

Химические реакторы



Тверь 2019

МИНОБРНАУКИ РОССИИ
Федеральное государственное образовательное учреждение
высшего образования
«Тверской государственный технический университет»
(ТвГТУ)

Химические реакторы

Учебное пособие

Тверь 2019

УДК 544.476
ББК 24.54я7

Рецензенты: доктор химических наук, доцент, заведующая лабораторией макромолекулярной химии ФГБУН «Институт элементо-органических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН» Шифрина З.Б.; кандидат химических наук, доцент, руководитель испытательного центра акционерного общества «Научно-исследовательский институт синтетического волокна с экспериментальным заводом» Самсонова Т.И.

Химические реакторы: учебное пособие / В.Ю. Долуда [и др.]. Тверь: Тверской государственный технический университет, 2019. 160 с.

Рассмотрены основные типы химических реакторов для проведения гомогенных и гетерогенных процессов, каталитические реакторы для проведения гетерогенных процессов, а также ключевые принципы микрореакторных технологий.

Предназначено для самостоятельной подготовки бакалавров очной и заочной форм обучения, обучающихся по направлениям 04.03.01 Химия (профиль подготовки «Медицинская и фармацевтическая химия»), 18.03.01 Химическая технология (профиль подготовки «Химическая технология биологически активных веществ») и 19.03.01 Биотехнология (профиль «Промышленная биотехнология», дисциплины «Химическая технология», «Общая химическая технология» и «Проектирование и оборудование предприятий химической промышленности»), магистров по направлению 18.04.01 Химическая технология (профиль «Химия и технология биологически активных веществ», дисциплины «Специальные разделы кинетики каталитических реакций», «Специальные разделы современной химии», «Катализаторы в тонком органическом синтезе»), а также специалистов по направлению 04.05.01 Фундаментальная и прикладная химия (профиль подготовки «Фармацевтическая химия», дисциплина «Химическая технология»).

ISBN 978-5-7995-1061-9

© Тверской государственный
технический университет, 2019

© Долуда В.Ю., Быков А.В.,
Григорьев М.Е., Никошвили Л.Ж.,
Сульман Э.М., 2019

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	7
1. БАЗОВЫЕ МАТЕМАТИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ В ИДЕАЛЬНЫХ РЕАКТОРАХ	9
1.1. Модель и моделирование химических реакторов	9
1.2. Классификация химических реакторов и режимов их работы.....	11
1.3. Химические реакторы с идеальной структурой потока в изотермическом режиме	13
1.3.1. Реактор идеального смешения	13
1.3.1.1. Периодический реактор идеального смешения	14
1.3.1.2. Проточный реактор идеального смешения	16
1.3.2. Реактор идеального вытеснения	19
1.3.3. Сравнение эффективности проточных реакторов идеального смешения и идеального вытеснения	22
1.3.4. Каскад реакторов идеального смешения	27
Библиографический список к главе 1	30
2. РЕАКТОРЫ ДЛЯ ГОМОГЕННЫХ И ГЕТЕРОГЕННЫХ ПРОЦЕССОВ.....	31
2.1. Реакторные системы «газ – газ».....	32
2.1.1. Пламенные экзотермические реакторы	32
2.1.2. Беспламенные экзотермические реакторы	36
2.1.3. Реактор для проведения эндотермических процессов	37
2.2. Реакторные системы «газ – жидкость».....	39
2.2.1. Реакторы барботажные	40
2.2.1.1. Реактор барботажный колонный	41
2.2.1.2. Реактор барботажный газлифтный	42
2.2.1.3. Реактор барботажный змеевиковый	43

2.2.2. Реакторы с механическим диспергированием газа	
в жидкости	44
2.2.2.1. Реактор с мешалкой в свободном объеме	45
2.2.2.2. Реактор с мешалкой в циркуляционном контуре	46
2.2.3. Реакторы пленочные	47
2.2.3.1. Реактор со свободно стекающей пленкой	47
2.2.3.2. Реактор с восходящей пленкой	48
2.2.3.3. Реактор с закрученным газожидкостным потоком	49
2.2.3.4. Реактор пленочный роторный	50
2.3. Реакторные системы «газ – твердое тело».....	51
2.3.1. Реакторы полупериодического действия (вертикальные печи, башни)	51
2.3.2. Реакторы с движущимся слоем твердой фазы (газогенераторы)	54
2.3.3. Реакторы со взвешенным слоем	55
2.3.4. Реакторы типа ротационных (вращающихся) печей	58
2.4. Реакторные системы «жидкость – твердое тело».....	59
2.5. Совмещенные реакторы	63
Библиографический список к главе 2	65
3. КАТАЛИТИЧЕСКИЕ РЕАКТОРЫ.....	66
3.1. Реакторы для проведения гетерогенных каталитических процессов в системе «газ – твердое тело».....	66
3.1.1. Адиабатические реакторы с катализатором в слое	68
3.1.2. Каталитические реактора типа теплообменника	69
3.1.3. Изотермические адиабатные реакторы с ситчатым слоем катализатора.....	71
3.1.4. Каталитические реакторы с движущимся слоем	73

3.2. Специальные типы каталитических реакторов для исследования кинетики в системе «газ (жидкость) – твердое тело».....	75
3.3. Трехфазные каталитические реакторы	76
3.3.1. Реакторы с суспендированным катализатором	78
3.3.2. Реакторы с фиксированным слоем катализатора	79
3.3.2.1. Трехфазные реакторы с рециклом газа	86
3.3.2.2. Трехфазные реакторы с рециклом жидкости	94
3.3.2.3. Каталитические реакторы с предварительно насыщенным потоком жидкости	98
3.4. Капиллярные реакторы	105
Библиографический список к главе 3	111
4. МИКРОРЕАКТОРНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ	114
4.1. Особенности применения и конструкции микрореакторов	114
4.2. Особенности потоков жидкости в микрореакторе	115
4.2.1. Особенности жидкостей и полей в микроструктурированных условиях	119
4.2.2. Гипотеза неразрывности потока жидкости в условиях микроструктурированного потока	120
4.2.3. Уравнение Навье – Стокса	122
4.3. Структура микрореакторов и способы их изготовления....	122
4.3.1. Структура микрореакторов	122
4.3.2. Методы изготовления микрореакторов	125
4.4. Микромембраны микрореакторов	126
4.5. Цеолитсодержащие мембраны микрореакторов	130
4.6. Определение концентраций веществ в условиях микропотоков микрореакторов	132

4.6.1. Сенсоры на основе полупроводниковых оксидов металлов.....	133
4.6.2. Сенсоры из проводящих органических полимеров	135
4.6.3. Пьезокристаллические сенсоры	136
4.6.4. Сенсоры на основе металлических окисных полевых транзисторов с эффектом полупроводника.....	138
4.6.5. Оптические сенсорные системы	139
4.7. Методы статистического анализа, используемые в сенсорах вкуса и запаха	141
4.7.1. Графический анализ	141
4.7.2. Многомерный анализ	141
4.7.3. Воспроизводимость результатов измерений	142
4.7.4. Линейность/нелинейность датчиков	142
4.7.5. Использование искусственной нейронной сети	143
4.8. Биосенсоры для определения концентрации реагирующих веществ.....	143
4.8.1. Устройство микроструктурированного биосенсора	145
4.8.2. Амперометрические биосенсоры	146
4.8.3. Потенциометрические биосенсоры	147
4.8.4. Кондуктометрические биосенсоры	149
4.8.5. Циклическая вольтамперометрия	149
4.8.6. Хроноамперометрия и хронопотенциометрия	150
4.8.7. Электрохимическая импедансная спектроскопия	151
4.8.8. Биосенсоры на основе полевых транзисторов	154
Библиографический список к главе 4	156
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	158

ВВЕДЕНИЕ

Химический реактор – основной элемент аппаратного оформления любой технологической схемы. В нем протекают как химические, так и физические процессы (передача импульсов движения, тепла и массы), с помощью которых создаются оптимальные условия проведения процесса. Для осуществления физических этапов процесса реакторы имеют в своей структуре простые аппараты или элементы аппаратов (мешалки, теплообменники и т.д.). Таким образом, химические реакторы представляют собой комплексные аппараты, состоящие из ряда простых аппаратов или элементов аппаратов, большинство из которых используется для проведения физических этапов процесса, сопровождающих химическую реакцию.

Наиболее часто химические реакторы классифицируют по следующим критериям: непрерывность операции, тепловой режим, режим движения реакционной среды и фазовое состояние реагентов.

По непрерывности операции различают реакторы периодического, непрерывного и полупериодического (полунепрерывного) действия.

В реакторы периодического действия реагенты загружаются одновременно в начале операции. По прошествии определенного времени, необходимого для достижения заданной степени превращения, выгружается продукт реакции. Основные параметры химического процесса (состав, температура или давление) изменяются во времени.

Реакторы непрерывного действия имеют непрерывные подвод реагентов и удаление продукта реакции. Реактор, за исключением периодов пуска и остановки, работает в постоянном режиме. Для таких реакторов продолжительность реакции не может быть измерена непосредственно, так как обычно в реакционном пространстве изменяется не только состав, но и температура, число молей, объем и линейная скорость реагентов. В данном случае вместо продолжительности реакции пользуются величиной «время контакта» – отношением объема реакционной смеси в реакторе к объему расхода реагентов (питания).

Реакторы полупериодического действия характеризуются тем, что один из реагентов питания поступает в реактор непрерывно, а другой периодически. Возможны и другие варианты, например, реагенты подаются в реактор периодически, а продукт реакции удаляется непрерывно. Эти реакторы работают в переходном режиме, основные параметры процесса изменяются во времени.

В зависимости от теплового режима реакторы делятся на изотермические и адиабатные.

Изотермические реакторы имеют одну постоянную температуру во всех точках реакционного пространства; скорость реакции зависит только от состава. Поскольку реакции не всегда сопровождаются значительным

тепловым эффектом, изотермические условия не могут быть достигнуты только лишь выделением или поглощением тепла реакционной средой, т.е. необходим тепловой агент и поверхность теплообмена.

В адиабатических реакторах не происходит теплообмена с внешней средой. Конструкция этих реакторов проста, так как для осуществления адиабатического режима достаточно иметь хорошую тепловую изоляцию.

В некоторых случаях для получения высокой степени превращения или большей производительности реактора осуществляют теплообмен с изменением температур во времени или пространстве. Используемые при этом неадиабатические, неизотермические реакторы называются реакторами с программированным тепловым режимом.

В зависимости от режима движения реакционной среды выделяют реактор с полным вытеснением (реактор идеального вытеснения): в нем элемент объема движется, не смешиваясь с предыдущим или последующим элементами. Состав элемента объема будет изменяться последовательно по длине реактора вследствие химической реакции. Реактор не имеет ни одного конструктивного механического приспособления для перемешивания и характеризуется большими значениями соотношений между длиной и диаметром. В реакторе с полным перемешиванием (реакторе идеального смешения) элемент объема быстро перемешивается с содержимым реактора. Состав этого элемента резко изменяется от состава питания до состава смеси в реакторе, что легко достигается с помощью мешалки или другого конструктивного приспособления: барботера, инжектора и др.

Фазовое состояние реагентов: если при проведении химической реакции в реакторе находится одна фаза, то такой реактор называется гомогенным. Гомогенные реакторы заполняют реагентами, находящимися либо только в газообразном, либо только в жидком состоянии.

Если вещества в реакторе находятся в различных агрегатных состояниях, то такой реактор называется гетерогенным. Существует столько типов гетерогенных реакторов, сколько комбинаций можно составить из трех агрегатных состояний: газ, жидкость и твердое вещество. Этот классификационный критерий (фазовое состояние реагентов) не является достаточно точным, так как он не учитывает фазового состояния продукта реакции. Тем не менее критерий фазового состояния реагентов позволяет проводить систематизацию, широко используемую в области химических реакторов.

Существуют, кроме изложенных классификаций, еще и ряд других. Например, реакторы можно различать в зависимости от их конструктивных форм.

