как минимум, две стадии осуществляются одновременно в одном аппарате. Отметим, что в

одном аппарате могут совмещаться как однородные (например, два массообменных процесса), так и разнородные (реакционные и массообменные) процессы. В качестве примеров можно привести: вакуумно-выпарной кристаллизатор, в котором одновременно происходит выпаривание легколетучего компонента и кристаллизация растворенного вещества; мембранный реактор, где продукты удаляются из зоны реакции через полупроницаемые мембраны различного вида.

Интеграция процессов отличается многообразием возможных вариантов их проведения; особенно большое число комбинаций характерно для сопряженных процессов, что объясняется многочисленностью прямых и обратных материальных и энергетических потоков. Наличие большого числа вариантов реализации комбинированных процессов ставит проблему поиска оптимальной схемы. Для решения этой задачи необходимо выбрать прежде всего *критерии* оценки рассматриваемых вариантов. В качестве последних могут выступать [6]:

- приведенные затраты на единицу продукции;
- удельные затраты энергии;
- коэффициенты извлечения целевых компонентов;
- предельные концентрации продуктов разделения (степень очистки);
- эксергетические и другие критерии оценки эффективности.

Отметим, что все эти критерии не являются универсальными. Каждый из них обладает недостатками. Например, степень извлечения не позволяет судить об экономической эффективности, степень очистки продуктов разделения ничего не говорит о том, какой ценой это достигается. Эксергетические критерии позволяют судить лишь о степени использования энергии, но не затрагивают других возможных аспектов этой проблемы. К тому же значимость различных критериев может

изменяться с течением времени. Из всех упомянутых выше критериев наиболее приемлемыми являются приведенные затраты, или удельные энергетические затраты. В настоящее время именно они чаще всего используются для анализа эффективности процессов. При этом для адекватной оценки процессов с помощью этих критериев необходимо иметь равными исходные параметры потоков, коэффициенты извлечения целевых компонентов, степень очистки и т.д.

## 2.2. СОПРЯЖЕННЫЕ ПРОЦЕССЫ

Осуществление сопряженных процессов чаще всего связано либо с преодолением термодинамических ограничений, либо с рекуперацией энергии и вещества. В больших технологических схемах присутствует и то, и другое. В этом случае решается задача сопряжения энергетических и материальных потоков в целом, что будет предметом рассмотрения в последующих разделах. При рекуперации вещества технологические схемы замкнуты по этому (обычно вспомогательному) веществу за счет обратных рециркулирующих потоков.

При сопряжении стадий требуется согласование промежуточных потоков и параметров при заданных начальных и конечных условиях. Такое согласование, как правило, не является однозначным и окончательно реализуется на основе выбранных критериев эффективности сопряженного процесса, чаще всего технико-экономических.

### 2.2.1. Процессы с рекуперацией механической и тепловой энергии

Простейшим примером процесса с рекуперацией тепловой энергии является *выпаривание с тепловым насосом*. Этот способ выпаривания

является альтернативным использованию многокорпусных выпарных установок, реализующих экономию греющего пара. В данном случае в качестве греющего используется вторичный пар, для повышения потенциала которого (давления и соответственно температуры конденсации) его сжимают в компрессоре. При этом его температура конденсации становится на 10-15 градусов выше температуры кипения раствора.

Схема такого выпарного аппарата с полным тепловым насосом (сжимается весь вторичный пар) представлена на рис. 2.

Сжатие вторичного пара целесообразно проводить в турбокомпрессорах, так как поршневые компрессоры загрязняют пар смазкой, что резко повышает термическое сопротивление в процессе конденсации.

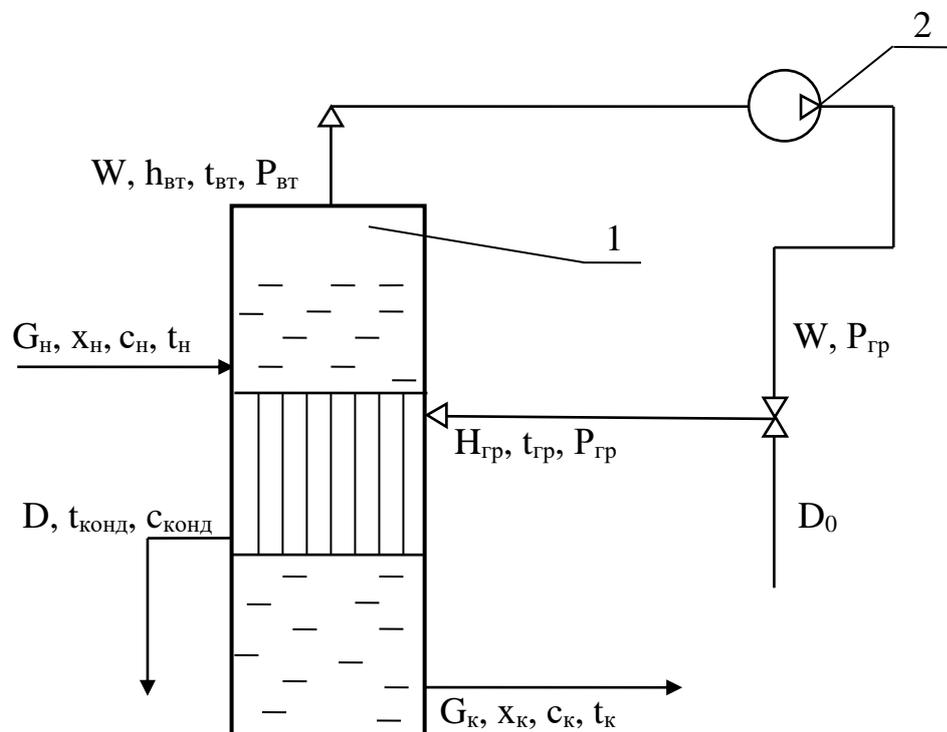


Рис.2. Схема выпарного аппарата с полным тепловым насосом:

1- выпарной аппарат; 2 - турбокомпрессор

При конденсации 1 кг греющего пара получается 0,8 - 0,9 кг вторичного, поэтому для стационарности выпаривания к сжатому вторичному пару  $W$  добавляют свежий пар в количестве  $D_0$ . Необходимый расход пара:

$$D = W + D_0, \quad \text{тогда:} \quad (2)$$

$$D_0 = D - W = (Q/r_{гр}) - W = [G_H C_H (t_k - t_H) + W(h_{вт} - c_{вт} t_k) + Q_{п} + Q_{конц}] / r_{гр} - W \quad (3)$$

Мощность, затрачиваемую на сжатие вторичного пара, определяют по формуле:

$$N = \frac{W(h^* - h_{вт})}{\eta_{сж} \eta_{мех}}, \quad (4)$$

где  $(h^* - h_{вт})$  – работа сжатия вторичного пара от давления  $P_{вт}$  до  $P_{гр}$ ;

$h^*$  - энтальпия сжатого пара, находящегося после сжатия в перегретом состоянии; поэтому  $h^* > h_{гр}$ ;

$\eta_{сж}$  - КПД политропного сжатия;

$\eta_{мех}$  - механический КПД компрессора.

При работе такой выпарной установки вследствие рецикла (обратного потока) вторичного пара происходит рекуперация тепловой энергии. Естественно, что работа по схеме с тепловым насосом *энергетически выгоднее*, чем без него. Но область ее применения ограничена специфическими характеристиками работы турбокомпрессоров (высокие производительности при сравнительно небольших степенях сжатия). В результате обобщения опыта эксплуатации различных выпарных установок найдено, что выпаривание с тепловым насосом экономически оправдано, когда  $P_{гр} / P_{вт} > 2,5 - 3$  и  $W > 1,5 \text{ м}^3/\text{с}$  [6].

Типичным сопряженным процессом, рекуперлирующим механическую энергию, является **абсорбционно-десорбционный процесс**.

Упрощенная схема процесса приведена на рис.3

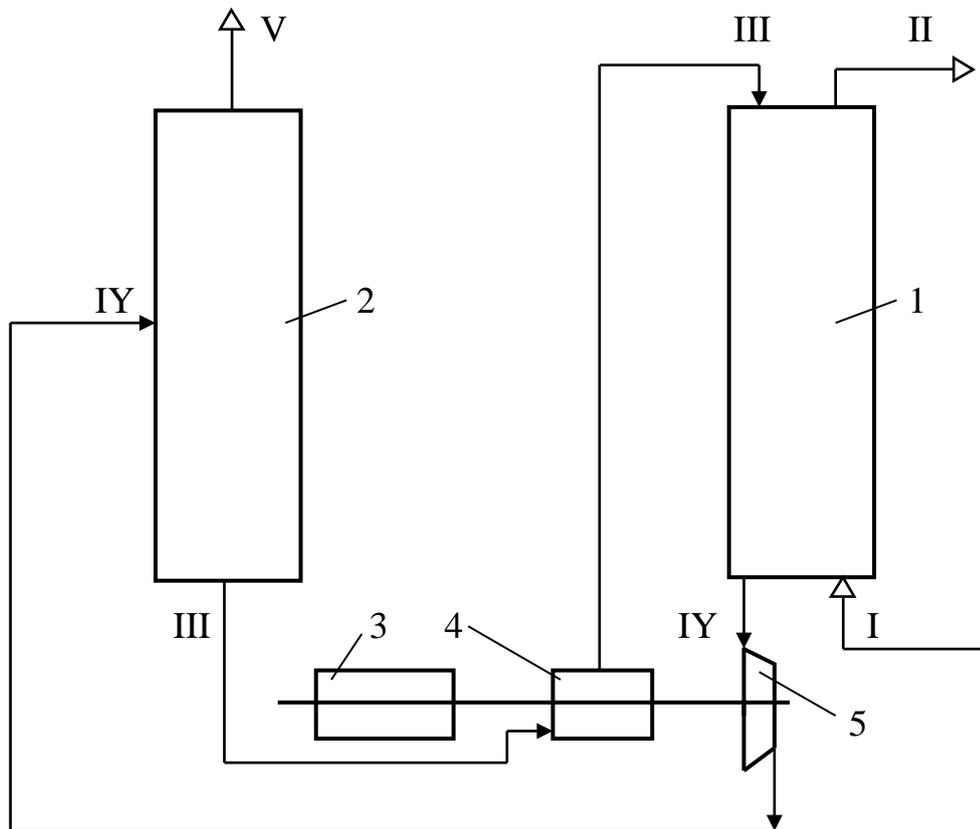


Рис.3. Принципиальная схема абсорбционно-десорбционного агрегата:

1 - абсорбер, 2 - десорбер, 3 - электродвигатель, 4 - насос, 5 - турбина;  
 I - исходный очищаемый газ, II - очищенный газ, III - абсорбент, IV - отработанный абсорбент, V - десорбированный компонент

Исходный газ I, содержащий поглощаемый компонент, подается в абсорбер 1, работающий под достаточно высоким давлением. Туда же многоступенчатым центробежным насосом 4 направляется абсорбент III. Из абсорбера выходят очищенный газ II и абсорбент IV, насыщенный поглощенным компонентом. Абсорбент, находящийся после абсорбера под высоким давлением, поступает на турбину 5, где его давление сбрасывается до атмосферного. Из турбины поток IV направляется в десорбер 2, где происходит выделение поглощенного компонента из его смеси с абсорбентом и их разделение. Поток компонента V выводится к потребителю, а регенерированный абсорбент III возвращается насосом в абсорбер.