1. БАЗОВЫЕ МАТЕМАТИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ В ИДЕАЛЬНЫХ РЕАКТОРАХ

1.1. Модель и моделирование химических реакторов

Что такое модель в обычном понимании? *Модель* – это уменьшенная или увеличенная по определенным законам копия реального объекта (примеры – игрушечная модель самолета, манекен на краш-тесте). На более абстрактном уровне моделью может быть система представлений об объекте. Одна из таких моделей – это математическая модель, которая задается системой уравнений, неравенств, таблиц, графиков. Во многих случаях изучение реального объекта, его свойств и особенностей невозможно в силу этих свойств или особенностей. Например, прямое изучение внутренней структуры удаленной от Земли звезды на данный момент невозможно. Другими ограничениями на прямое изучение объекта могут быть его масштаб, а также затратность или неэтичность такого исследования. При всех описанных затруднениях прямого изучения по возможности прибегают к моделированию.

Моделирование – это метод изучения объекта, при котором исследования проводят на модели, а результаты исследования количественно распространяют на оригинал.

Модель всегда отражает объект упрощенно, однако она всегда должна явно, отчетливо передавать изучаемые качественные и количественные черты объекта. Только в этом случае изучение модели имеет смысл, иначе будут получены ложные данные об исследуемом явлении, веществе, и в этом случае будет надежнее изучать сам объект.

Если очень сложные модели могут затруднить процесс исследования и привести к неверным выводам, то излишнее упрощение может привести к потере существенных особенностей исследуемого объекта. Поэтому модель – это всегда компромисс «точности» и «упрощения»: модель должна быть достаточно полной и подробной, чтобы точно передавать качественные и количественные закономерности изучаемого явления, а не всего объекта в целом.

При моделировании сложной системы (например, установки химического синтеза) такую систему разбивают на подсистемы (например, реакторный узел, система разделения и т.д.), а подсистемы – на отдельные составляющие, для которых конструируют математические модели. С помощью этих моделей описывают поведение подсистем, а с помощью моделей подсистем – работу всей установки. Такой подход в моделировании называется «иерархический принцип». Он позволяет упростить анализ процесса в целом и в то же время в рамках

иерархического подхода учесть взаимосвязь между различными уровнями сложной системы.

Можно выделить уровни химического процесса в реакторе:

молекулярный,
уровень малого объема,
уровень рабочей зоны аппарата,
уровень аппарата.

На *молекулярном уровне* рассматривают взаимодействие молекул на расстояниях, сопоставимых с размерами этих молекул. Учитывают закономерности формальной химической кинетики, стехиометрию, химическое равновесие.

На *уровне малого объема* исследуется макроскопический объем реакционной смеси, например сфера или цилиндр с поперечным сечением в несколько квадратных миллиметров или квадратных сантиметров. Изучать могут также зерно катализатора, пузырек газа в барботажном слое, один элемент насадки в насадочной колонне и т.д. В случае гомогенных систем этот уровень может быть пропущен.

Уровень рабочей зоны аппарата – это статистическая совокупность изученных на *уровне малого объема* элементов, дополненная закономерностями тепло- и массопереноса. Например, описание отдельного зерна катализатора распространяют на весь слой катализатора, статистически объединяя описания отдельных зерен.

Уровень аппарата описывает конфигурацию, взаимные связь и расположение рабочих зон аппарата, например несколько слоев катализатора, разделенных теплообменниками в многослойном каталитическом реакторе. Получаемая таким образом модель достаточно сложна, и ее решение обычно ищется численными методами с привлечением пакетов математических программ.

При составлении математических моделей реакторов необходимо учитывать, что химический процесс в реакторе протекает во времени и в пространстве, поэтому для составления уравнений материального и теплового балансов выбирают элементарные объем ΔV и промежуток времени Δt .

Элементарный объем (ΔV) – это неподвижный относительно аппарата объем внутри реактора, в пределах которого изменения концентраций и температуры пренебрежимо малы, а сами концентрации и температуру можно считать постоянными. В общем случае ΔV бесконечно мал.

Элементарный промежуток времени (Δt) – это отрезок времени, в течение которого изменением концентраций веществ и температуры можно пренебречь. Δt бесконечно мал для нестационарного режима работы реактора и может быть любым для стационарного.

При составлении теплового баланса элементарного объема учитываются все входящие, образующиеся, поглощающиеся и выходящие из элементарного объема тепловые потоки. Их сумма отражает изменение теплосодержания в элементарном объеме за элементарный промежуток времени.

Уравнение материального баланса для элементарного объема может быть составлено как по реагенту, так и по продукту. Если вещество участвует в нескольких реакциях, то составляется несколько уравнений и учитывается общее поступление и расходование этого вещества в элементарном объеме в течение элементарного промежутка времени.

В общем случае уравнение материального баланса элементарного объема для химического реактора может быть описано уравнением

$$-u \cdot \text{grad } C_A + D \nabla^2 C_A - \omega_A = \frac{\partial C_A}{\partial \tau}, \quad (1.1)$$

где u – линейная скорость движения потока;

C_A – концентрация вещества A ;

D – коэффициент диффузии;

ω_A – скорость химической реакции, в которой расходуется или образуется вещество A ;

τ – время.

Уравнение (1.1) включает в себя следующие члены слева от знака равенства: конвективный перенос вещества ($-u \cdot \text{grad } C_A$), диффузионный перенос вещества ($D \nabla^2 C_A$) и скорость химической реакции (ω_A). Справа от знака равенства записано общее изменение содержания вещества A в элементарном объеме за элементарное время.

Уравнение (1.1) – это дифференциальное уравнение второго порядка в частных производных, решить которое трудно, поэтому в частных прикладных задачах по расчету и проектированию химических реакторов его упрощают. Именно эти упрощения – реакторы идеального смешения и идеального вытеснения – и будут рассмотрены ниже.

1.2. Классификация химических реакторов и режимов их работы

Можно выделить, несмотря на разнообразие промышленных химических процессов и множество различных по конструкции аппаратов, общие признаки классификации реакторов для составления их математического описания и выбора метода расчета.

Химические реакторы и режимы их работы классифицируются по параметрам:

1) режиму движения реакционной среды (гидродинамической обстановке в реакторе);

- 2) условиям теплообмена в реакторе;
- 3) способу организации теплообмена;
- 4) фазовому составу реакционной смеси;
- 5) способу организации процесса;
- 6) характеру изменения параметров процесса во времени;
- 7) конструктивным характеристикам.

По *гидродинамической обстановке* реакторы делят на реакторы смешения и вытеснения. *Реакторы смешения* – это емкостные аппараты, в которых перемешивание организовано механической мешалкой или циркуляционным насосом. *Реакторы вытеснения* – это трубчатые аппараты. В трубчатых реакторах перемешивание локально и вызывается неравномерностью распределения скорости потока, флуктуациями скорости, а также завихрениями потока.

По условиям теплообмена реакторы подразделяют на *адиабатические*, *изотермические* и реакторы с *промежуточным теплообменом*. В *адиабатическом* реакторе вся теплота, которая выделяется (или поглощается) в ходе реакции, расходуется на нагрев (или охлаждение) реакционной массы. Такие реакторы не имеют теплообмена с окружающей средой. Если постоянство температуры в любой точке реактора поддерживается за счет теплообмена с окружающей средой, то такой реактор называется *изотермическим*. Возможен также вариант, промежуточный между адиабатическим и изотермическим реактором, – реактор с *промежуточным* теплообменом. В этом режиме работы реактора тепловой эффект химической реакции частично компенсируется теплообменом с окружающей средой, а частично вызывает изменение температуры реакционной массы.

В зависимости от *способа организации теплообмена* реакторы бывают с внешним, внутренним и комбинированным теплообменом. Если необходимая температура в реакторе поддерживается без внешних источников энергии, то такие реакторы называют автотермическими.

По *фазовому составу реакционной смеси* реакторы подразделяют на аппараты для проведения гомогенных и гетерогенных реакций. В свою очередь, реакторы для гомогенных процессов делят на реакторы для газофазных и жидкофазных процессов, а реакторы для гетерогенных процессов – на газожидкостные реакторы, реакторы для процессов в системах «газ – твердое вещество», «жидкость – твердое вещество» и т.д.

По *способу организации процесса* различают периодические, непрерывнодействующие и полунепрерывные, или полупериодические, реакторы. *Периодический реактор* работает в цикле: все реагенты вводят в аппарат, аппарат выводят на заданный технологический режим, ведется реакция, по окончании реакции смесь продуктов покидает реактор. В *реакторе непрерывного действия* (проточном) подача реагирующих веществ и вывод продуктов происходят одновременно с противоположных

концов реактора, а вся реакционная масса непрерывно движется от входа в реактор к его выходу. В *реакторе полунепрерывного* (полупериодического) действия поступление и отвод компонентов осуществляются несинхронно: одни реагенты поступают в него непрерывно, другие – порциями, другой вариант – реагенты поступают порциями, а продукты отводятся непрерывно, и т.д.

В зависимости от *характера изменения параметров процесса во времени* реакторы могут работать в стационарном и нестационарном режимах. Режим работы реактора называют *стационарным*, если протекание химической реакции в произвольно выбранной точке внутри реактора характеризуется одинаковыми параметрами процесса в любой момент времени (характерен для процессов в проточных реакторах с установившимся режимом работы). Если в произвольно выбранной точке с течением времени происходит изменение параметров химического процесса, то режим работы реактора называют *нестационарным* (более общим). Нестационарные режимы работы характерны для всех периодических процессов и для непрерывно действующих реакторов с неустановившимся режимом работы.

По конструктивным характеристикам выделяют емкостные реакторы, колонные реакторы, реакторы-теплообменники, реакторы типа реакционной печи и т.д.

Выбор конкретного реактора для процесса основывается на совокупности требований:

- 1) максимальной производительности и интенсивности работы;
- 2) высокого выхода продукта и наибольшей селективности процесса;
- 3) минимальных энергетических затрат на перемешивание реакционной массы, транспортировку реакционной массы через реактор, наилучшего использования теплоты экзотермической реакции или наилучшего использования теплоты, подводимой в реактор для нагрева реакционной массы до оптимальных температур;
- 4) легкой управляемости и безопасности работы;
- 5) низкой стоимости изготовления и ремонта реактора;
- 6) устойчивости работы реактора при значительных изменениях параметров режима работы (P , T , C и т.д.).

1.3. Химические реакторы с идеальной структурой потока в изотермическом режиме

1.3.1. Реактор идеального смешения

В модели реактора идеального смешения делается допущение об идеальном перемешивании реакционной среды. Это значит, что в данный момент времени в любой точке реакционной массы внутри реактора

устанавливаются идентичные температуры, одинаковые концентрации одних и тех же веществ и, как следствие, равные скорости реакции, одинаковые степени превращения одного и того же вещества и т.д. Второе допущение в модели реактора идеального смешения: переход от одной концентрации к другой не имеет протяженности во времени. Это допущение возникает как необходимое для реактора идеального смешения, работающего в проточном режиме, и станет понятно далее.

Приближение к режиму идеального смешения осуществляется интенсивным перемешиванием реакционной массы в реакторе мешалкой или циркуляционным насосом (рис. 1.1).