Рассмотренный процесс является примером *сопряжения насоса и турбины*: последняя возвращает заметную долю механической энергии, затрачиваемой насосом на подачу поглотителя в абсорбер. Описанный процесс используется в промышленности для выделения CO<sub>2</sub> из азотоводородной смеси. При этом давление в абсорбере составляет 1,6 - 3,0 МПа, а в десорбере – атмосферное. В комбинации «электродвигатель – насос - турбина» удастся рекуперировать до 40 % энергии, необходимой для работы насоса. Отметим, что такое же *сопряжение* насоса и турбины применяется и на *крупных обратноосмотических установках*, служащих, например, для опреснения морской воды. Сбрасываемый поток концентрата находится под давлением 4,5-5,0 МПа, и эта энергия рекуперирована также с помощью турбины.

Способ десорбции понижением давления над абсорбентом является простым и особенно выгоден в тех случаях, когда абсорбцию проводят при повышенных давлениях.

## 2.2.2. Массообменные сопряженные процессы

### *Ректификация азеотропных смесей в двух колоннах, работающих под разным давлением*

Данный процесс иллюстрирует возможности разделения азеотропной смеси путем смещения азеотропной точки в соответствии с правилом Вревского при изменении давления.

Пусть смесь компонентов А и В (рис.4.) образует азеотропы с минимумом температур кипения, причем при давлении  $P_1$  состав азеотропа  $x_{A1}$ , а при  $P_2 < P_1$  он равен  $x_{A2}$ .

В первой колонне, работающей при большем давлении  $P_1$ , смесь состава  $x_1 < x_{A2}$  разделится на сколь угодно чистый высококипящий компонент В (кубовый остаток V) и дистиллат, близкий по составу к азеотропной смеси с концентрацией  $x_{A1}$ . Если подать этот дистиллат II во вторую колонну, работающую при более низком давлении  $P_2$  (часто - под вакуумом), то получим практически чистый низкокипящий компонент А (IV) и вторую смесь III, близкую по составу к азеотропу с концентрацией  $x_{A2}$ . Второй дистиллат присоединяют к потоку исходной смеси. Таким образом, можно разделить исходную смесь на практически чистые низкокипящий компонент А и высококипящий компонент В.

Здесь не идет речь о технико-экономической стороне проблемы. Каждый конкретный случай разделения азеотропной смеси должен быть проанализирован, и может оказаться, что более выгодными способами являются экстрактивная или азеотропная ректификации.

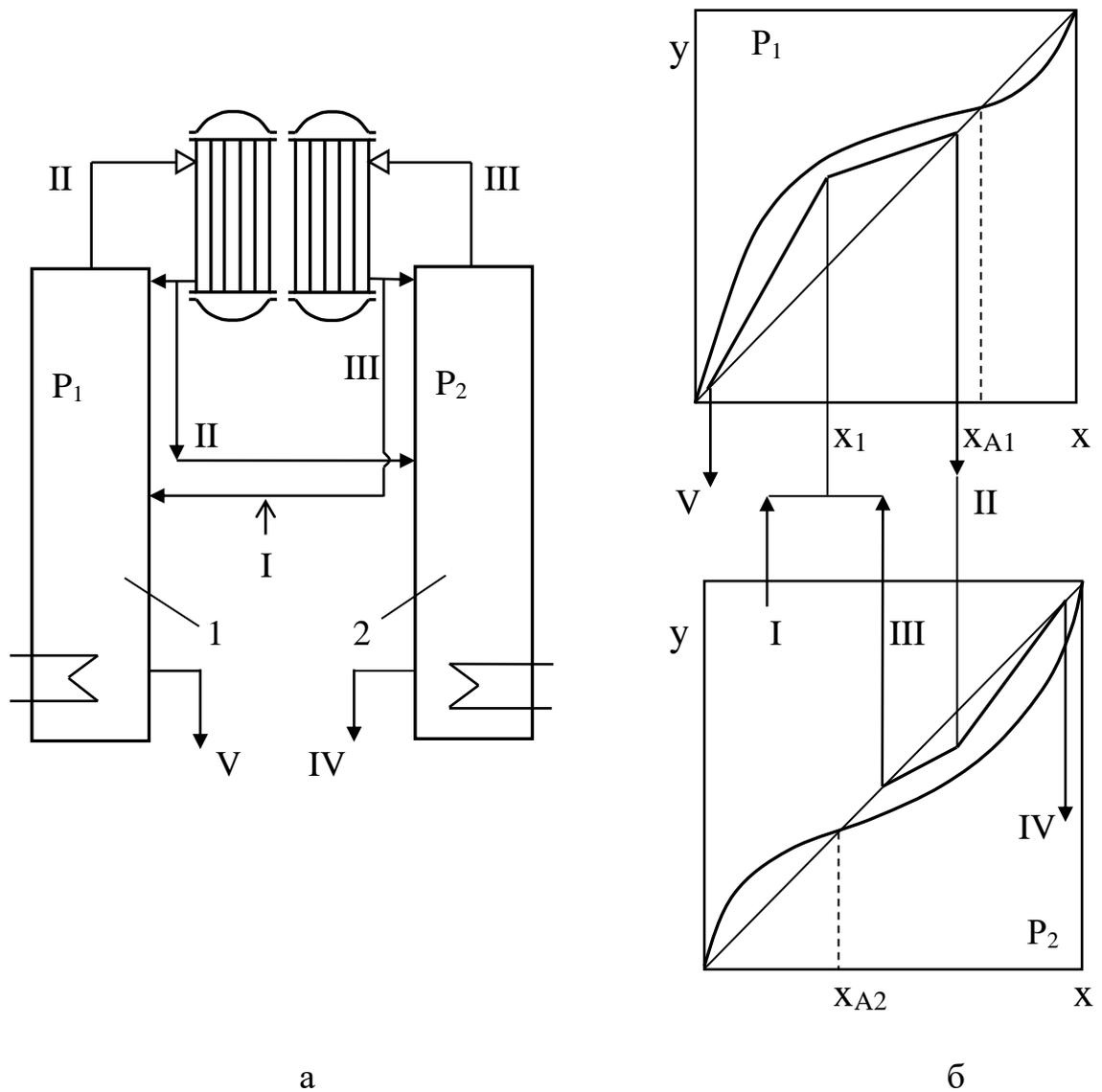


Рис.4. Разделение азеотропной смеси в двухколонной ректификационной установке:

а - схема установки; б - диаграммы равновесия фаз

1, 2-ректификационные колонны;

I - исходная смесь А и В, II и III - первый и второй дистиллат, IV и V – низкокипящий и высококипящий продукты

### *Дистилляция-кристаллизация*

Сопряжение в единой технологической схеме процессов фракционной кристаллизации и дистилляции также часто дает возможность преодолеть термодинамические ограничения, в данном случае разделить эвтектикообразующую смесь. На рис.5 показана принципиальная схема одного из вариантов разделения бинарной эвтектикообразующей смеси путем сочетания процессов дистилляции (простой перегонки) и фракционной кристаллизации. Для упрощения изложения принято, что на стадиях испарения и кристаллизации достигается полное равновесие фаз, а при сепарации происходит идеальное разделение. Теплообменники на схеме не показаны.

Исходная смесь  $F$  с концентрацией легколетучего компонента  $x_F$  первоначально подается на стадию дистилляции  $D$ , где процесс проводится при температуре  $t_{и}$ . В результате частичного испарения смеси  $F$  образуется пар  $P$  состава  $y_P = x_P$  и жидкая фаза (кубовый остаток)  $W$  с концентрацией  $x_W$ . После стадии сепарации  $C$  паровую фракцию (сконденсированную) направляют на стадию кристаллизации  $K_{PA}$ , а жидкую  $W$  - на стадию кристаллизации  $K_{PB}$ , где они охлаждаются до температур  $t_{ФА}$  и  $t_{ФВ}$  соответственно. На стадии  $K_{PA}$  образуются кристаллическая фаза  $K_A$  (практически чистый компонент  $A$ ) и маточный раствор  $M_A$ . Кристаллическая фаза  $K_A$  отбирается в качестве одного из целевых продуктов, а маточный раствор  $M_A$  возвращается на стадию дистилляции. Аналогично на стадии  $K_{PB}$  получается кристаллическая фаза  $K_B$  (практически чистый компонент  $B$ ) и маточный раствор  $M_B$ . Последний, объединяя с  $M_A$ , возвращают на стадию дистилляции. В данном варианте сопряженного процесса в качестве переходных параметров выступают концентрации рециркулирующих потоков  $y_P(x_P)$ ,

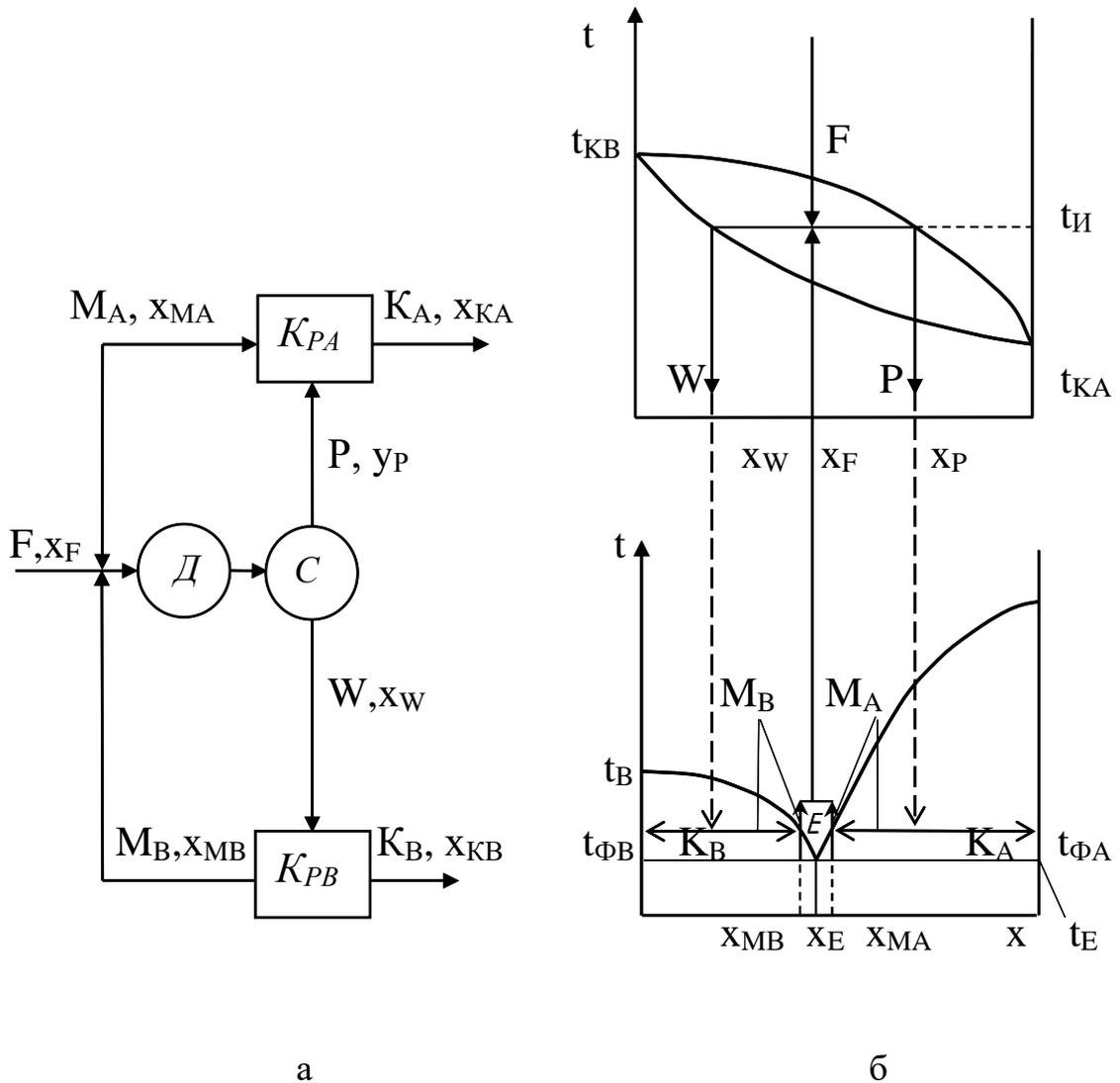


Рис.5. Разделение эвтектикообразующей смеси сопряжением дистилляции и кристаллизации:

а - принципиальная схема; б - изображение на диаграммах равновесия фаз; Д-дистиллятор; С-сепаратор;  $K_{PA}$  - кристаллизатор дистиллята;  $K_{PB}$ - кристаллизатор кубового остатка;  $t_{И}$  - температура испарения смеси;  $t_E$  - температура, соответствующая эвтектической точке

$X_W$ ,  $X_{MA}$  и  $X_{MB}$ , а в качестве основных внутренних параметров – температуры испарения  $t_{И}$  и фракционирования  $t_{ФА}$  и  $t_{ФВ}$ .

Кроме описанного выше возможен и ряд других вариантов. Так, исходную смесь можно первоначально подавать на одну из стадий кристаллизации: твердые фазы отбирать в качестве продуктов разделения, а маточные растворы подавать на дистилляцию, которую в данном случае используют для перехода через эвтектическую точку. Возможны такие варианты, в которых один из конечных продуктов получается на стадии кристаллизации, а другой – на стадии дистилляции. В качестве критерия оценки эффективности сравниваемых вариантов сопряженного процесса можно в первом приближении использовать энергетические затраты, составляющие обычно 80-90 % от общих затрат на процесс разделения. Такая большая доля энергетических затрат связана с фазовыми переходами в рассматриваемых процессах.

### ***Экстракция-кристаллизация.***

Сопряжение процессов экстракции в системе жидкость-жидкость и кристаллизации используется для полного разделения эвтектикообразующих смесей, а также смесей, образующих при кристаллизации различные химические соединения или имеющих коэффициенты распределения компонентов, близкие к единице. Сущность процесса состоит в добавлении на определенной стадии к разделяемой системе жидкого вспомогательного компонента (экстрагента), изменяющего равновесное состояние смеси.

Этот процесс можно проводить двумя основными способами. В первом случае к разделяемой смеси добавляют компонент, образующий с исходной системой гомогенный раствор. Во втором способе добавление вспомогательного компонента приводит к возникновению гетерогенной

системы. Рассмотрим второй случай как наиболее типичный для жидкостной экстракции.

Вариант разделения бинарной эвтектикообразующей смеси с образованием жидкой гетерогенной системы показан на рис.6. Организация процесса таким образом используется для перехода через эвтектическую точку.

Исходная смесь  $F$  состава  $x_F$  первоначально поступает на стадию кристаллизации  $K_{РА}$ , в результате чего получают кристаллическую фазу  $K_A$  (практически чистый продукт  $A$ ) и маточный раствор  $M_A$ . Последний подают на стадию экстракции  $\mathcal{E}$ , где в него добавляют экстрагент  $C$ . После экстракции получают экстракт  $E$  и рафинат  $R$ , которые направляют на стадии перегонки  $P_1$  и  $P_2$  соответственно с целью удаления (регенерации) экстрагента. Отогнанные фракции экстрагента  $C_1$  и  $C_2$  возвращают на стадию экстракции  $\mathcal{E}$ . Кубовый остаток  $L_1$  (смесь компонентов  $A$  и  $B$ ) со стадии отделения экстрагента  $P_1$  подают на операцию кристаллизации  $K_{РА}$ , а кубовый остаток  $L_2$  (смесь компонентов  $A$  и  $B$ , обогащенная  $B$ ) направляют на стадию кристаллизации  $K_{РВ}$ . При кристаллизации  $K_{РВ}$  получают практически чистый компонент  $B$  (кристаллическая фаза) и маточный раствор  $M_B$ , который вместе с  $M_A$  поступает на стадию экстракции.

В результате сопряжения процессов экстракции и кристаллизации исходная смесь разделяется на практически чистые компоненты  $A$  и  $B$ , чего нельзя достичь использованием каждого процесса в отдельности.

Таким образом, реализация сопряженных процессов на практике позволяет решить проблемы, связанные с термодинамическими ограничениями и часто с экономией энергии. Однако некоторые задачи можно решать еще более эффективно – направленным совмещением (гибридизацией) процессов.

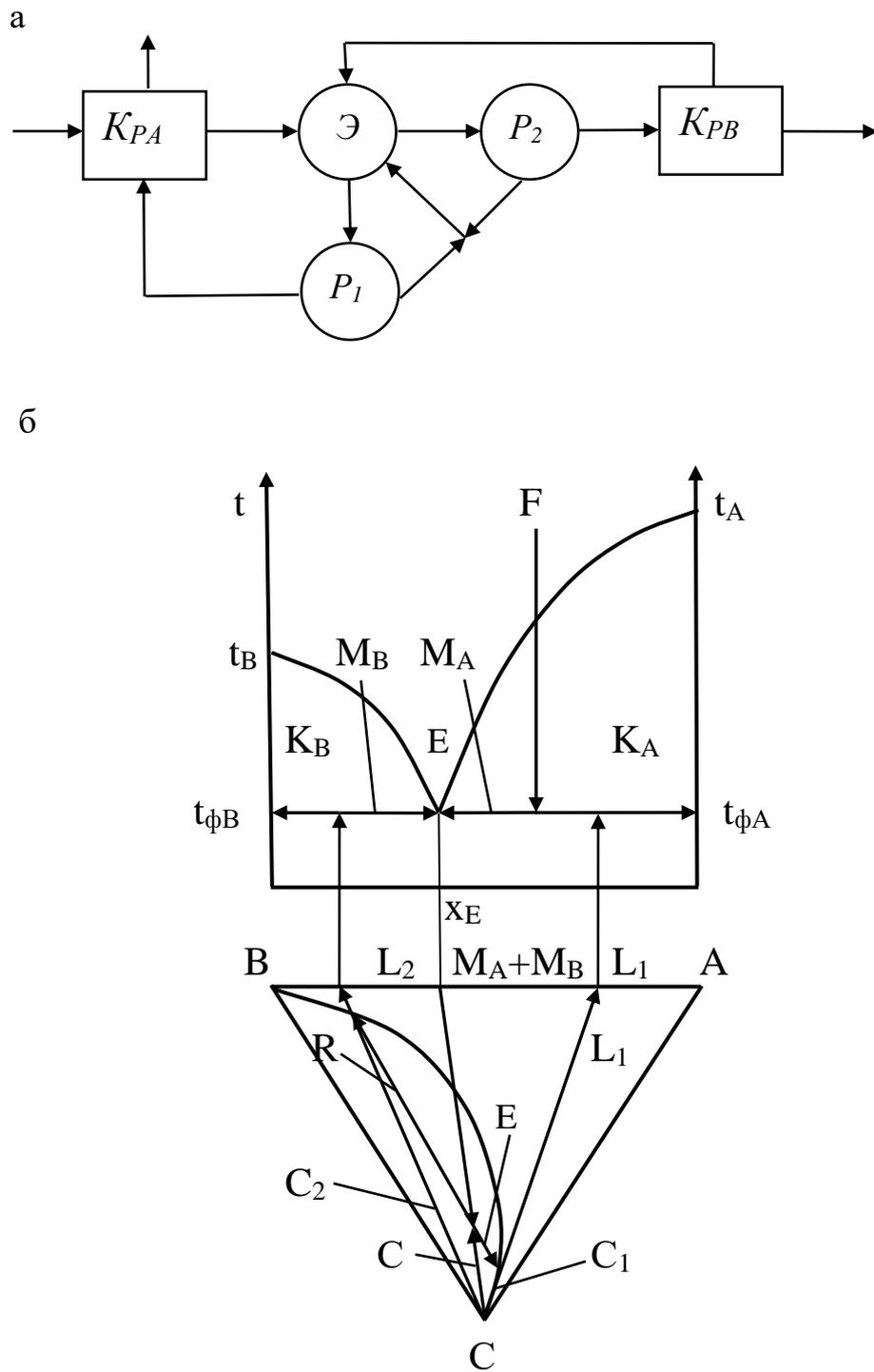


Рис.6. Разделение эвтектикообразующей смеси методом сопряжения экстракции и кристаллизации:

а - принципиальная схема;

б - изображение процесса на фазовых диаграммах

## 2.3. СОВМЕЩЕННЫЕ ПРОЦЕССЫ

### 2.3.1. Принцип совмещения

Эволюция живых организмов хорошо иллюстрирует относительность принципа отдельного осуществления химического превращения и разделения продуктов реакции. В живой клетке осуществляется *принцип одновременного сопряженного химического превращения и разделения продуктов реакции*. Это позволяет осуществлять химическое превращение с конверсией  $\approx 100\%$ , избегать концентрирования продуктов реакции в реакционной зоне за счет избирательного удаления получаемых продуктов (т.е. за счет снижения конверсии в обычном понимании, используя основное свойство избирательно открытых термодинамических систем). Т.е. решается, казалось бы, неразрешимый в рамках принципа отдельного осуществления химического превращения и разделения парадокс, суть которого заключается в следующем [7]. Известно, что низкая конверсия за один проход увеличивает селективность химического процесса, но снижает выход целевого продукта, а высокая конверсия увеличивает выход, но снижает селективность. Следуя концепции увеличения селективности, инженер-химик сталкивается с проблемой разделения разбавленных растворов целевого продукта, которая предопределяет резкое увеличение *энергетических расходов* на разделение. Увеличение же конверсии приводит, как правило, к загрязнению целевого продукта большим числом продуктов побочных реакций, что, в свою очередь, ведет опять к увеличению энергетических и капитальных затрат в блоке разделения и порождает рециклы. Рециклы, связывающие комплексы аппаратов и технологические схемы, позволяют придать свойство селективности технологической схеме в целом и повысить конверсию

целевого продукта. Что касается селективности, то ее увеличение обусловлено в ряде случаев возвращением в реактор некоторых промежуточных и побочных продуктов с целью их полной переработки в целевой продукт. Выход из схемы непрореагировавшего сырья практически исключается, т.е. система в целом обладает свойством селективности, так как продукты селективно выводятся из схемы, а непрореагировавшее сырье возвращается в процесс.

Вместе с тем достижение конечной цели за счет увеличения границ химико-технологической системы от элемента химического превращения до схемы, содержащей различные аппараты разделения для придания этой системе селективности и необходимой производительности, связано с возрастанием энергопотребления и проблемой отходов.

Иными словами, использование рециклов позволяет в конечном итоге добиться полного превращения сырья с приемлемой в данных условиях общей селективностью процесса, но резко повышает энергоемкость единицы массы получаемого при этом продукта. Т.е. в рамках принципа раздельного осуществления химического превращения и разделения достигаются условия так называемой предельной технологии [7], когда дальнейшее повышение эффективности процесса уже невозможно без выхода за пределы этого принципа. Если же реактор и массообменное устройство совмещаются в одном аппарате, это открывает существенные возможности для рационального использования энергии и материалов.

### **2.3.2. Классификация совмещенных процессов**

Совмещенные процессы [7] можно разделить\* на:

- однородные совмещенные процессы;

---

\* - одна из возможных классификаций.

- неоднородные совмещенные процессы.