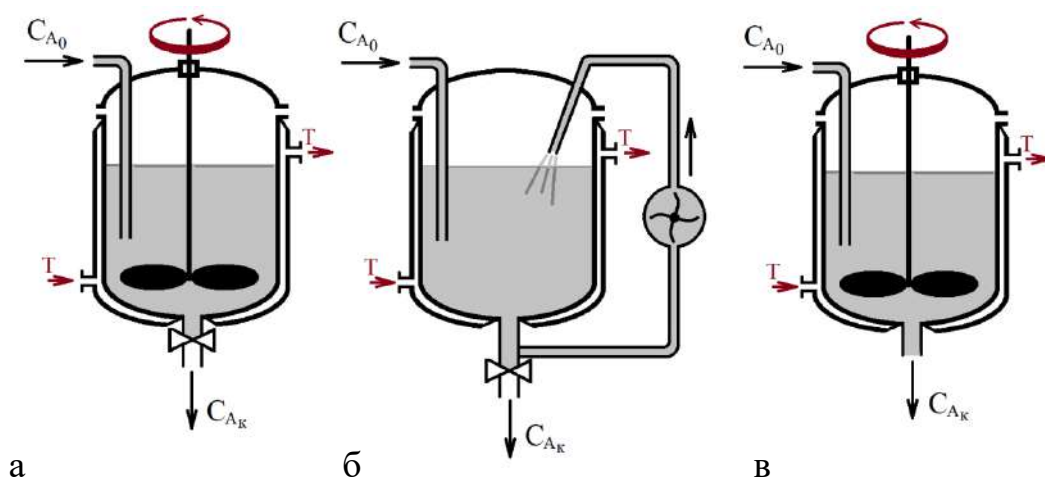


Рис. 1.1. Периодический реактор идеального смешения:
а – с механической мешалкой; б – с циркуляционным насосом;
в – проточный; C_{A0} – исходная концентрация реагента А;
 C_{AK} – конечная концентрация реагента А; Т – теплоноситель

Рассмотрим два типичных случая: периодический реактор идеального смешения (см. рис. 1.1а) и проточный реактор идеального смешения, работающий в стационарном режиме (см. рис. 1.1в).

1.3.1.1. Периодический реактор идеального смешения

Все компоненты в периодический реактор загружаются перед началом процесса, а все продукты покидают реактор после его завершения. В ходе процесса никакое вещество не попадает в реактор и не покидает его, поэтому общая масса реакционной смеси в ходе процесса остается постоянной.

В силу допущения об идеальности перемешивания в изотермическом реакторе идеального смешения состав реакционной массы по всему объему постоянен (рис. 1.2) и зависит только от скорости и селективности протекающих процессов, т.е. от времени пребывания реагентов в реакторе. Переноса вещества через такой реактор нет, поэтому средняя линейная

скорость потока от начала и до завершения реакции равна нулю. Следовательно, конвективный перенос в периодическом реакторе идеального смешения отсутствует, а отсутствие градиента концентрации вещества приводит к отсутствию диффузии, поэтому из общего уравнения материального баланса элементарного объема для химического реактора (см. формулу (1.1)) исключаются операторы конвективного и диффузионного переноса и уравнение принимает вид

$$-\omega_A = \frac{\partial C_A}{\partial \tau}. \quad (1.2)$$

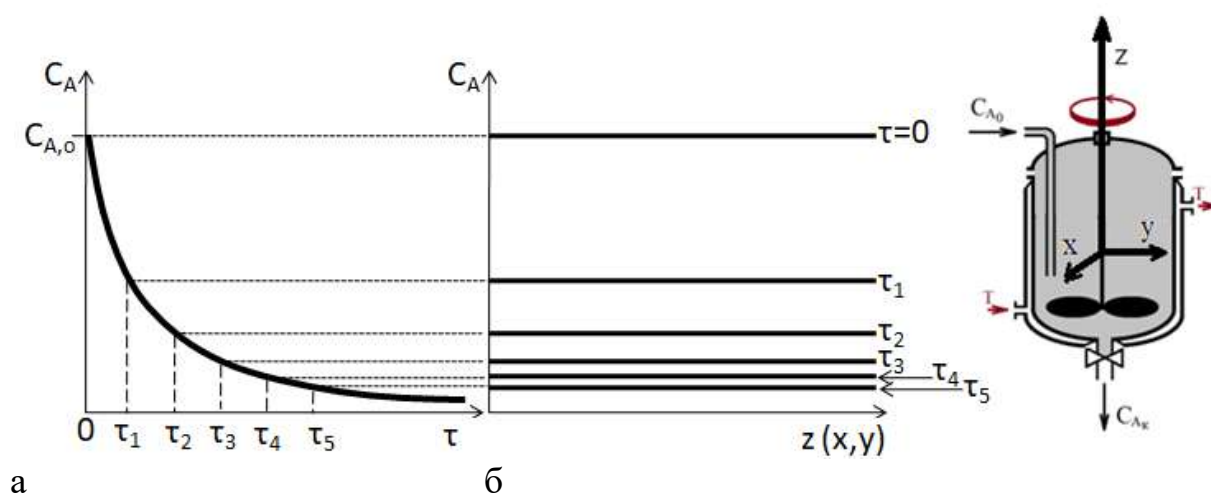


Рис. 1.2. Изменение концентрации исходного реагента в периодическом реакторе идеального смешения:
а – от времени; б – по объему реактора

Уравнение (1.2) – это уравнение материального баланса для периодического реактора идеального смешения. Поскольку это уравнение совпадает с уравнением скорости химического превращения, то гидродинамическая обстановка в периодическом реакторе идеального смешения не накладывает ограничений на химическую кинетику.

Для проведения расчетов в уравнении (1.2) ω_A заменяют кинетическим уравнением конкретной реакции и интегрируют, что позволяет рассчитать «чистое» время реакционного цикла:

$$\tau = - \int_{C_{A,0}}^{C_{A,k}} \frac{dC_A}{\omega_A(C)}, \quad (1.3)$$

где $C_{A,0}$ – исходная концентрация вещества A ;
 $C_{A,k}$ – конечная концентрация вещества A ;
 $\omega_A(C)$ – кинетическое уравнение реакции.

Если вещество A – исходный реагент, то чистое время реакции можно рассчитать через степень превращения реагента A :

$$\tau = C_{A,0} \int_0^{x_{A,k}} \frac{dx_A}{\omega_A(x)}, \quad (1.4)$$

где $x_{A,k}$ – конечная степень превращения реагента A ;

$\omega_A(x)$ – кинетическое уравнение реакции как функция степени превращения реагента A .

Чистое время реакции для периодического реактора идеального смешения совпадает с временем пребывания реагентов в реакторе и отвечает времени протекания этой химической реакции от начальной до конечной концентрации или от начальной до конечной степени превращения. *Полное время* одного операционного цикла складывается из *чистого времени* и *вспомогательного*. *Вспомогательное время* – это время на загрузку реагентов в реактор, выведение реактора на заданный технологический режим, а по завершении реакции – на охлаждение, разгрузку реактора и его очистку, т.е. время на все вспомогательные операции, не включающее в себя «чистое» время.

Наличие вспомогательного времени, т.е. времени, когда в реакторе не протекает химическая реакция, снижает производительность реактора и является недостатком всех периодических процессов. К другим недостаткам периодических процессов относятся большие затраты ручного труда и сложность решения задач автоматизации из-за меняющихся условий процесса.

Достоинством периодических процессов является возможность приспособить их к широкому диапазону условий реакций и типов синтеза, что удобно в малотоннажных синтезах при необходимости производить на одной установке различные химические продукты.

Обычно использование периодического реактора оправдано при относительно невысокой производственной мощности для получения дорогостоящих продуктов.

1.3.1.2. Проточный реактор идеального смешения

В отличие от периодического реактора смешения, который имеет операционный цикл работы, проточный реактор идеального смешения работает непрерывно. При этом в реактор постоянно поступают исходные вещества, а из реактора непрерывно отводятся продукты (см. рис. 1.1в). Такой реактор может работать как в нестационарном, так и в стационарном режимах. Режим работы будет нестационарным во время пуска реактора, вывода его на технологический режим и остановки реактора. С момента

выхода реактора на технологический режим при установившихся температуре, входящих и отводящихся потоках режим работы реактора будет стационарным.

Уравнение материального баланса элементарного объема для проточного реактора идеального смешения с установившимся режимом работы (в стационарном режиме работы) можно получить из общего уравнения (1.1). Для этого необходимо воспользоваться допущениями модели реактора идеального смешения, а именно:

1) состав реакционной массы по всему объему постоянен и зависит только от скорости и селективности протекающих процессов, т.е. от времени пребывания реагентов в реакторе;

2) переход от одной концентрации к другой не имеет протяженности во времени.

Если первое допущение понятно, то второе требует пояснения (рис. 1.3): в проточном реакторе идеального смешения в каждый момент времени концентрации участников реакции в выходном потоке (точка А на рис. 1.3) строго равны концентрациям этих же веществ в объеме реакционной массы внутри реактора (произвольные точки В и В). Это требование вытекает из первого допущения модели и гипотетически может реализоваться, если концентрация поступающего в реактор вещества будет мгновенно уменьшена до концентрации этого же вещества в объеме реактора, которая равна концентрации вещества в выходном потоке.

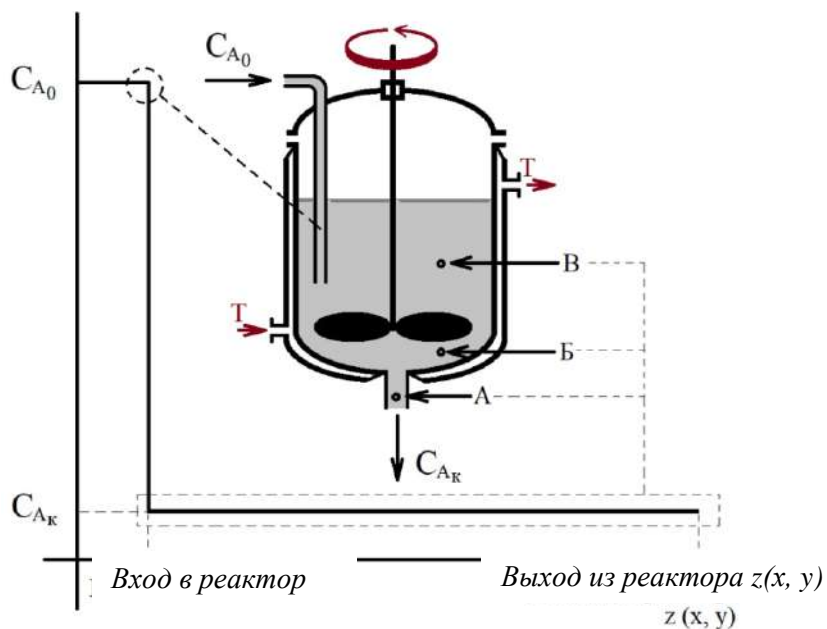


Рис. 1.3. Проточный реактор идеального смешения и изменение концентрации субстрата

В силу первого допущения из уравнения (1.1) можно исключить оператор диффузионного переноса. В стационарном режиме работы при

отсутствии накопления вещества в реакторе также исключается производная $\frac{\partial C}{\partial \tau}$. Таким образом, уравнение (1.1) упрощается до

$$-u \cdot \text{grad} C_A - \omega_A = 0. \quad (1.5)$$

В соответствии с допущениями рассматриваемой модели в реакторе происходит скачкообразное изменение концентрации реагента от начальной концентрации до конечной, поэтому оператор конвективного переноса можно представить в конечно-разностной форме:

$$-u \text{ grad } C_A \approx -\frac{\Delta C_A}{\Delta z} = -\frac{\vartheta \Delta C_A}{F \Delta z} = -\frac{\vartheta}{F} \Delta C_A, \quad (1.6)$$

где ΔC_A – изменение концентрации от концентрации на входе до концентрации на выходе;

Δz – изменение координаты при прохождении потока через реактор со средней линейной скоростью \bar{u} ;

\bar{u} – средняя линейная скорость потока;

ϑ – объемный расход через реактор;

F – площадь поперечного сечения реактора.

Комбинация уравнений (1.5) и (1.6) позволяет получить уравнение материального баланса элементарного объема для проточного реактора идеального смешения:

$$\frac{\vartheta}{V} (C_{A,0} - C_{A,\kappa}) - \omega = 0 \quad (1.7)$$

или тождественное ему:

$$\vartheta (C_{A,0} - C_{A,\kappa}) - \omega V = 0. \quad (1.8)$$

Среднее время, в течение которого обновляется содержимое проточного реактора (или среднее время пребывания реагентов в проточном реакторе), можно рассчитать по уравнению

$$\bar{\tau} = \frac{V}{\vartheta} = \frac{C_{A,0} x_{A,\kappa}}{\omega} = \frac{C_{A,0} - C_{A,\kappa}}{\omega}. \quad (1.9)$$

Поскольку в стационарном режиме работы проточного реактора идеального смешения концентрации реагентов постоянны и равны концентрациям на выходе из реактора, т.е. конечным концентрациям, то скорость реакции в этом реакторе – постоянная величина, которая может быть подставлена в любое из балансовых уравнений (1.5)–(1.9).