К *однородным* относятся сложные процессы, базирующиеся на совмещении двух или более процессов, принадлежащих к одному классу. Например, направленное совмещение в одном аппарате двух и более реакций; двух или более массообменных процессов и т.д.

К *неоднородным* относятся сложные процессы, базирующиеся на совмещении двух или более процессов, принадлежащих к разным классам. К этой группе относятся реакционно-массообменные, совмещенные гидромеханические и механические процессы и другие.

Отметим, что совмещенные процессы могут быть *направленно совмещенными и самопроизвольно совмещенными*.

К *направленно совмещенным* будут относиться те процессы, где совмещение организуется целенаправленно специальными приемами и методами. Самопроизвольно совмещенные процессы характеризуются тем, что какой-либо из составных процессов протекает спонтанно в условиях проведения другого процесса.

Определяя пространственно-временной контур, соответствующий границе одного аппарата и количеству потоков в единицу времени, составим в общем виде уравнение материального баланса для компонента  $i$  (продукт реакции):

$$P_i - U_i + U_i - C_i = N_i \quad [\text{кмоль/с}], \quad (6)$$

где  $P_i$  - количество компонента  $i$ , поступающего в систему (приход) ;

$U_i$  - количество компонента  $i$ , уходящего из системы (уход) ;

$U_i$  - количество компонента  $i$ , образующегося в системе (источник) ;

$C_i$  - количество компонента  $i$ , расходуемого в системе (сток);

$N_i$  – накопление компонента  $i$  в системе.

Для продукта реакции в стационарном режиме работы аппарата соблюдается условие:

$$\Pi_i = C_i = H_i = 0 . \quad (7)$$

Следовательно  $U_i - Y_i = 0$ . (8)

Если в выводимом потоке мольная доля компонента  $i$  близка к единице (селективность системы высока), то

$$Y_i \approx Y, \quad (9)$$

где  $Y$  - суммарное количество (расход) отводимого потока.

Для случая нескольких продуктов реакции:

$$\sum Y_i \approx Y. \quad (10)$$

Таким образом, в совмещенном реакционно-массообменном процессе количество компонента  $i$ , образующегося в системе в единицу времени (мощность источника  $i$ ), должно быть равным количеству этого компонента, выводимому из системы в единицу времени. С учетом избирательного обмена через границу системы компонент  $i$  удаляется из системы в практически чистом виде. Уравнение (7) относится к случаю, когда принцип совмещения позволяет преодолеть термодинамические ограничения по химической составляющей с помощью избирательного массообмена рассматриваемой системы с окружающей средой.

Возможен и другой случай, которому соответствует система уравнений:

$$\begin{cases} \Pi_i = H_i = Y_i = 0 \\ U_i - C_i = 0 \end{cases} \quad (11)$$

В этом случае компонент  $i$  не пересекает границ системы ( $U_i = C_i$ ). Т.е. термодинамические ограничения целевой химической составляющей преодолеваются за счет стока компонента  $i$  путем организации другой химической реакции, в которой он расходуется. Здесь сток должен обладать избирательностью относительно компонента  $i$ . Система уравнений (11) соответствует сложному реакционно-реакционному процессу, в котором возможен селективный вывод нескольких продуктов реакции через границы системы.

Наконец, возможен случай, который характеризуется следующей системой уравнений:

$$\begin{cases} Y_i = U_i = H_i = 0 \\ \Pi_i - C_i = 0 \end{cases} \quad (12)$$

Здесь количество компонента  $i$ , поступающего в систему в единицу времени равно стоку этого вещества внутри системы. Например, такой случай характерен для задачи выделения из многокомпонентной смеси одного из компонентов. Причем в результате термодинамических ограничений выделение такого компонента затруднительно (фазовое равновесие характеризуется малыми относительными летучестями или образованием азеотропов). Одним из возможных путей решения проблемы является добавление в разделяемую смесь вещества, образующего с целевым продуктом химическое соединение, сравнительно легко выделяемое из многокомпонентной смеси. Выделение полученного при этом продукта может быть осуществлено в режиме реакционно-массообменного процесса, т.е. химическое превращение будет сопровождаться одновременным выделением реакционной смеси. Вместе с тем для выделения целевого продукта потребуется вторая ступень, на

которой будет осуществлена обратная реакция с получением целевого продукта и реагента, который будет возвращен в первый массообменный аппарат. Таким образом, оба аппарата образуют некоторый комплекс с обратной связью, в котором осуществляется в две ступени совмещенный реакционно-массообменный процесс, позволяющий преодолеть термодинамические ограничения как по химической составляющей, так и по массообменной. В качестве примеров рассмотрим несколько реакционно-массообменных процессов.

### 2.3.3. Реакционно-массообменные процессы

Как уже отмечалось, при реализации реакционно-массообменных процессов существует возможность преодоления термодинамических ограничений, связанных с химической составляющей. При этом в рамках одного аппарата сосуществуют реакционная зона и граница, обеспечивающая избирательный обмен продуктами. Таким образом, под непрерывным совмещенным *реакционно-массообменным процессом* понимается *такой процесс, при котором химическое превращение сопровождается одновременным (в рамках одного аппарата) разделением реакционной смеси посредством избирательного обмена по продуктам реакции между реакционной зоной и окружающей средой.*

#### ***Реакционно-ректификационный процесс***

Рассмотрим в качестве примера обратимую реакцию  $A \leftrightarrow B + C$

Для такой реакции на основе принципа отдельного осуществления химического превращения и разделения предельная конверсия при всех других благоприятных условиях определяется константой термодинамического равновесия. Под благоприятными условиями

понимается оптимизация по температуре и давлению в аппарате и обеспечение необходимого времени пребывания в нем реагентов. Но даже если время пребывания реагентов сделать сколь угодно большим, из проточного реактора будет выходить смесь, состоящая из компонентов А, В и С. Пусть относительные летучести этих компонентов образуют ряд  $\alpha_{BC} > \alpha_{AC} > \alpha_{CC}$ , т.е. температуры кипения чистых компонентов распределены как:  $T_B < T_A < T_C$ , и смесь АВС азеотропна.

Если в качестве процесса разделения выбрана ректификация, имеется два альтернативных варианта (а и б технологической схемы (рис.7).

Альтернативные варианты технологической схемы отличаются последовательностью выделения компонентов в ректификационных колоннах. Для обеих схем характерен рецикл по компоненту А, который возвращает в реактор непрореагировавшее сырье. На основе технико-экономического анализа из этих двух вариантов можно выбрать лучший.

На рис.8 приведена схема ректификационной колонны-реактора, действующей на основе принципа направленного совмещения реакционного и ректификационного процессов. Так как компонент А является среднелетучим, его концентрация будет максимальна в средней части ректификационной колонны. Именно в этой зоне и размещается специально подобранный катализатор, который одновременно выполняет роль насадки. В качестве дистиллята отбирается практически чистый компонент В, а кубового остатка – компонент С. Питанием служит чистый компонент А.

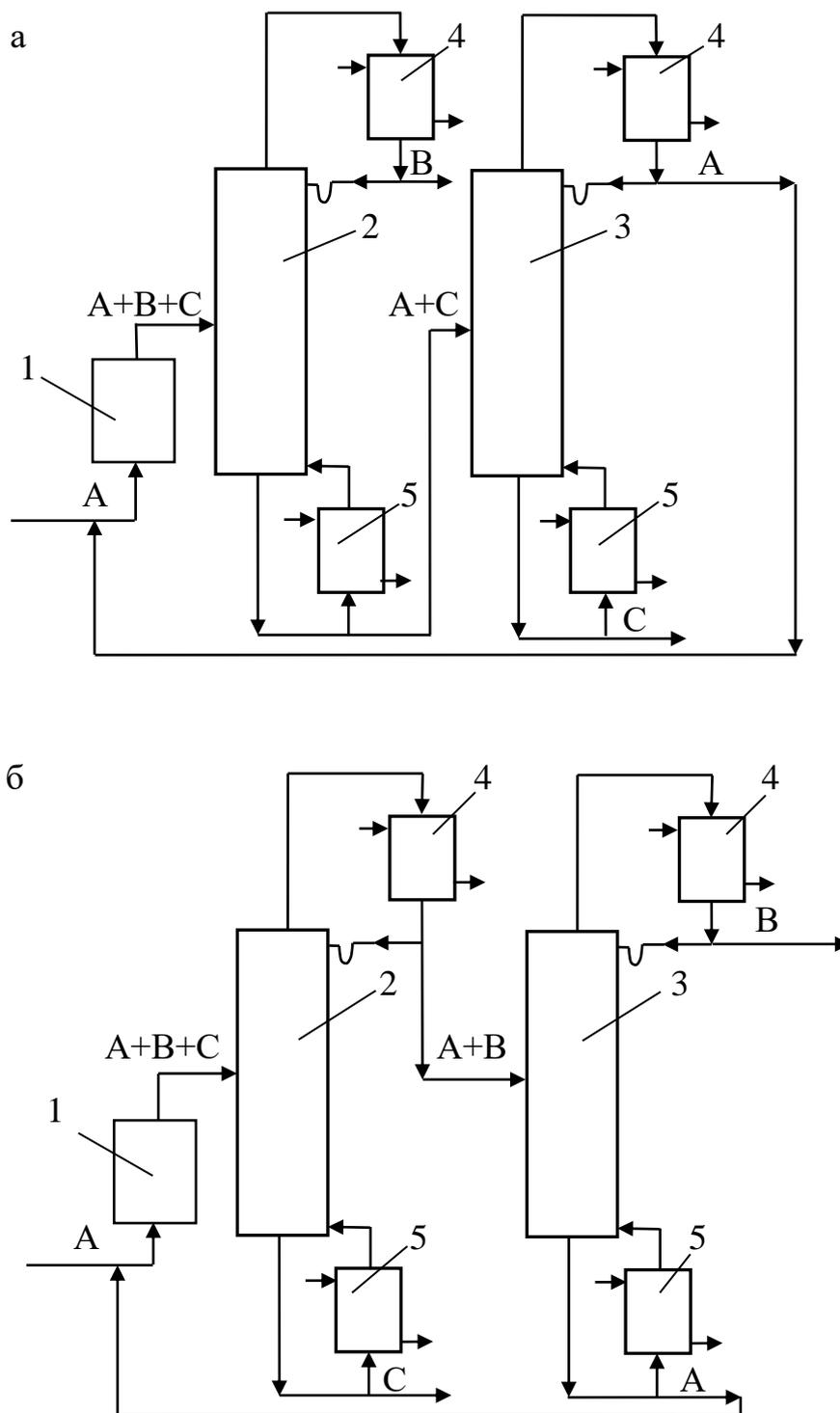


Рис.7. Альтернативные варианты технологической схемы, основанные на принципе раздельного проведения химической реакции и выделения целевых продуктов:

а –рецикл по низкокипящему продукту, б - рецикл по высококипящему продукту, 1 - реактор, 2, 3 - ректификационные колонны, 4 - конденсатор, 5 – кипятильник