Проточные реакторы с установившимся режимом и, в частности, проточные реакторы смешения используют, когда необходимо получить большое количество продукта одинакового качества. Такие реакторы не требуют прерывания на загрузку и разгрузку (как периодические), а время их работы не ограничено протекающим в них процессом.

1.3.2. Реактор идеального вытеснения

Реактор идеального вытеснения – это длинный гладкий канал, в который реакционная смесь непрерывно подается с одного конца и непрерывно отводится с другого (рис. 1.4). При этом всю реакционную массу, движущуюся в канале диаметром D , можно разделить перпендикулярными направлению движения потока плоскостями на равные бесконечно малые объемы, каждый из которых, перемещаясь вдоль канала, не смешивается с идущим впереди и идущим позади элементом потока, т.е. каждый элемент потока движется как изолированный твердый поршень.

Режим идеального вытеснения возможен при выполнении ряда допущений:

- 1) движущийся поток имеет плоский профиль линейных скоростей;
- 2) отсутствует перемешивание в направлении оси потока;
- 3) в каждом отдельно взятом сечении, перпендикулярном оси потока, все параметры процесса (концентрации, температуры и т.д.) выровнены.

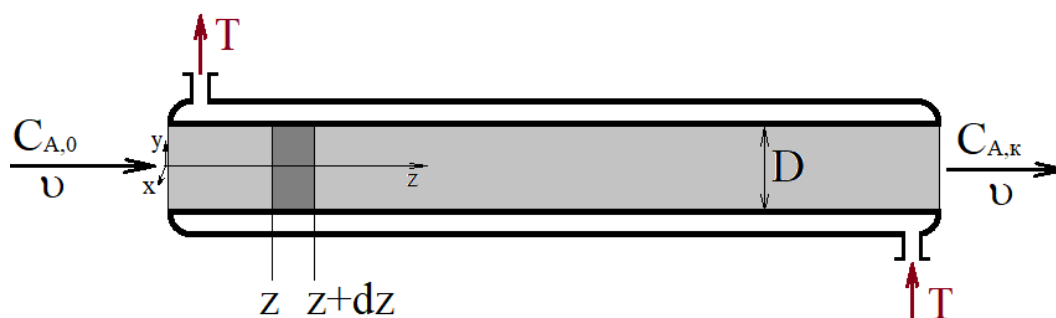


Рис. 1.4. Схема реактора идеального вытеснения

На практике известно, что движущийся даже в очень гладком канале поток возле стенок канала замедляется с образованием пограничного слоя, что приводит к возникновению градиента скоростей (рис. 1.5).

Так, в ламинарном режиме средняя скорость всего потока в цилиндрическом канале не превышает половины от скорости потока в центре этого канала. В развитом турбулентном режиме средняя скорость потока составляет 80–90 % скорости движения потока в центре канала, а режим идеального вытеснения предполагает, что потоки у стенок канала и в его центре движутся с одинаковыми скоростями, т.е. средняя скорость потока равна его максимальной скорости. Таким образом, в реальности

режим идеального вытеснения недостижим, но приблизиться к нему можно в развитом турбулентном режиме движения реакционного потока. Однако для такого потока характерны нерегулярные хаотичные пульсации, в результате которых одни частицы опережают основной поток, а другие отстают от него вследствие неравных скоростей движения, что приводит к частичному перемешиванию элементов потока в осевом направлении. Скорость такого перемещения частиц относительно самого потока в развитом турбулентном режиме невелика, поэтому ею можно пренебречь. Однако турбулентный режим течения способствует локальному перемешиванию реакционной массы в радиальном направлении, что необходимо для протекания химической реакции.

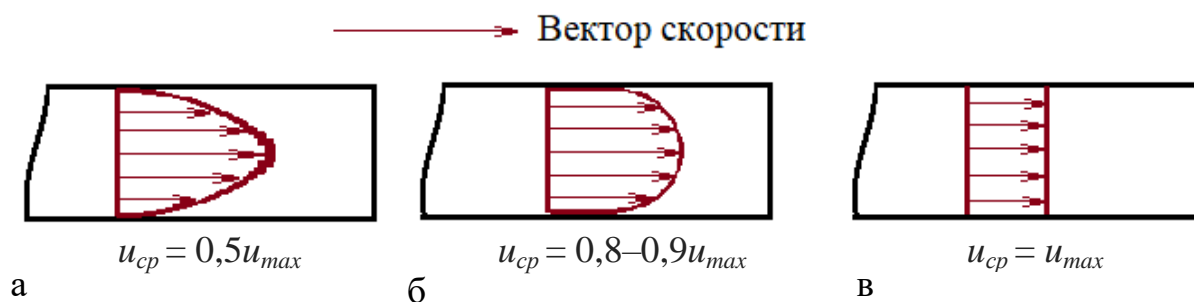


Рис. 1.5. Профили линейных скоростей потока, движущегося в канале в режимах течения: а – ламинарный; б – турбулентный; в – идеальный поршневой

Режим течения среды в канале можно охарактеризовать числом Рейнольдса (Re) – безразмерной величиной, характеризующей отношение нелинейного и диссипативного членов в уравнении Навье – Стокса, которое также является критерием подобия течения вязкой жидкости. В физическом смысле число Рейнольдса – это мера отношения сил инерции, действующих в потоке, к силам вязкости:

$$Re = \frac{\rho v D_z}{\eta} = \frac{v D_z}{\nu} = \frac{Q D_z}{\nu A}, \quad (1.10)$$

где ρ – плотность среды, кг/м³;
 v – характеристическая скорость потока, м/с;
 D_z – гидравлический диаметр, м;
 η – динамическая вязкость среды, Па·с;
 ν – кинематическая вязкость среды, м²/с;
 Q – объемный расход потока, м³/с;
 A – площадь сечения канала (трубы), м².

Для каждого вида течения в заданном типе канала существует критическое число Рейнольдса ($Re_{кр}$), которое определяет переход от

ламинарного течения к турбулентному. При $Re < Re_{кр}$ течение происходит в ламинарном режиме. В областях Re , несколько превышающих $Re_{кр}$, наблюдается неустойчивая турбулентность, а при $Re \gg Re_{кр}$ – турбулентный режим течения. Так, например, для стационарного изотермического потока жидкости в прямой круглой трубе с очень гладкими стенками $Re_{кр}$ характеризуется значениями 2100–2300.

На практике реализовать развитый турбулентный режим течения можно в движущемся быстро потоке в трубе, длина которой значительно превышает ее диаметр. При этом достигается интенсивное перемешивание реакционной массы в радиальном направлении, а перемешивание в осевом направлении пренебрежимо мало.

На основе сделанных допущений можно упростить уравнение материального баланса для элементарного объема (см. уравнение (1.1)): в качестве элементарного можно рассматривать бесконечно малый объем, заключенный между плоскостями z и $z + dz$, как это показано на рис. 1.4. Поскольку в развитом турбулентном режиме происходит эффективное перемешивание реакционной массы в радиальном направлении (направлении x и y на рис. 1.4), то градиент концентраций веществ наблюдается только вдоль оси z реактора, к тому же в соответствии со вторым и третьим допущениями модели реактора идеального вытеснения диффузионный перенос отсутствует. Таким образом, для нестационарного режима работы уравнение (1.1) упрощается до

$$-u_z \frac{\partial C_A}{\partial z} - \omega = \frac{\partial C_A}{\partial \tau}. \quad (1.11)$$

Из уравнения (1.11) следует, что в нестационарном режиме работы реактора идеального вытеснения концентрация вещества является функцией координаты и времени. В стационарном режиме работы по определению концентрация перестает быть функцией времени и уравнение (1.11) упрощается:

$$-u_z \frac{\partial C_A}{\partial z} - \omega = 0, \quad (1.12)$$

а поскольку в трубе постоянного диаметра скорость потока постоянна, то

$$\frac{dC_A}{d\bar{\tau}} - \omega = 0; \quad (1.13)$$

$$\bar{\tau} = \frac{V}{\vartheta} = \frac{Fz}{\vartheta}. \quad (1.14)$$

Интегрирование уравнения (1.13) дает возможность нахождения среднего времени пребывания реагентов в реакторе идеального вытеснения:

$$\bar{\tau} = - \int_{C_{A,0}}^{C_{A,k}} \frac{dC_A}{d\omega_A(C)}; \quad (1.15)$$

$$\bar{\tau} = - \int_0^{x_{A,k}} \frac{dx_A}{d\omega_A(x)}. \quad (1.16)$$

Уравнения (1.15) и (1.16) совпадают с уравнениями (1.3) и (1.4) для периодического реактора идеального смешения, что имеет смысл, если представить, что выделенный между плоскостями z и $z + dz$ объем на рис. 1.4 движется вместе с потоком в поршневом режиме (не перемешиваясь с ним в соответствии с допущениями модели). В этом случае такой объем может быть представлен как периодический микрореактор идеального смешения, время проведения реакции в котором равно среднему времени пребывания реагентов в реакторе идеального вытеснения.

1.3.3. Сравнение эффективности проточных реакторов идеального смешения и идеального вытеснения

В реакторе идеального вытеснения в выделенном объеме, движущемся вместе с реакционным потоком, концентрация реагента постепенно снижается от начальной (на входе в реактор) до конечной (на его выходе). Поэтому в соответствии с законом действующих масс скорость реакции в таком объеме в начале реактора выше, чем в конце. Эта ситуация коренным образом отличается от той, что наблюдается в проточном реакторе идеального смешения, где концентрация реагента в любой точке внутри реакционной массы в реакторе равна концентрации этого же реагента в выходном потоке, т.е. конечной концентрации. Поэтому скорость химической реакции в таком реакторе постоянна по всему его объему и зависит только от значения конечной концентрации (рис. 1.6).

Из описанного выше следует, что скорость химической реакции в реакторе идеального вытеснения выше, чем в проточном реакторе идеального смешения, и, как следствие, интенсивность реактора идеального вытеснения выше. Поэтому для одной и той же химической реакции, протекающей в одинаковых физических условиях, для достижения одной и той же степени превращения субстрата для проточного реактора идеального смешения необходимо большее среднее время пребывания реагентов в реакторе, чем для реактора идеального вытеснения.

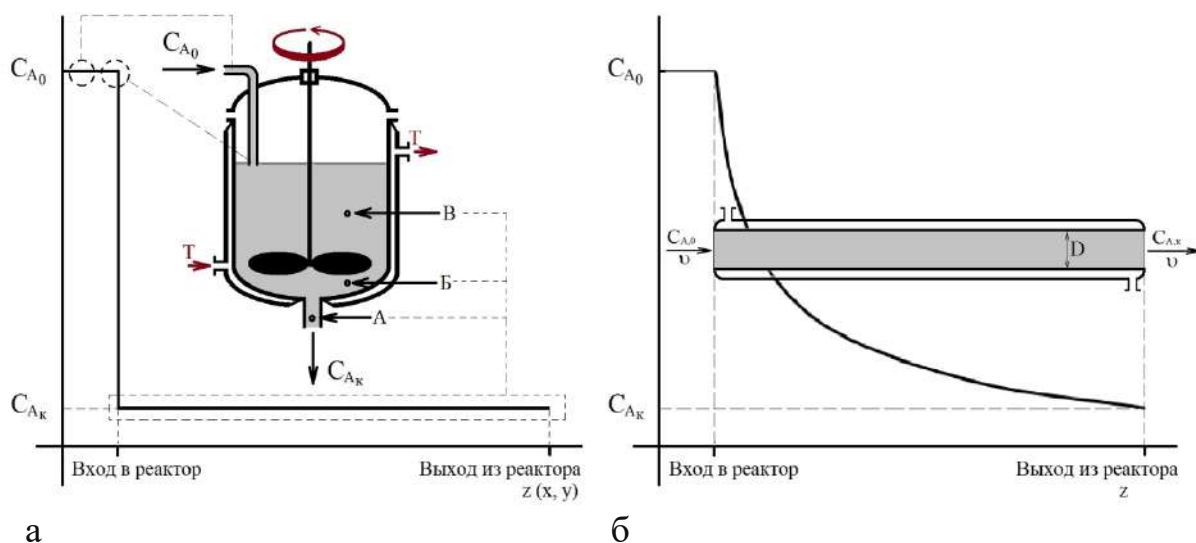


Рис. 1.6. Сравнение изменения концентрации субстрата вдоль оси z реактора для проточных реакторов: а – идеального смешения; б – идеального вытеснения

Исходя из уравнения (1.9) и задавая начальную концентрацию субстратов на входе в реактор и их конечную концентрацию на выходе из реактора, для проточного реактора идеального смешения можно определить среднее время пребывания реагентов в реакторе как

$$\bar{\tau}_{смеш} = (C_{A,0} - C_{A,K}) \cdot \frac{1}{\omega(C_{A,K})}, \quad (1.17)$$

где $C_{A,0}$ – концентрация реагента A в потоке, поступающем в реактор;
 $C_{A,K}$ – концентрация реагента A в потоке, покидающем реактор;
 $\omega(C_{A,K})$ – скорость химической реакции (уравнение действующих масс) при концентрации реагента, равной $C_{A,K}$.

Из уравнения (1.15) среднее время пребывания в реакторе идеального вытеснения

$$\bar{\tau}_{выт} = - \int_{C_{A,0}}^{C_{A,K}} \frac{dC_A}{d\omega_A(C_A)}, \quad (1.18)$$

где $C_{A,0}$ – концентрация реагента A в потоке, поступающем в реактор;
 $C_{A,K}$ – концентрация реагента A в потоке, покидающем реактор;
 $\omega(C_A)$ – скорость химической реакции (уравнение действующих масс), зависящая от текущей концентрации реагента A .

Формулы (1.17) и (1.18) можно представить в виде геометрических фигур, площадь которых равна среднему времени пребывания реагентов в реакторе (рис. 1.7).

Как следует из рис. 1.7, среднее время пребывания реагентов в реакторе для проточного реактора идеального смешения выше.

Учитывая формулу (1.14), можно заключить, что для достижения равной степени превращения как в проточном реакторе идеального смешения, так и в реакторе идеального вытеснения при равном объемном расходе реагентов необходимо, чтобы реактор идеального вытеснения имел меньший объем.

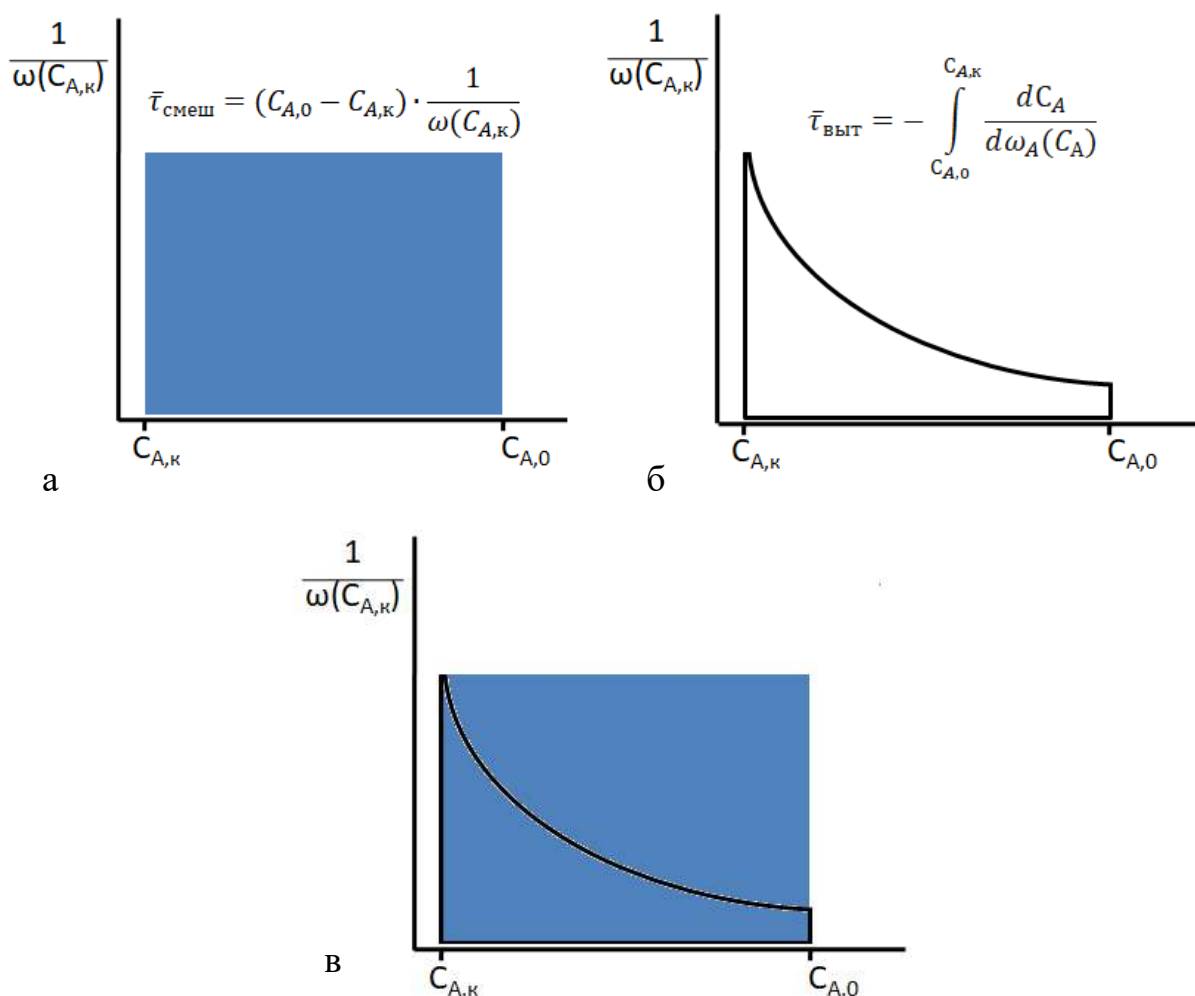
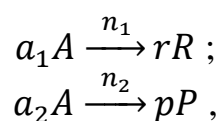


Рис. 1.7. Сравнение среднего времени пребывания реагентов в проточном реакторе, необходимого для достижения одинаковой степени превращения при равной заданной $C_{A,0}$: а – проточный реактор идеального смешения; б – реактор идеального вытеснения; в – наложение фигур

В случае если основная реакция осложнена побочной, требуется учет селективности процесса. Для сравнения протекающих в реакторах процессов условимся, что достигаемые степени превращения в проточном

реакторе идеального смешения и реакторе идеального вытеснения равны, т.е. среднее время пребывания реагентов в проточном реакторе идеального смешения заведомо больше. Тогда для необратимых параллельных реакций



где n_1 и n_2 – порядки первой и второй реакций соответственно;

a_1, a_2, r, p – стехиометрические коэффициенты при веществах A, R, P (целевым продуктом будем считать R , а побочным – P).

Учитывая, что выход продукта – это отношение полученного его количества к теоретически возможному в том случае, если весь субстрат будет вовлечен в образование этого продукта, то выход целевого продукта R можно рассчитать как

$$\Phi_R = \frac{C_R}{C_{R,max}} = \frac{C_R}{\frac{r}{a_1} C_{A,0}} , \quad (1.19)$$

где C_R – фактическая концентрация целевого продукта;

$C_{R,max}$ – теоретически достижимая максимальная концентрация целевого продукта при условии отсутствия побочной реакции;

$C_{A,0}$ – концентрация реагента A в потоке, поступающем в реактор;

a_1, r – стехиометрические коэффициенты при веществах A и R .

Сравним скорости расходования субстрата на целевую и побочные реакции и рассчитаем дифференциальную селективность процесса. Скорость расходования реагента A на целевую реакцию равна скорости накопления продукта R , поэтому

$$\omega(C_{A1}) = \frac{dC_{A1}}{d\tau} = \frac{a_1}{r} \cdot \frac{dC_R}{d\tau} , \quad (1.20)$$

где dC_{A1} – изменение концентрации реагента A за счет его участия в реакции, приводящей к накоплению целевого продукта R .

Скорость расходования реагента A на обе реакции:

$$\omega(C_A) = \frac{dC_A}{d\tau} . \quad (1.21)$$

Тогда дифференциальная селективность процесса

$$\varphi' = \frac{\omega(C_{A1})}{\omega(C_A)} = \frac{\frac{a_1}{r} \cdot \frac{dC_R}{d\tau}}{\frac{dC_A}{d\tau}} = \frac{a_1 \cdot dC_R}{r \cdot dC_A}. \quad (1.22)$$

Интегрируя уравнение (1.22), можно получить зависимость выхода целевого продукта от дифференциальной селективности:

$$C_R = -\frac{r}{a_1} \int_{C_{A,0}}^{C_{A,\kappa}} \varphi' dC_A \quad (1.23)$$

Подставляя уравнение (1.23) в уравнение (1.19), определим

$$\Phi_R = -\frac{1}{C_{A,0}} \int_{C_{A,0}}^{C_{A,\kappa}} \varphi' dC_A. \quad (1.24)$$

Очевидно, что если C_A постоянна по всему объему реактора и во времени, что характерно для проточного реактора идеального вытеснения, работающего в стационарном режиме, то $\omega(C_{A1})$ и $\omega(C_A)$ – постоянные величины, а значит, величина дифференциальной селективности будет постоянной на протяжении всего времени протекания процесса и формулу (1.19) можно записать как

$$\Phi_{R,смеш} = \frac{C_R}{C_{R,max}} = \frac{C_R}{\frac{r}{a_1} C_{A,0}} = \frac{C_{A,0} - C_{A,\kappa}}{C_{A,0}} \varphi'(C_{A,\kappa}). \quad (1.25)$$

В случае реактора идеального вытеснения, работающего в стационарном режиме, концентрация реагента A уменьшается вдоль оси реактора от входа в реактор к его выходу, поэтому значения $\omega(C_{A1})$ и $\omega(C_A)$ непостоянны и дифференциальная селективность изменяется на всем протяжении движения смеси от начала реактора к его концу.

Анализ уравнений (1.24) и (1.25) позволяет заключить, что при равной степени превращения исходного вещества:

1) если порядок целевой реакции больше порядка побочной реакции ($n_1 > n_2$), то выход целевого продукта выше в реакторе идеального вытеснения;

2) если порядок целевой реакции меньше порядка побочной реакции ($n_1 < n_2$), то выход целевого продукта выше в реакторе идеального смешения;

3) если порядок целевой реакции равен порядку побочной реакции ($n_1 = n_2$), то выход целевого продукта не зависит от типа реактора.

1.3.4. Каскад реакторов идеального смешения

Как было показано в пункте 1.3.3, скорость химической реакции в проточном реакторе идеального смешения, работающем в стационарном режиме, выше скорости того же процесса в реакторе идеального вытеснения. Очевидно, если уменьшить среднее время пребывания реагентов в проточном реакторе идеального смешения, то в соответствии с уравнением (1.9) будет достигнута меньшая степень превращения реагента, а значит, во время процесса в реакторе будут поддерживаться более высокая концентрация реагента и большая скорость химической реакции. Эта идея легла в основу каскада реакторов идеального смешения. Каскад реакторов идеального смешения (рис. 1.8) представляет собой несколько последовательно соединенных реакторов идеального смешения, работающих в проточном режиме; каждый из них называется секцией. Реакционная смесь последовательно проходит все секции каскада.