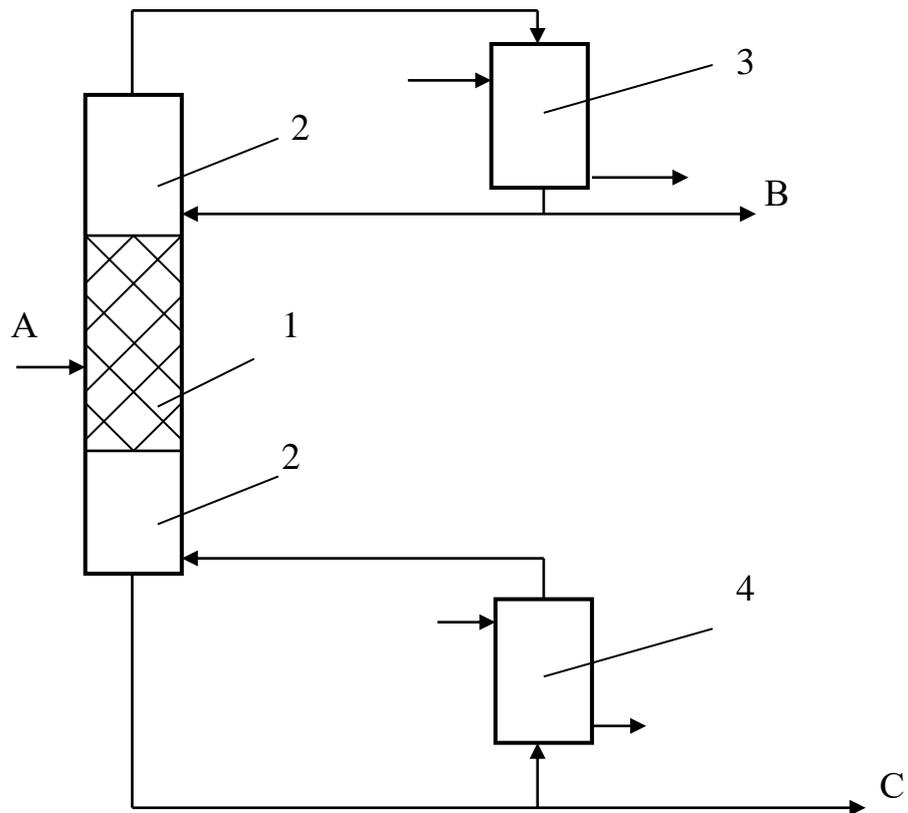


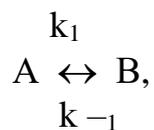
Рис.8. Реакционно-ректификационный аппарат:

1 – реакционная зона; 2 – ректификационная зона; 3 – конденсатор; 4 – кипятильник

По сравнению с ранее рассмотренными схемами здесь *исключается внешний рецикл, резко сокращается число аппаратов*, что, в конечном счете, приводит к более рациональному использованию материалов и энергии.

Чтобы проанализировать закономерности, присущие реакционно-массообменным процессам, рассмотрим однородную по физико-химическим свойствам открытую систему, в которую непрерывно подводится смесь двух веществ А и В с объемной скоростью  $v$  [м<sup>3</sup>/с] и

концентрациями  $x_A^0$  и  $x_B^0$  [кмоль/м<sup>3</sup>]. В данной системе созданы условия для протекания химической реакции:



где  $k_1$  и  $k_{-1}$  - константы скорости прямой и обратной реакции. В системе осуществляется интенсивное перемешивание реакционной смеси, обеспечивающее однородность ее состава (рис.9).

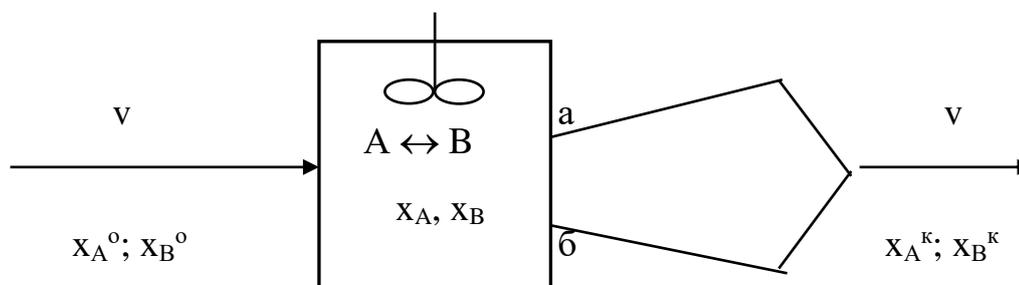


Рис.9. Схема материальных потоков для реакционной системы с избирательным обменом

Границы системы а и б устроены таким образом, что первая пропускает только молекулы А, а вторая – В, т.е. через них осуществляется избирательный обмен веществами А и В между системой и окружающей средой в отношении отводимого потока. Последнее означает, что в общем случае

$$x_A^k \neq x_A \quad \text{и} \quad x_B^k \neq x_B,$$

где  $x_A^k$  и  $x_B^k$  – концентрации веществ в отводимом потоке,

$x_A$  и  $x_B$  - концентрации компонентов в системе.

Эффективность избирательного обмена можно охарактеризовать величиной  $\eta = x_B^k / x_B$ .

Изменяя производительность границ системы, можно варьировать значение параметра  $\eta$  в широких пределах.

Несмотря на то, что предложенная схема ректификационной системы с избирательным обменом имеет формализованный характер, ей может отвечать некоторый реальный совмещенный реакционно-ректификационный процесс получения изомера какого-либо вещества. Тогда функции полупроницаемых границ будут выполнять отдельные части реакционно-ректификационной колонны, если реакционная зона локализована в середине аппарата.

Смесь, образуемая компонентами А и В, азеотропна, а температура кипения удовлетворяет неравенству  $T_A^k > T_B^k$ .

Различным значениям параметра  $\eta$  отвечают варианты организации процесса, приведенные на рис.10, а, б, в.

Проанализируем возможные стационарные состояния процесса с точки зрения концентраций веществ в реакционной зоне и на выходе из системы. Первые характеризуют скорость протекания химической реакции и, следовательно, необходимый объем реакционной зоны, вторые – конечный результат – степень превращения реагента, отвечающую данному стационарному состоянию.

Стационарный режим работы аппарата описывается уравнением:

$$v (x_B^k - x_B^0) = \vartheta \cdot V, \quad (13)$$

где  $\vartheta$  – удельная скорость химической реакции;

$V$  - объем реакционной зоны.

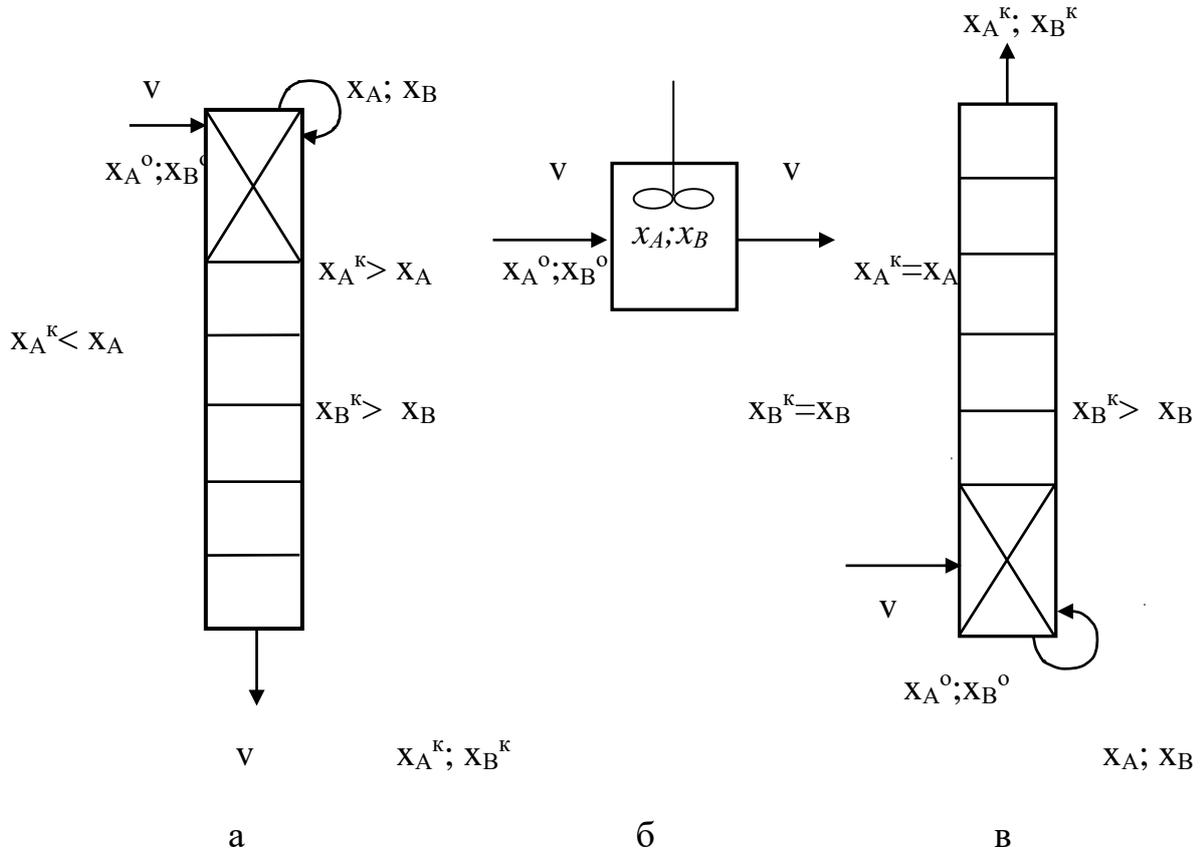


Рис.10. Варианты организации процесса:

а -  $0 < \eta < 1$ , б -  $\eta = 1$ , в -  $1 < \eta < \eta^k$

Считая справедливым закон действующих масс, имеем:

$$\mathcal{Q} = k_1 X_A - k_{-1} X_B, \quad (14)$$

тогда:  $v (X_B^k - X_B^0) = V (k_1 X_A - k_{-1} X_B).$  (15)

Преобразуем последнее уравнение к более удобному виду, введя следующие обозначения:

$$I = v / V \quad a = [v_A / (k_1 v_B + k_{-1} v_A)] \cdot I. \quad (16)$$

Учитывая, что  $x_A \nu_A + x_B \nu_B = 1$ , и, введя величину  $x_B^*$ , соответствующую химическому равновесию:

$$k_1 x_A^* - k_{-1} x_B^* = 0, \quad (17)$$

получим выражение для состава системы:

$$x_B = x_B^*/(1 + a\eta) + a x_B^0/(1 + a\eta). \quad (18)$$

Из последнего уравнения для простой проточной системы ( $\eta = 1$ ) имеем:

$$x_B = x_B^k = x_B^*/(1 + a) + a x_B^0/(1 + a). \quad (19)$$

Полагая  $x_B^* = x_B^0 + \Delta x_B$  из (18), следует:

$$x_B^* = x_B^k = x_B^0 + \Delta x_B/(1 + a). \quad (20)$$

При  $a \rightarrow \infty$ ,  $I = v/V \rightarrow \infty$  интенсивность внешнего массообмена бесконечно велика:

$$x_B = x_B^k \rightarrow x_B^0, \quad \theta_A^{ст} \rightarrow 0,$$

где  $\theta$  - степень превращения.

При  $a \rightarrow 0$ ,  $I \rightarrow 0$  интенсивность внешнего массообмена пренебрежимо мала и система по своим свойствам приближена к закрытой

$$x_B = x_B^k \rightarrow x_B^*, \quad \theta_A^{ст} \rightarrow \theta_A^*.$$

Стационарное состояние такой системы стремится к термодинамически равновесному.

В тех случаях когда величина  $a$ , определяющая интенсивность внешнего массообмена, является конечной величиной, отличной от нуля, имеется непрерывное множество стационарных состояний (кривая рис.11, а) со степенями превращения реагента, отличными от нуля, но не превышающими равновесную  $\theta_A^*$ .