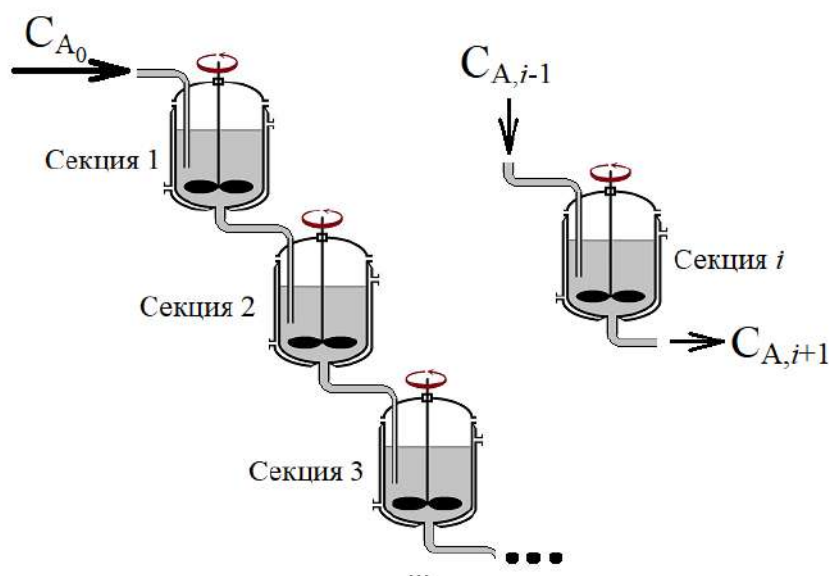


Рис. 1.8. Каскад реакторов идеального смешения

Для каскада реакторов идеального смешения накладываются допущения об идеальности:

- 1) в каждой секции каскада выполняются условия реактора идеального смешения (рис. 1.9);
- 2) отсутствует обратное влияние секций каскада друг на друга.

Математическая модель по реагенту для работающего в изотермическом режиме каскада реакторов идеального смешения – это система уравнений, число которых равно числу секций каскада. Если секции работают в стационарном режиме, то для каждой секции уравнение имеет вид

$$vC_{A,i-1} - vC_{A,i} - \omega(C_{A,i})V_i = 0. \quad (1.26)$$

Среднее время пребывания реагентов в этой секции

$$\bar{\tau} = \frac{V_i}{v} = \frac{C_{A,i-1} - C_{A,i}}{\omega(C_{A,i})}, \quad (1.27)$$

где $\omega(C_{A,i})$ – скорость реакции при концентрации реагента, равной концентрации реагента на выходе из секции i .

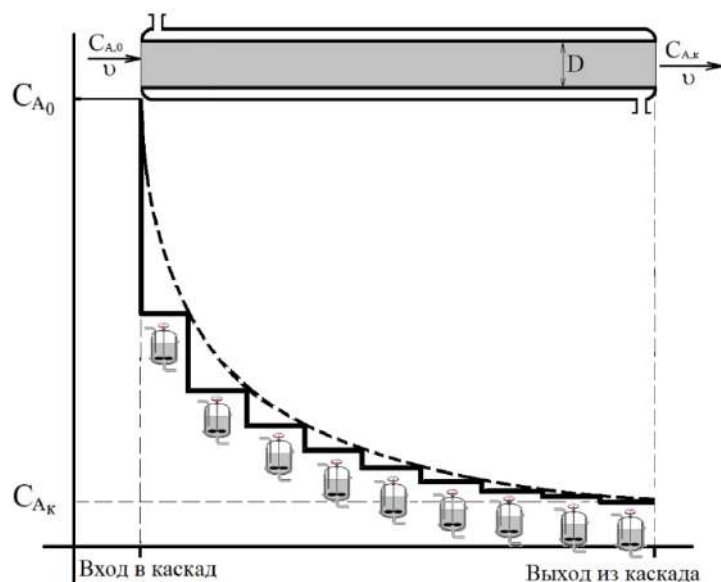


Рис. 1.9. Сравнение изменений концентрации реагента при прохождении через реактор идеального вытеснения (пунктирная кривая) и через каскад реакторов идеального смешения (сплошная линия)

Расчет каскада реакторов идеального смешения обычно сводится к двум типам задач:

- определению числа секций заданного объема, необходимых для достижения заданной степени превращения реагента;

- состава реакционной смеси на выходе из i -й секции каскада.

Расчет каскада – это последовательное решение уравнений материального баланса (см. формулу (1.26)) для каждой секции каскада с целью нахождения концентрации реагента или продукта на выходе из этой секции. Концентрация на выходе из первой секции каскада будет входной концентрацией во вторую ступень каскада, выходящая концентрация из второй ступени каскада будет входящей в третью ступень и т.д. Расчет каскада упрощается, если секции имеют одинаковый объем.

Если аналитический расчет затруднен, то можно прибегнуть к графическому расчету каскада. В этом случае необходимо иметь экспериментальные данные о зависимости скорости реакции от концентрации реагента, задать начальную концентрацию реагента, объем секции каскада и объемную скорость, что позволит рассчитать $\bar{\tau}$ по

формуле (1.9). Если объемы всех секций одинаковы, то все $\bar{\tau}$ равны между собой. Расчет проводят в соответствии с рис. 1.10.

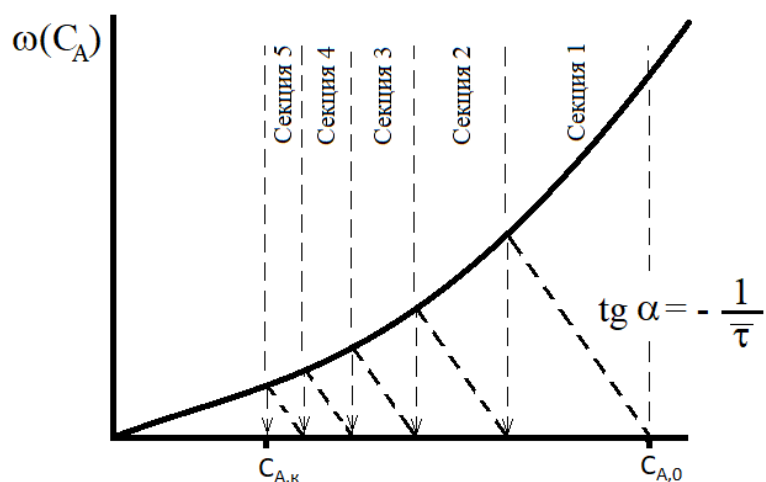
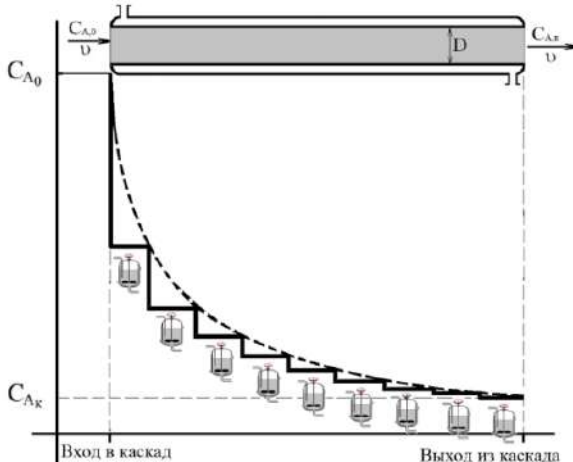
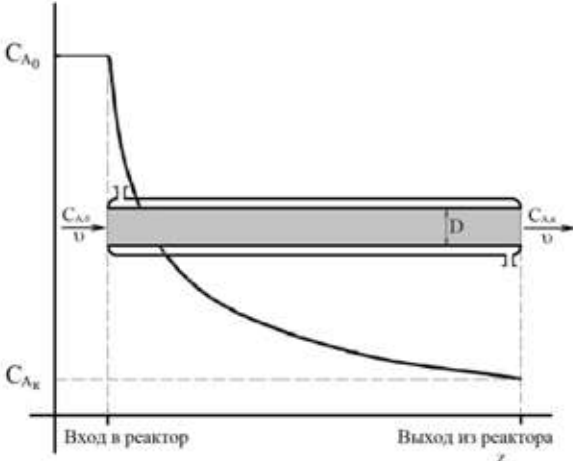


Рис. 1.10. Пример расчета каскада реакторов идеального смешения

В таблице представлена сводная информация по идеальным реакторам, работающим в изотермическом режиме.

Изменение концентраций реагентов во времени в реакторах разного типа

Реактор	Распределение концентраций от времени	Характеристическое уравнение
Периодический реактор идеального смешения		$\tau = \bar{\tau} = \int_{C_{A,0}}^{C_{A,\kappa}} \frac{dC_A}{\omega_A(C)}$ $\tau = \bar{\tau} = C_{A,0} \int_0^{x_{A,\kappa}} \frac{dx_A}{\omega_A(x)}$
Проточный реактор идеального смешения		$\bar{\tau} = \frac{V}{\vartheta} = \frac{C_{A,0} x_{A,\kappa}}{\omega} = \frac{C_{A,0} - C_{A,\kappa}}{\omega}$

Реактор	Распределение концентраций от времени	Характеристическое уравнение
Каскад проточных реакторов идеального смешения		$\bar{\tau} = \frac{V_i}{v} = \frac{C_{A,i-1} - C_{A,i}}{\omega(C_{A,i})}$
Реактор идеального вытеснения		$\bar{\tau} = - \int_{C_{A,0}}^{C_{A,k}} \frac{dC_A}{d\omega_A(C)};$ $\bar{\tau} = - \int_0^{x_{A,k}} \frac{dx_A}{d\omega_A(x)}$

Библиографический список к главе 1

1. Кутепов, А.М. Общая химическая технология / А.М. Кутепов, Т.И. Бондарева, М.Г. Беренгартен. М.: Академкнига, 2004. 528 с.
2. Бесков, В.С. Общая химическая технология / В.С. Бесков. М.: Академкнига, 2006. 456 с.
3. Общая химическая технология / И.П. Мухленов [и др.]. М.: Высшая школа, 1984. 256 с.

2. РЕАКТОРЫ ДЛЯ ГОМОГЕННЫХ И ГЕТЕРОГЕННЫХ ПРОЦЕССОВ

Классификация химических реакторов по агрегатному состоянию реагентов представлена на рис. 2.1.

Гомогенная система		Гетерогенная система				
Фазы						
Газ	Жид- кость	«Газ – жид- кость»	«Жидкость – жидкость»	«Газ – твердое тело»	«Жидкость – твердое тело»	«Газ – жид- кость – твердое тело»
Периодический процесс						
–	Полиме- ризация	Полу- периоди- ческое хлориро- вание	Сульфиро- вание, нитрование	Цементация	Экстракция минералов	Гидроге- низация
Непрерывный процесс						
1. Реактор с вытеснением						
Прямоток						
Терми- ческий кре- кинг	1	2	2	2	2	1
Противоток						
3	3	Абсорб- ция	Экстракция	Неподвиж- ный слой, движущийся	Ионный обмен	1
2. Многоступенчатый реактор с перемешиванием						
Прямоток						
1	1	–	2	2	2	2
Противоток						
3	3	1	1	Взвешенный (псевдо- ожигенный) слой	1	1
3. Реактор с перемешиванием						
1	1	1	Нитрование	Взвешенный (псевдо- ожигенный) слой	1	1

Рис. 2.1. Классификация промышленных реакторов
с указанием некоторых примеров их использования:
1 – наиболее используемый тип реактора; 2 – реже используемый;
3 – тип реактора, который не может быть использован

2.1. Реакторные системы «газ – газ»

Гомогенной называется реакция, при проведении которой все вещества, участвующие в процессе химического превращения, находятся в одинаковом агрегатном состоянии, образуя при этом одну фазу. Если эта фаза состоит из двух или более химических компонентов (т.е. в реакции участвует более одного реагента), то возможно существование разности концентраций в пространстве, которая уменьшается во времени в результате диффузии. Для получения в реакторе гомогенной смеси чаще всего достаточно или молекулярной диффузии, или простого перемешивания (течение в скрещивающихся потоках, ввод одних реагентов в поток других). В некоторых случаях, когда скорость реакции превышает скорость молекулярной диффузии и требуется хорошая гомогенизация реагентов, применяют специальные перемешивающие устройства.

В промышленных условиях используют гомогенные газовые реакции, имеющие достаточно высокую скорость. При температурах $< 600\text{--}800\text{ }^{\circ}\text{C}$ скорость реакции между газами обычно очень мала. При высокой температуре скорость таких реакций становится большой (превышает скорость обычной каталитической реакции), поэтому промышленное их использование экономически выгодно. Например, широкое применение в промышленности имеют следующие реакции, протекающие в гомогенной газовой фазе при высокой температуре: синтез соляной кислоты из элементов; крекинг метана в ацетилен или сажу; крекинг углеводородов в пропан, бензин, этилен и пропилен; окисление, хлорирование и нитрование углеводородов.

Реакторы для проведения реакций в гомогенной газовой фазе можно классифицировать, взяв в качестве критерия тепловой эффект реакции и тепловой режим реактора.

2.1.1. Пламенные экзотермические реакторы

Пламенные реакторы с предварительным смешением газов состоят из камеры смешения газов, диффузора, в котором заканчивается процесс смешения, и камеры сгорания, в которую равномерно поступают газы из диффузора. Наиболее простым реактором с камерой смешения можно считать горелку Бунзена. Промышленные горелки могут быть пламенными и беспламенными.

Промышленная горелка, в которой для перемешивания горючего с воздухом используется устройство типа трубки Вентури, а для большей устойчивости пламени – насадка 3, представлена на рис. 2.2.

Пример пламенного экзотермического реактора – реактор для производства сажи из метана. Образование сажи происходит при высокой темпе-

ратуре в условиях, когда свободная энергия диссоциации метана на углерод и водород имеет отрицательное значение. Необходимое для проведения реакции тепло получают в процессе сгорания части метана при контакте с воздухом.

Сажа из метана или какого-либо другого углеводорода может быть получена двумя способами:

канальным с прерывистым пламенем;

печным с неполным сгоранием в башне (домне) или низкой печи.

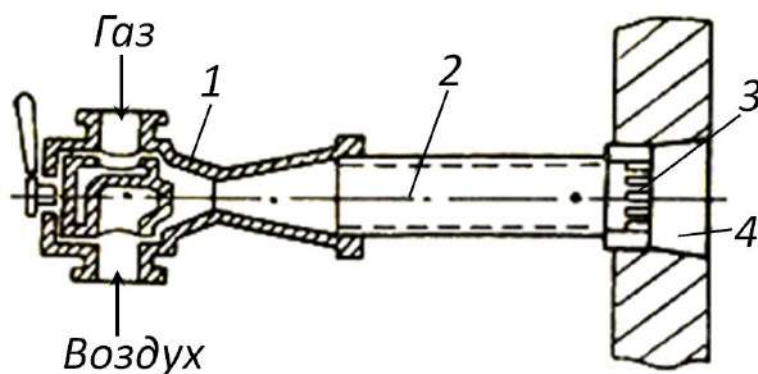


Рис. 2.2. Промышленная горелка:

1 – камера смешения с диффузором;

2 – камера сгорания; 3 – насадка;

4 – камера смешения реакционных газов

Реактор для получения сажи канальным способом представляет собой огнеупорную керамическую горелку, через которую проходит метан под давлением, близким к атмосферному (длина горелки – ≤ 17 мм, внутренний диаметр – 4,85 мм, наружный – 7,5 мм). Газ выходит через кран прямоугольной формы (длина – 5 мм, ши-

рина – 0,85 мм) и горит желтым пламенем при недостатке воздуха. Пламя распространяется в длину, при этом часть метана, сгорая с воздухом, снабжает реакцию необходимой энергией. Батарею таких горелок помещают в камеру сгорания, куда с помощью специального регулятора подают воздух. Если воздух и метан предварительно нагреть, то производительность реактора возрастет.

Реактор типа башни производит сажу при температуре 1300–1400 °С путем неполного сгорания метана в недостаточном количестве воздуха. Реакции горения с образованием сажи происходят в различных зонах реактора. Пламя производит вращательное движение, так как поток воздуха поступает под определенным углом к потоку метана, входящему в реактор по его оси. Наибольший выход сажи равен 50–60 % от стехиометрически возможного. Большое влияние на производительность реактора оказывают соотношение реагентов и степень их перемешивания. Так, изменение соотношения воздух : метан даже на 1 % при оптимальном режиме работы реактора может изменить производительность реактора и качество сажи.

Реактор типа низкой печи, называемый также генераторной печью, работает при давлении 1000–2500 мм вод. ст. и соотношении

воздух : метан, равном 3,5 : 1. Воздух, нагретый до 350–500 °С, поступает в нижнюю часть печи через специально сконструированную горелку параллельно с метаном. В результате диффузии «воздух-метан» поддерживается реакция неполного сгорания и разложения метана внутри слоев самого метана за счет тепловой радиации. Средняя температура газов в печи 1300–1350 °С. Образующаяся сажа вместе с реакционными газами направляется на фильтровальные установки.

В реакторах для синтеза хлороводорода хлор бурно реагирует с водородом, реакция может начаться при температуре 500 °С, если реагенты хорошо высушены. В присутствии паров воды температура воспламенения эквимолярной смеси понижается до 260 °С.

Реактор для синтеза хлороводорода состоит из горелки, камеры сгорания и камеры охлаждения образовавшихся газов.

Горелка (рис. 2.3) представляет собой кварцевую трубу с закрытым концом, который имеет многочисленные наклонные отверстия для подачи хлора, движущегося турбулентно. Снаружи этой трубы циркулирует водород. Для предупреждения возврата пламени имеются проволочные сита. Газы горят, образуя пламя в отверстиях наружной трубы.

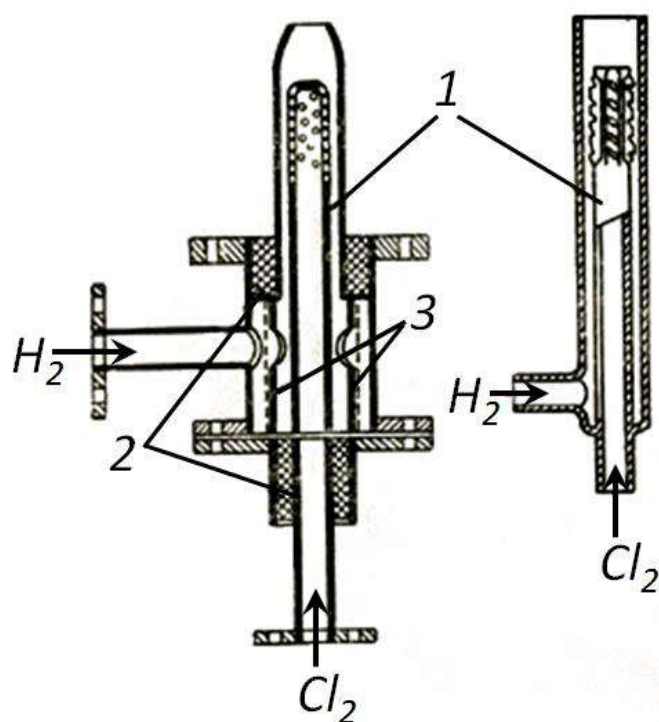


Рис. 2.3. Горелка для синтеза HCl из водорода и хлора: 1 – кварцевые трубы; 2 – асбест; 3 – сита

Пропорция между количеством хлора и водорода устанавливается в процессе реакции. Когда необходимо добиться получения реакционного газа (HCl), лишённого хлора, рекомендуется вести процесс при избытке водорода (1–2 %).

В большинстве случаев камеры сгорания имеют особую конструкцию и изготавливаются из кварца или другого огнеупорного материала, который выдерживает температуру до 1000 °С (температуру реакции). В настоящее время вместо кварца начинают использовать более дешёвые и стойкие прочные материалы (например, горение водорода с хлором производят в трубах, облицованных огнеупорным кирпичом).

Реактор с облицовкой кирпичом изображен на рис. 2.4. Горелка, выполненная из керамики, работает на водороде и сухом хлоре при

давлении (избыточном) 0,5 атм и перерабатывает 3,6–4 т хлора в сутки. Рабочее давление и соотношение хлор : водород регулируются таким образом, чтобы при выходе газ содержал избыток водорода (0,5 %). В верхней части реактор имеет предохранительную тарелку (взрывной диск) из специальной стали толщиной 0,5 мм.

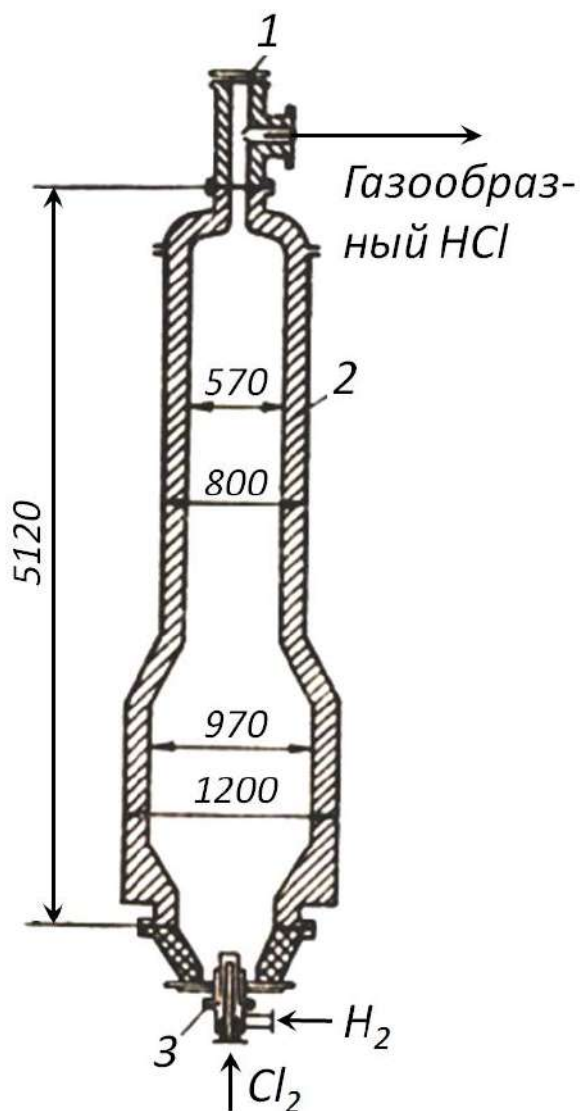


Рис. 2.4. Реактор для синтеза HCl из водорода и хлора:
1 – взрывной диск;
2 – стальной корпус, облицованный кислотоупорным кирпичом;
3 – горелка

Для синтеза соляной кислоты широко применяют металлические реакторы без облицовки, имеющие производительность 10–12 т в сутки. Изготавливают их из свинца, свинцово-углеродистой стали, а в последнее время – только из углеродистой стали. Такой реактор работает под давлением и имеет наружный змеевик для охлаждения водой. Для предохранения реактора от коррозии не следует использовать увлажненные реагенты. Кроме того, температура охлаждающей воды должна быть такой, чтобы газы не достигали точки росы.

Удельная загрузка реактора для синтеза соляной кислоты достигает 600 м^3 свежего газа в 1 ч на 1 м^3 объема реакционной камеры. Величина загрузки зависит в конечном счете только от охлаждающего действия стенки. Например, загрузка изготовленного из графита реактора, перерабатывающего 20 т хлора в сутки, составляет 170 м^3 хлора в 1 ч на 1 м^3 объема реакционной камеры. Это обуславливается тем, что реактор имеет небольшую поверхность охлаждения, а графит – низкий коэффициент теплопроводности.

2.1.2. Беспламенные экзотермические реакторы

Реакторы для термического хлорирования метана: для получения хлористых производных метана (от хлористого метила до четыреххлористого углерода) используется реакция хлорирования метана при температуре 390–450 °С.