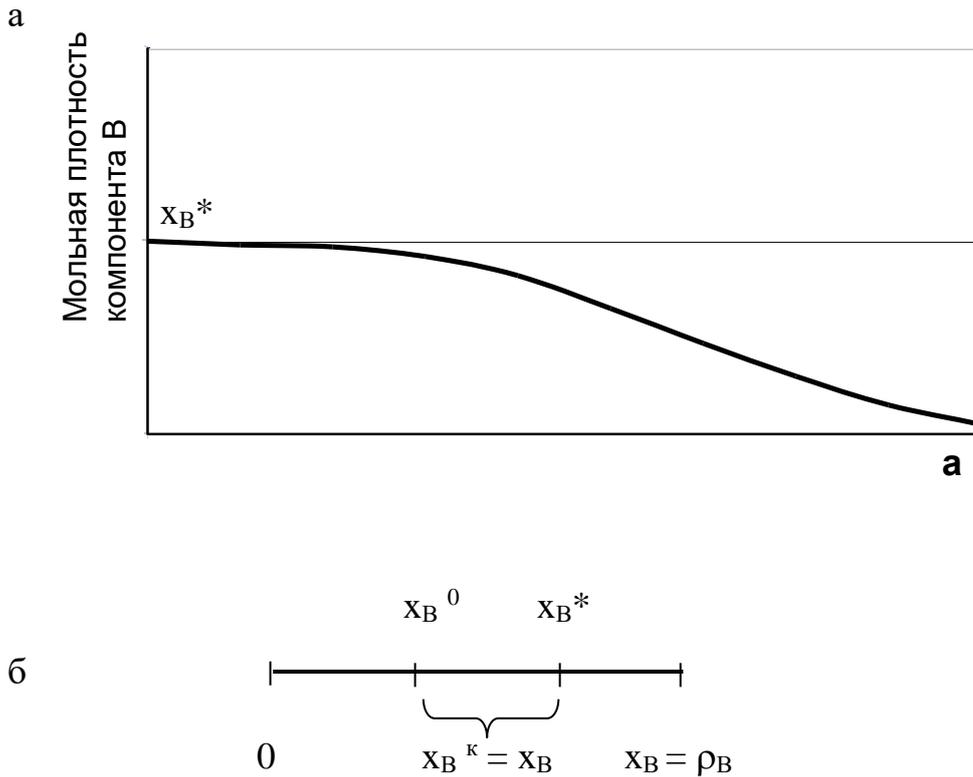


Рис.11. Область изменения состава потока, отводимого из простой проточной системы: а – непрерывное множество стационарных состояний; б – возможные составы продуктового потока.

Возможные составы потока на выходе в зависимости от величины  $a$  представлены на рис. 11, б. Правый конец отрезка здесь соответствует чистому веществу В (так как концентрации в данном случае выражены в кмоль/м<sup>3</sup>), концу отрезка отвечает величина  $\rho_B = 1/\nu_B$  - мольная плотность чистого компонента В.

Найденные закономерности являются достаточно общими и могут быть распространены на открытые проточные системы любого типа, а также на комбинации последних, в которых отсутствуют разделительные элементы.

Для реакционных систем с избирательным обменом с окружающей средой  $\eta \neq 1$ . Для решения вопроса о возможных стационарных

состояниях необходимо установить интервал изменения параметра  $\eta$ . Границы данного интервала определяются, с одной стороны, отсутствием компонента В в составе конечного потока при наличии его в реакционной зоне ( $\eta^0 = 0$ ), а с другой – отсутствием в конечном потоке реагента А при наличии его в реакционной зоне:

$$\eta^k = \rho_B / [x_B^* + a(x_B^0 - \rho_B)].$$

Концентрация продукта реакции В в реакционной зоне, соответствующая граничным значениям  $\eta$  ( $\eta^0, \eta^k$ ), может быть установлена из уравнения (18):

При  $\eta = \eta^0 = 0$

$$x_B = x_B^* + a x_B^0 \quad (21)$$

(точка L на рис.12, а,  $x_B^k = 0$ )

При  $\eta = \eta^k$

$$x_B = x_B^* + a(x_B^0 - \rho_B) \quad (22)$$

точка M на рис.12, б,  $x_B^k = \rho_B$

Состав отводимого из системы потока и состав в реакционной зоне могут быть представлены как функции параметра  $\eta$  с помощью соотношения (18), если  $\eta$  изменяется в границах, заданными равенствами (20) и (21). Искомая зависимость приведена на рис.12,а. Анализ зависимостей  $x_B(\eta)$  и  $x_B^k(\eta)$  показывает, что

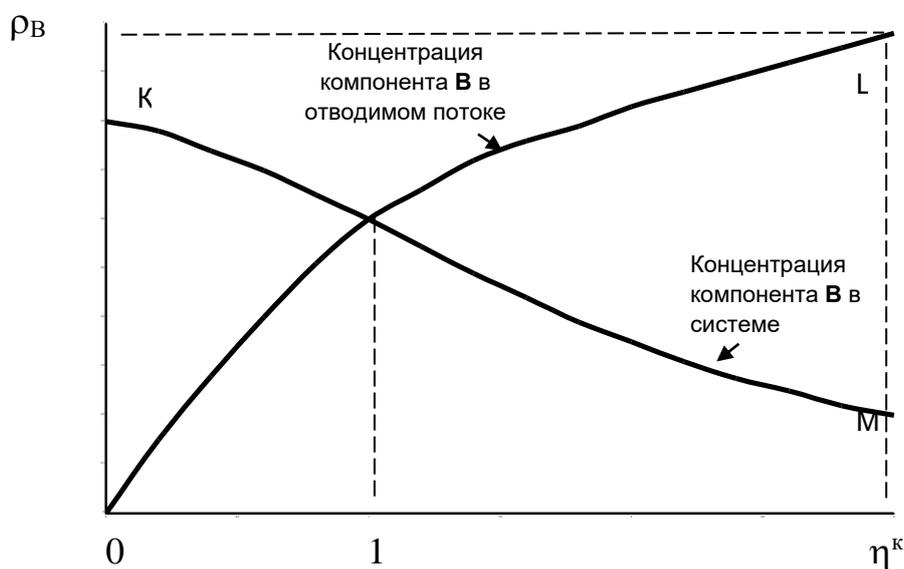
- в зависимости от величин  $a$  и  $\eta$  может существовать множество стационарных состояний;
- существует взаимно однозначное соответствие между  $x_B$  и  $x_B^k$ ;
- если  $\eta = 1$ ,  $x_B^k = x_B$ , то реализуется простая проточная система;
- при  $\eta > 1$  концентрация компонента В в отводимом потоке, а, следовательно, и степень превращения реагента, выше, чем в простой

проточной системе, и может достигать 100 %;

- при  $\eta < 1$  степень превращения реагента ниже, чем в простой проточной системе, и в пределе может быть равна нулю.

Отметим, что режимы, отвечающие точкам К, М, L, О на рис.12, практически не реализуемы, так как соответствуют бесконечной эффективности исчерпывающей и укрепляющей частей аппарата (реакционно-ректификационной колонны).

а



б

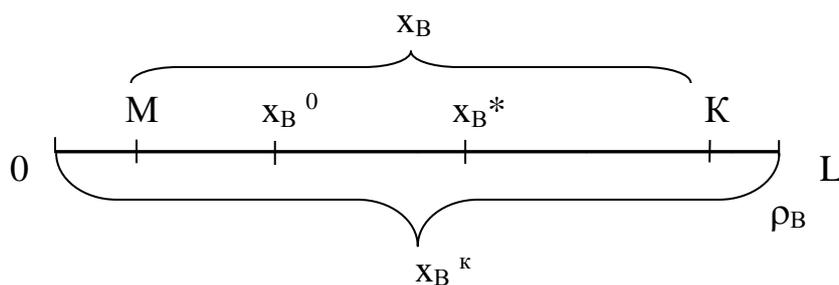


Рис. 12. Область изменения внутреннего состава реакционной системы и отводимого из нее потока в режиме избирательного обмена:

а – множество стационарных состояний системы; б – возможные составы продуктового потока.

Исходя из известных термодинамических закономерностей для стационарных состояний изолированных, закрытых и открытых реакционных систем, можно сделать следующие выводы.

- *Изолированные системы.* Стационарное состояние системы эквивалентно термодинамическому равновесию и для гомогенных систем полностью определяется их начальным состоянием (значением переменных  $T$ ,  $P$  и исходным составом):  $\theta_A^{ст} = \theta_A^*$

- *Закрытые системы.* Стационарное состояние закрытой системы (при отсутствии в ней потоков массы, энергии и импульса) отвечает термодинамическому равновесию и определяется начальным составом и значениями переменных  $T$  и  $P$ . При постоянном начальном составе:  $\theta_A^{ст} = \theta_A^*(T, P)$ . Давление и температуру, а, следовательно, и степень превращения реагента, можно изменять за счет энергообмена системы с окружающей средой. Поэтому в данном случае реализуется непрерывное множество стационарных состояний.

- *Открытые системы.* В случае открытых простых проточных систем в зависимости от интенсивности внешнего обмена может реализовываться некоторое непрерывное множество стационарных состояний. Причем степень превращения реагентов удовлетворяет неравенству  $0 \leq \theta_A^{ст} \leq \theta_A^*$ . Предельному стационарному состоянию, т.е. стационарному состоянию с максимально возможной (при введенных ограничениях) степенью превращения, соответствует условие  $I \rightarrow 0$  или отсутствие внешнего обмена массой (система фактически превращается в закрытую), и ее стационарное состояние совпадает с термодинамически равновесным.

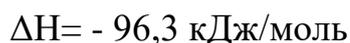
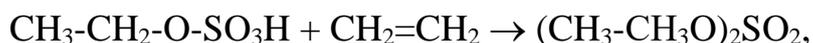
В случае открытых систем с избирательным обменом по отводимому потоку стационарные состояния определяются не только химической составляющей, интенсивностью обмена с внешней средой, но

и свойствами полупроницаемых границ (возможностями разделительного процесса). При этом  $\theta_A^{ст} > \theta_A^*$  или  $\theta_A^{ст} < \theta_A^*$ .

### *Реакционно-сорбционный процесс*

Разобрав основные особенности реакционно-массообменных процессов на примере реакционно-ректификационных, рассмотрим часто используемый в промышленности основного органического синтеза реакционно-сорбционный процесс на примере сернокислотной гидратации этилена. Этот процесс является одной из стадий современного промышленного способа получения этилового спирта. Процесс проводится в тарельчатом колонном аппарате при противотоке реагентов (рис.13.)

На гидратацию поступает этан-этиленовая фракция и 98 %-я серная кислота. При этом протекают следующие основные реакции:



Так как реакции протекают с выделением тепла, на каждой тарелке установлен теплообменник, через который пропускается охлаждающая вода. Температура в реакторе 80 °С, давление 2-3 МПа. Обычно парциальное давление этилена на входе поддерживают около 1,5 МПа.

Этиленсодержащий газ поступает в нижнюю часть колонны и, поднимаясь вверх, барботирует через слой жидкости на тарелках. При этом происходит хемосорбция этилена, и на выходе из колонны газовая смесь содержит 99,5 % этана и 0,5 % этилена. Поглощение этилена протекает эффективнее, если он контактирует не со свежей серной

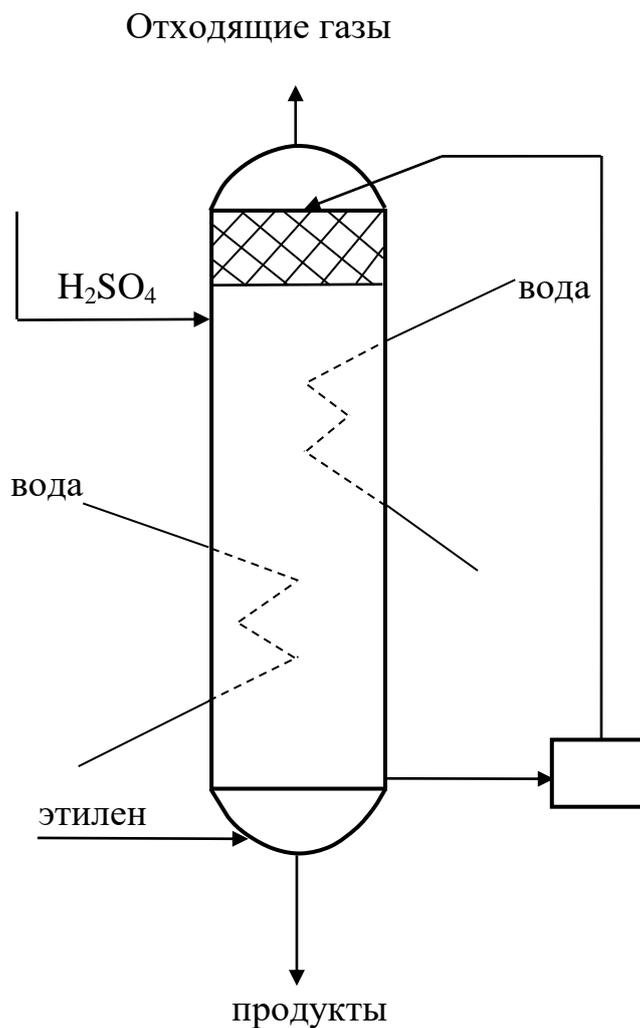


Рис.13. Реакционно-абсорбционный аппарат сернокислотной гидратации этилена.

кислотой, а со смесью серной кислоты и алкилсульфатов. В связи с этим часть алкилсульфатов с одной из нижних тарелок возвращают на рециклы, присоединяя к свежей серной кислоте.

Таким образом, в аппарате осуществляется совмещенный реакционно-абсорбционный процесс образования этилсульфатов из этилена и серной кислоты и одновременно разделяется этан-этиленовая фракция.

### *Реакционно-мембранный процесс*

Одним из интенсивно развивающихся направлений в химической технологии является создание мембранных реакторов, где в одном аппарате реализуется тот же принцип совмещения процессов. При протекании обратимой реакции продукты (или один из продуктов) непрерывно удаляются через стенку реактора, представляющую собой полупроницаемую мембрану, тем самым смещая реакцию в прямом направлении. Это увеличивает выход целевых продуктов, повышает селективность процесса, значительно упрощает аппаратное оформление и в конечном счете приводит к рациональному использованию материалов и энергии.

Одна из возможностей реализации такого процесса связана с использованием селективных газоразделительных мембран. Рассмотрим, например, образование бензола из циклогексана согласно реакции:



Неравновесность этого процесса в проточном мембранном реакторе с микропористой стеклянной мембраной позволяет увеличить конверсию циклогексана в бензол примерно в 2,5 раза по сравнению с равновесной величиной. Особенно наглядно преимущества мембранного реактора проявляются при использовании палладиевой мембраны, проницаемой исключительно для водорода. Принципиальная схема такого реактора представлена на рис. 14.

Реализация процесса в подобном мембранном реакторе позволяет достигать степени конверсии 99,5% и более. Таким образом, бензол становится практически единственным компонентом на выходе из реактора, что исключает последовательную операцию разделения бензола и циклогексана, значительно снижая стоимость производства.

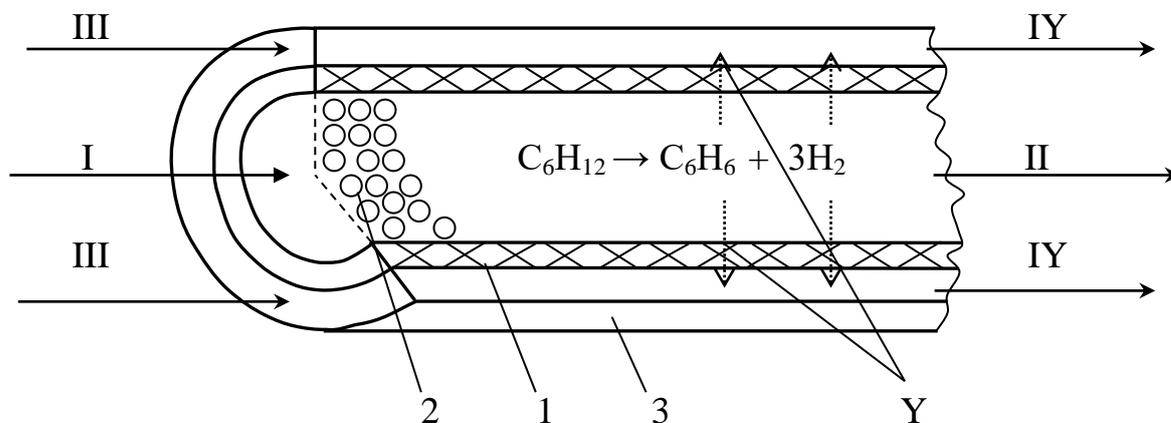


Рис.14. Принципиальная схема мембранного реактора дегидрирования циклогексана с палладиевой мембраной

1-палладиевая мембрана, 2-катализатор, 3-наружная оболочка реактора, I-циклогексан, II-бензол, III-инертный газ-носитель, IV-удаляющаяся из сферы реакции смесь газа-носителя и водорода, Y – поток водорода

Следует отметить, что другим важнейшим направлением в разработке мембранных реакторов является изучение свойств катализаторов, стабилизированных на полимерных мембранах. В этом случае мембраны выполняют роль среды, в которой может создаваться высокая локальная концентрация реагирующих компонентов и необходимое окружение. Речь в частности идет о фотокаталитическом разложении сероводорода в присутствии коллоида CdS, иммобилизованного на фторсодержащей катионообменной мембране. Высокая химическая стойкость перфторированных полимерных мембран позволяет использовать их в агрессивных средах в широком температурном интервале. Сам процесс фоторазложения  $\text{H}_2\text{S}$  вызывает интерес в связи с поисками нетрадиционных энергоносителей, к которым относится и получающийся в результате реакции водород. Кроме того

таким путем можно уменьшить воздействие на окружающую среду токсичных соединений серы, большое количество которых выделяется в качестве отходов в химических, металлургических и нефтехимических производствах. Наконец, элементарная сера – второй продукт реакции – является ценным сырьем, и его источником могли бы стать газовые месторождения с высоким содержанием сероводорода.

В последние годы широкое распространение получили разработки мембранных реакторов, в которых химические превращения осуществляются под действием катализаторов биологического происхождения. Такого рода аппараты называют *мембранными биореакторами*. Решение комплексных проблем, связанных с применением мембранных биореакторов, включая производство, выделение, очистку ферментов и их использование в качестве иммобилизованных биокатализаторов, является сегодня ведущим направлением биотехнологии. Мембраны служат дешевой и надежной основой для иммобилизации ферментов и для создания компактных и гибких устройств, совмещающих процесс разделения с химической реакцией. Биокатализатор располагается с одной стороны мембраны, субстрат приводится в контакт с биокатализатором, а получающийся продукт, молекулы которого должны быть достаточно малы, проникает через мембрану. На рис.15 приведена одна из типичных схем устройства мембранного биореактора проточного типа.

Мембранные биореакторы позволяют многократно использовать биокатализатор и применяются для проведения реакций гидролиза белков, крахмала, целлюлозы. Более высокая степень интеграции химической реакции и мембранного разделения достигается в мембранных биореакторах на основе полых волокон (рис.16) .

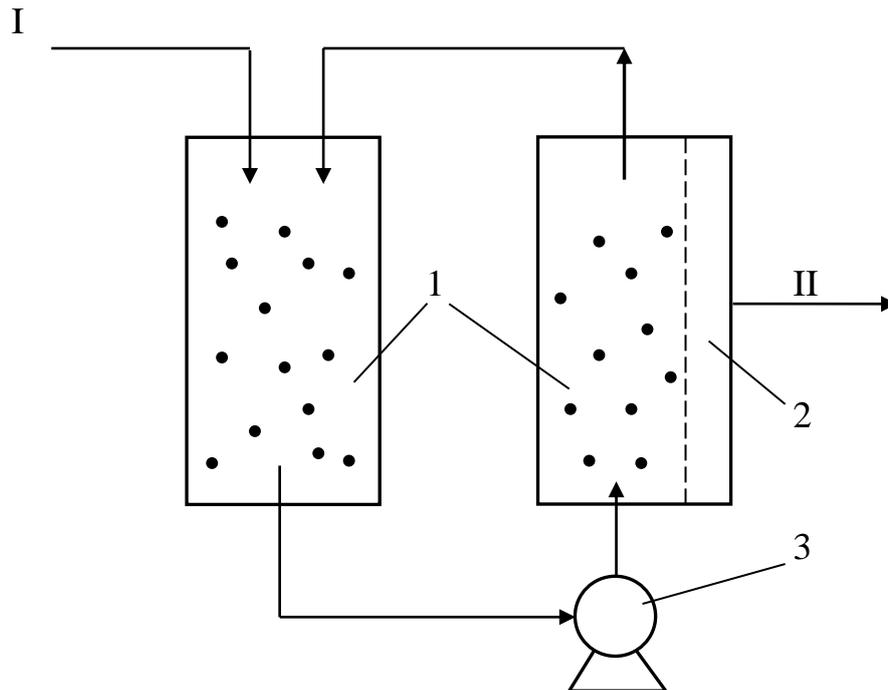


Рис.15. Схема проточного мембранного биореактора:

1 - биокатализатор; 2 - мембрана; 3 - насос;

I - исходная смесь; II - продукт

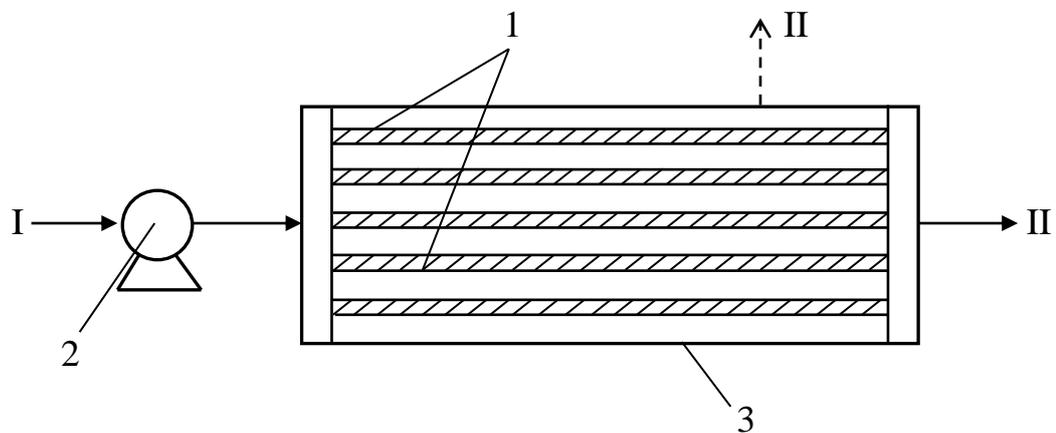


Рис.16. Конфигурация биореактора с мембранами в виде полых волокон:

1 - пучок полых волокон с нанесенным на их поверхность ферментом; 2 - насос; 3 - корпус аппарата;

I - исходная смесь; II - продукт

Кроме того, режим работы таких аппаратов приближается к режиму идеального вытеснения, что позволяет достигать глубокой конверсии субстрата. Фермент в данном случае нанесен на внешнюю поверхность полого волокна, а субстрат прокачивается через внутренний объем. Продукт может отбираться либо с наружной стороны, либо из внутреннего объема.

Дальнейшее развитие мембранных биореакторов заключается в иммобилизации биокатализатора внутри пористой полимерной матрицы. Причем в качестве биокатализатора могут выступать ферменты или целые клетки, устойчивые к воздействию органических растворителей, используемых при формировании мембраны. Значительное число мембранных биореакторов этого типа разработано для процессов, используемых в пищевой промышленности.

#### **2.3.4. Другие совмещенные процессы.**

Совмещенные процессы часто используются в химической технологии для разделения смесей и при переработке различных продуктов. В этом случае в одном аппарате одновременно проводят несколько массообменных процессов. Совмещение массообменных процессов, как правило, позволяет существенно повысить эффективность разделения, а также снизить энергетические затраты.

Так, известен процесс *экстрактивной кристаллизации*, сущность которого заключается в добавлении к разделяемой смеси вспомогательного вещества, которое образует с ней жидкую гетерогенную систему. Вспомогательное вещество (экстрагент) диспергируют в исходной смеси перед ее охлаждением или в процессе охлаждения. При кристаллизации образуется трехфазная система, состоящая из кристаллической фазы, маточного раствора и экстракта. Так как растворимость примесей в экстрагенте выше, чем в маточном растворе, то

в процессе кристаллизации они переходят из маточного раствора в экстрагент. Это влечет за собой снижение содержания примесей в твердой (кристаллической) фазе, а значит, и повышение эффективности разделения. Можно сказать, что экстрагент в данном случае играет роль своеобразного буфера для стока примесей. По окончании кристаллизации маточный раствор и экстракт отделяют от кристаллической фазы, а жидкую гетерогенную смесь, состоящую из маточного раствора и экстракта, разделяют различными способами, основанными на разности плотностей жидкостей. Процессы *гранулирования* часто совмещаются с *сушкой и кристаллизацией*. При гранулировании растворы обычно распыляются в псевдооживленном слое растущих гранул. Мельчайшие капли раствора попадают на поверхность гранул, с которой растворитель испаряется за счет подвода теплоты с псевдооживающим агентом. В результате раствор достигает пересыщенного состояния и начинается процесс кристаллизации, сопровождающийся ростом гранул.

При разделении многих продуктов органического и нефтехимического синтеза используют такие известные процессы, как *экстрактивная и азеотропная ректификация*, которые также можно отнести к совмещенным процессам.

В первом разделе отмечалась огромная роль каталитических процессов в химической технологии, реализация которых позволяет рационально использовать энергию и материалы. На примере широко известного РЕВЕРС-ПРОЦЕССА [5] можно рассмотреть направленное совмещение в одном аппарате каталитической реакции и процесса рекуперации тепла. Схема реверс-процесса представлена на рис.17.

Идея процесса состоит в следующем. В ходе каталитической реакции (в зоне 1) происходит выделение тепла. Тепловую энергию можно эффективно использовать для нагревания исходной смеси, применяя

инертную насадку 2 в качестве регенеративного теплообменника, периодически изменяя на противоположное направление движения исходной газовой смеси, т.е. на катализаторе происходит превращение токсических примесей в безвредные, а выделяющееся в ходе реакции тепло служит для нагревания очищаемого газа, что обеспечивает автотермичность процесса. Периодический реверс газового потока позволяет создать в центре слоя катализатора высокотемпературную зону реакции ( $300-600^{\circ}\text{C}$ ), а торцевым слоям инертной насадки отводится роль регенераторов тепловой энергии. Такой режим работы обеспечивает не только низкую энергоемкость процесса, но и его стабильность при колебаниях входных параметров (концентрации реагентов, температуры, объема).

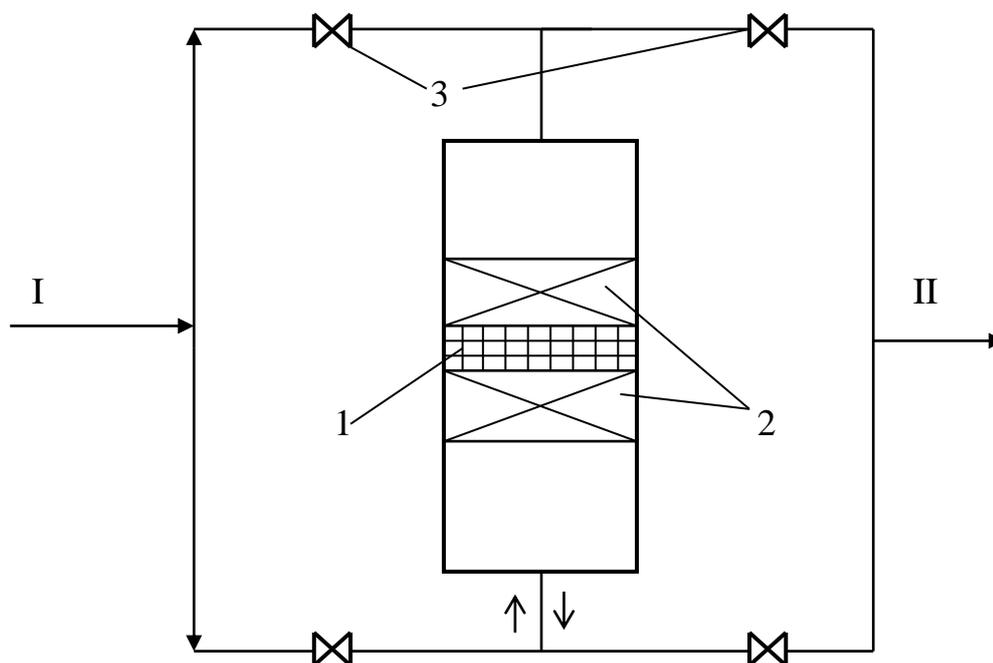


Рис.17. Схема реверс-процесса:

1 - слой катализатора; 2 - инертная насадка; 3 - вентили;

I - исходная (очищаемая смесь); II - продукт

На основе идеи периодического реверса потока газа в слое катализатора разработан ряд промышленных процессов, таких как :

- окисление диоксида серы в триоксид с последующей абсорбцией и получением товарной серной кислоты. Для осуществления процесса используются промышленные ванадийсодержащие катализаторы. Наибольшая эффективность достигается при переработке газов с низкой концентрацией  $\text{SO}_2$  (от 1 до 7-8%), что позволяет утилизировать диоксид серы, например, на предприятиях цветной металлургии;
- очистка газов от токсичных органических примесей и аммиака путем их окисления до углекислого газа, паров воды и азота. Для осуществления процесса используются оксидные катализаторы, не содержащие драгоценных металлов.

Для удаления из газов летучих органических соединений (стирол, фенол, уксусная кислота, формальдегид и др.) с содержанием менее 500 мг/м<sup>3</sup> разработан вариант *адсорбционно-каталитического реверс-процесса* [5]. Этот метод представляет собой направленное совмещение в одном аппарате адсорбции, каталитической реакции и процесса регенерации тепла. Указанный способ очистки газов с очень малым содержанием примесей основан на адсорбции органических примесей в слое адсорбента-катализатора с периодическим окислением сорбированных соединений до нетоксичных (углекислый газ и пары воды) за счет разогрева катализатора в режиме с реверсом потока.

## КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. В чем заключается системный подход к задаче рационального использования материальных и энергетических ресурсов в химической технологии?
2. Дайте краткую характеристику основным иерархическим уровням, на которых рассматривается проблема энерго- и ресурсосбережения.
3. В чем состоят особенности уровня наномасштаба? Что определяет атомная эффективность в применении к химическим реакциям?
4. Какие основные ограничения свойственны реакционным и массообменным процессам?
5. Что понимается под интеграцией основных процессов химической технологии?
6. Дайте определение последовательным, сопряженным и совмещенным процессам.
7. Приведите примеры процессов с рекуперацией механической и тепловой энергии. Кратко охарактеризуйте каждый такой процесс.
8. Приведите примеры массообменных сопряженных процессов.
9. С какой целью применяется сопряжение процессов дистилляции и кристаллизации, экстракции и кристаллизации?
10. В чем состоит принцип совмещения процессов. Приведите одну из возможных классификаций совмещенных процессов.
11. Составьте материальный баланс для пространственно-временного контура, соответствующего границе одного аппарата. Разберите три частных случая. Какие ограничения они позволяют преодолеть?
12. Объясните, в чем состоит суть реакционно-массообменных процессов.
13. Приведите альтернативные варианты технологической схемы разделения трехкомпонентной смеси способом обычной ректификации. Сопоставьте их со схемой реакционно- ректификационного аппарата.
14. Проанализируйте основные закономерности реакционно-массообменных процессов на примере открытой системы, где осуществляется обратимая химическая реакция изомеризации.
15. Приведите пример реакционно-сорбционного процесса.
16. В чем заключается сущность реакционно-мембранных процессов? Изобразите принципиальную схему мембранного реактора дегидрирования циклогексана.
17. Опишите принцип действия мембранных биореакторов. Приведите принципиальную схему одного из них.
18. Назовите другие, известные Вам, направленно совмещенные процессы. В чем состоит суть реверс-процесса?

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Продуктивное развитие отраслей промышленности тесно связано с эффективностью использования материальных и энергетических ресурсов и обеспечением экологической чистоты каждого производства. К решению этих задач всегда существовали два подхода. Первый – дальнейшее совершенствование уже используемых технологий и принципов путем внедрения автоматизированных систем управления, оптимизации энергетических и материальных потоков, т.е. перехода от одного варианта технологической схемы к другому. Этот путь успешно используется и часто дает ощутимые результаты [7], но он не затрагивает основных принципов построения технологического процесса.

Второй, более перспективный подход связан с изменением самих технологических процессов и принципов, позволяет более полно и комплексно перерабатывать исходное сырье. Использование этого подхода обеспечивает коренное изменение технологий, приводящее не только к улучшению качества продукции, но и решению задач создания безотходных и малоотходных энергосберегающих производств. Об этом как раз и идет речь в настоящем пособии.

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Медоуз Д.Х., Медоуз Д.Л., Рандерс И.* За пределами роста.: Пер. с англ./Под ред. Г.А. Ягодина. М.: Прогресс, Пангея, 1994.-304с.
2. *Конторович А.Э., Добрецов Н.Л., Лаверов Н.П. и др.* /Энергетическая стратегия России в XXI веке// Вестник Российской академии наук. 1999. Т. 69, №9. С. 771-789.
3. *Саркисов П.Д.* Проблемы энерго- и ресурсосбережения в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии// Хим. пром-сть. 2000. №1. С.20-27.
4. *Саркисов П.Д., Дмитриев Е.А.* Энерго- и ресурсосбережение в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии// Энергосбережение в химической технологии: 2000. Материалы науч.-практич. конф. Казань: КГТУ им. А.Н.Туполева, 2000. С.10-13.
5. Катализаторы и каталитические технологии в химическом синтезе, нефтепереработке, энергетике, экологии, медицине: Сб. матер. ин-та катализа им. Г.К. Борескова СО РАН. – Новосибирск: 1999. 82 с.
6. Общий курс процессов и аппаратов химической технологии. В 2 кн., Кн.2./ *В.Г.Айнштейн, М.К.Захаров, Г.А.Носов и др.* – М.:Химия, 2000 1760 с.
7. *Серафимов Л.А., Тимофеев В.С. и др.* /Технология основного органического синтеза. Совмещенные процессы. – М.: Химия, 1993. 416 с.