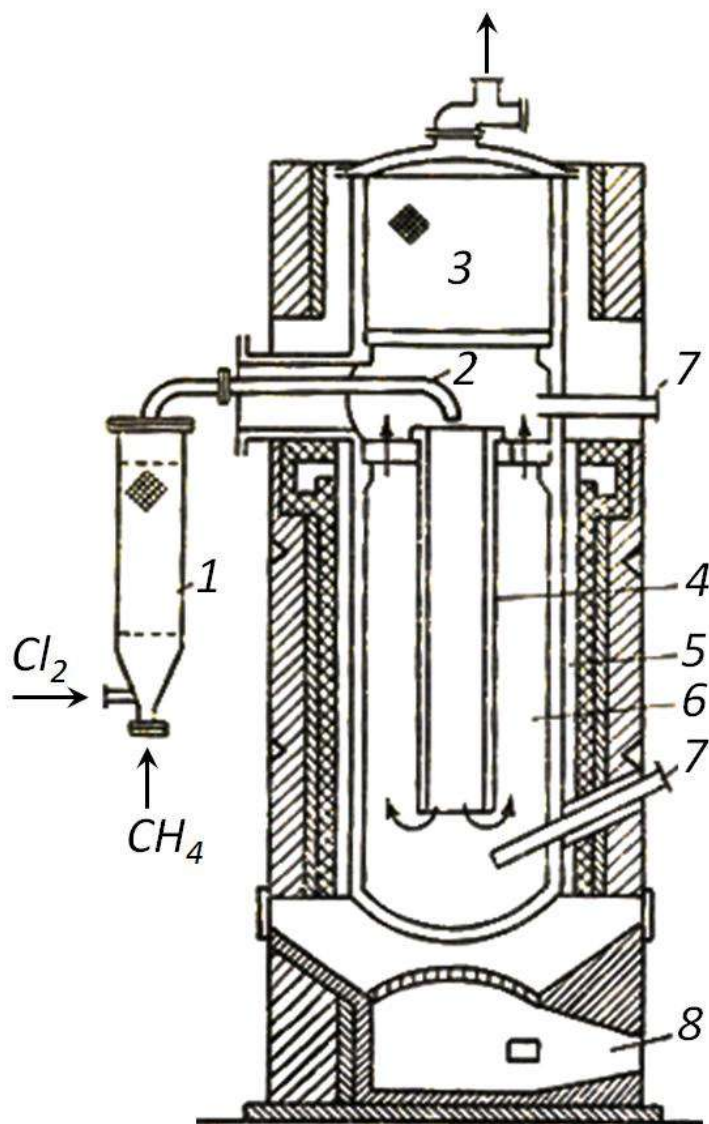


Рис. 2.5. Промышленный реактор:
1 – смеситель; 2 – никелевый трубопровод;
3 – кольца Рашига;
4 – центральная керамическая труба;
5 – стальной цилиндр; 6 – реакционная камера
для хлорирования метана;
7 – гильзы для пирометра; 8 – топка

Реакция полного хлорирования метана сильно экзотермична ($\Delta H = -90$ ккал/моль). Во время ее проведения могут образовываться углерод и другие вторичные продукты (например, гексахлор-этан), что создает возможность «зарастания» трубопровода.

В промышленных условиях хлорирование в гомогенной газовой фазе проводят при избытке метана. После отделения хлористых производных осуществляют рециркуляцию метана (–90 %). Реакция происходит при объемной скорости 4 мин^{–1}. Рециркуляция моно- и дихлопроизводных способствует получению трихлор-метана и четыреххлористого углерода.

Реактор для хлорирования метана (рис. 2.5) представляет собой цилиндрический сосуд со стенками толщиной 13 мм, дно которого сделано из нихрома, так как нагревание происходит снаружи непосредственно от топки.

редственно горячим газом при погружении в другой аппарат из стали на глубину 3 м при общей высоте 4,6 м. Метан ($400 \text{ м}^3/\text{ч}$) перемешивается с хлором ($80 \text{ м}^3/\text{ч}$) в смесителе, затем по никелевому трубопроводу газы со скоростью 35 м/с направляются в реактор и поступают в центральную керамическую трубу, которая выполняет роль нагревателя, получающего тепло из реакционной камеры. Скорость газов в этой трубе равна 3,5 м/с. В реакционном пространстве, облицованном кислотоупорным материалом, газы, поступающие со скоростью 0,3 м/с, реагируют при температуре 400°C и входят в неизолированную часть, где сильно охлаждаются вследствие потери тепла через стенки. Далее газы проходят через насадку из колец Рашига, которые служат фильтром для сажи, образованной при вторичных реакциях.

Температура процесса регулируется в пределах $380\text{--}400^\circ\text{C}$ путем сохранения определенного соотношения метан : хлор и наружного обогрева горячим газом. Такой реактор может работать без ремонта 2–3 года. Чаще всего повреждения появляются в его основании.

Полезный объем реактора при указанной объемной скорости и загрузке $480 \text{ м}^3/\text{ч}$ будет равен 2 м^3 . Среднее сечение между центральной керамической трубой и антикислотными стенками равно $0,85 \text{ м}^2$, полезная высота реактора $\sim 2,5 \text{ м}$.

2.1.3. Реактор для проведения эндотермических процессов

Регенеративный реактор для термического крекинга метана действует адиабатически в одном цикле из четырех фаз. Реактор заполнен керамической массой, которая попеременно нагревается и охлаждается метаном, который эндотермически крекируется в ацетилен. Между этими основными фазами находятся фазы удаления и очистки, таким образом, полный цикл будет следующим: нагревание – удаление горючих газов – реакция – удаление реакционных газов.

Промышленный реактор (рис. 2.6) состоит из цилиндрического вертикального корпуса (диаметр – 2 м, высота – 5 м) с наружной рубашкой из нихрома, охлаждаемой воздухом для горения (подогревается в ней). Внутри реактор состоит из рубашки из огнеупорного материала и смешанной насадки из тонких пластинок (нижние две трети реактора заняты силиманитовыми пластинками, верхняя треть – аналогичными пластинками из алюминия). При выборе огнеупорных материалов нужно учитывать, что в процессе превращения происходит периодическое изменение давления внутри реактора из-за чередования двух фаз. По этой причине материалы не должны обладать пористостью. В противном случае под влиянием смены давлений углерод, полученный в фазе реакции, проникает в поры, и его сгорание до двуокиси углерода в фазе горения приведет со временем к разрушению огнеупорного материала. Таким

образом, материал должен быть стойким к окисляющей атмосфере во время горения и не восстанавливаться во время реакции.

В период нагревания метан вводят в горелки, расположенные по радиусу в верхней части аппарата, а воздух нагревается от стенок и затем попадает в пространство для горения.

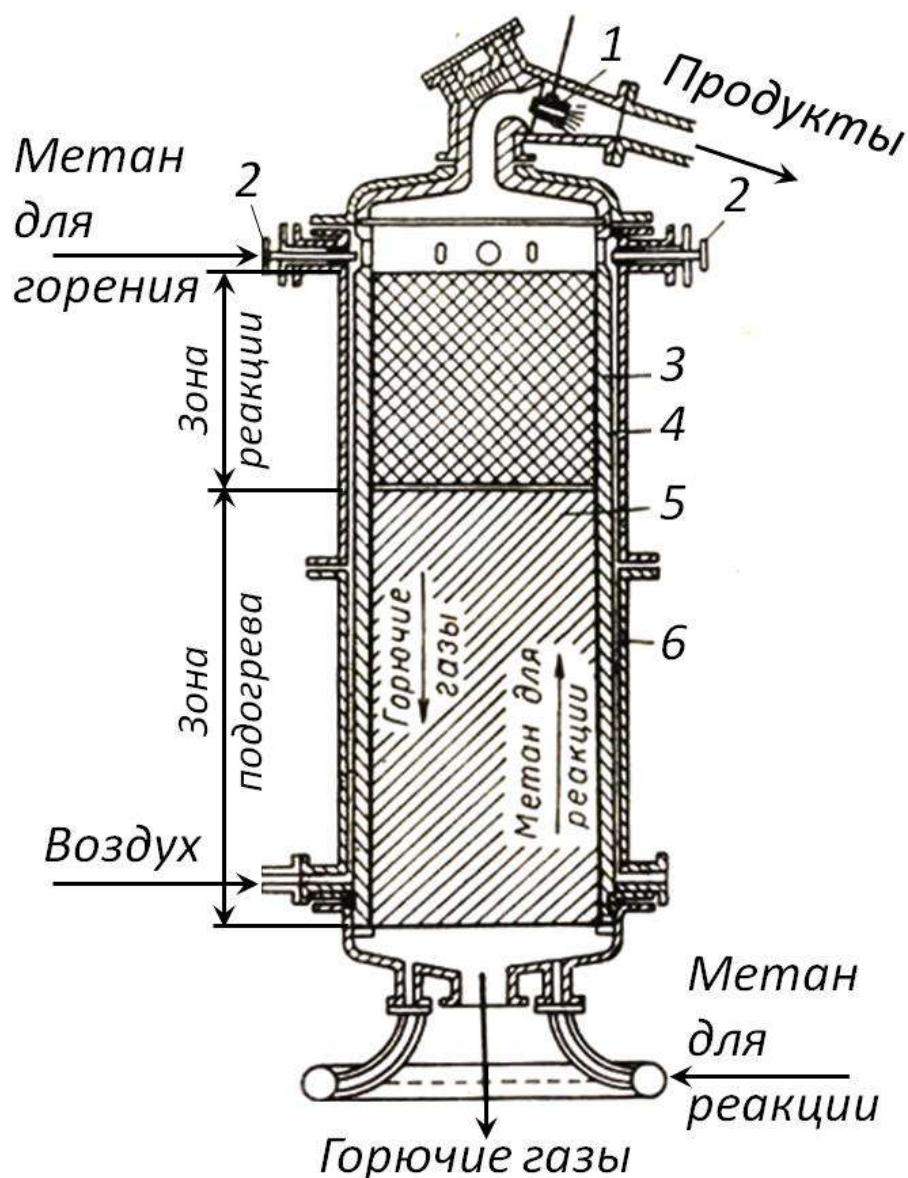


Рис. 2.6. Регенеративный реактор для термического крекинга метана:

- 1 – сопло охлаждения; 2 – горелки для метана;
- 3 – рубашка из огнеупорного материала;
- 4 – рубашка из огнеупорной стали; 5 – насадка;
- 6 – наружная рубашка

Горючие газы удаляются через дымоход (в нижней части реактора) с помощью газодувки. Наиболее высокая температура достигается в верхней части реактора и постепенно уменьшается к его основанию. В обеих фазах

реакции метан проходит в направлении, обратном газам горения (противоток). Подача метана происходит через кольцевой распределительный трубопровод. Непосредственно при выходе из реактора продукт охлаждается водой. Каждый период (фаза) продолжается несколько минут. Во время реакции возникает вакуум, а нагревание происходит под давлением. В целях уменьшения вакуума добавляют пар, инертный или рециркулирующий газ. Температура в реакторе изменяется от 800 °С в нижней части до 1500 °С в верхней. В нижней части происходит нагревание, а в верхней – реакция. Общее время контакта – 0,01–0,02 с.

Более 90 % сажи, образованной во время реакции, оседает на рефлекторной насадке реактора. Если создать избыток кислорода во время периода подогревания, то сажа сгорает, нагревая керамические пластинки.

Процесс можно проводить непрерывно, если работать с четырьмя реакторами (каждому периоду цикла соответствует один реактор). Средний расход энергии на 1 м³ получаемого в этом процессе ацетилена составляет ~ 8 кВт·ч (40 % из этого количества энергии потребляет вакуумный насос). В последнее время для проведения термического разложения углеводородов используют тепло, полученное от электрической дуги в реакционном пространстве.

2.2. Реакторные системы «газ – жидкость»

В химической и смежных с ней отраслях промышленности сейчас появилось множество различных реакторов, предназначенных для осуществления химических превращений в системах «газ – жидкость». Основным параметром, характеризующим эффективность реакторов для систем «газ – жидкость», является поверхность контакта фаз. В зависимости от способа образования межфазной поверхности газожидкостные реакторы можно разделить на основные группы:

1. Реакторы барботажные, в которых поверхность контакта фаз образуется при введении газа через газораспределительные устройства (барботеры) в слой жидкости.

2. Реакторы с механическим диспергированием газа, в которых вводимый в аппарат через барботер газ диспергируется в жидкости различными перемешивающими устройствами.

3. Реакторы пленочные, в которых контакт газа осуществляется с жидкостью, находящейся в виде пленки на стенках аппарата.

В каждой группе могут быть аппараты различных типов (рис. 2.7), имеющие различное конструктивное исполнение, что, в свою очередь, определяет особенности гидродинамики и теплообмена, а соответственно, и условия промышленного использования.

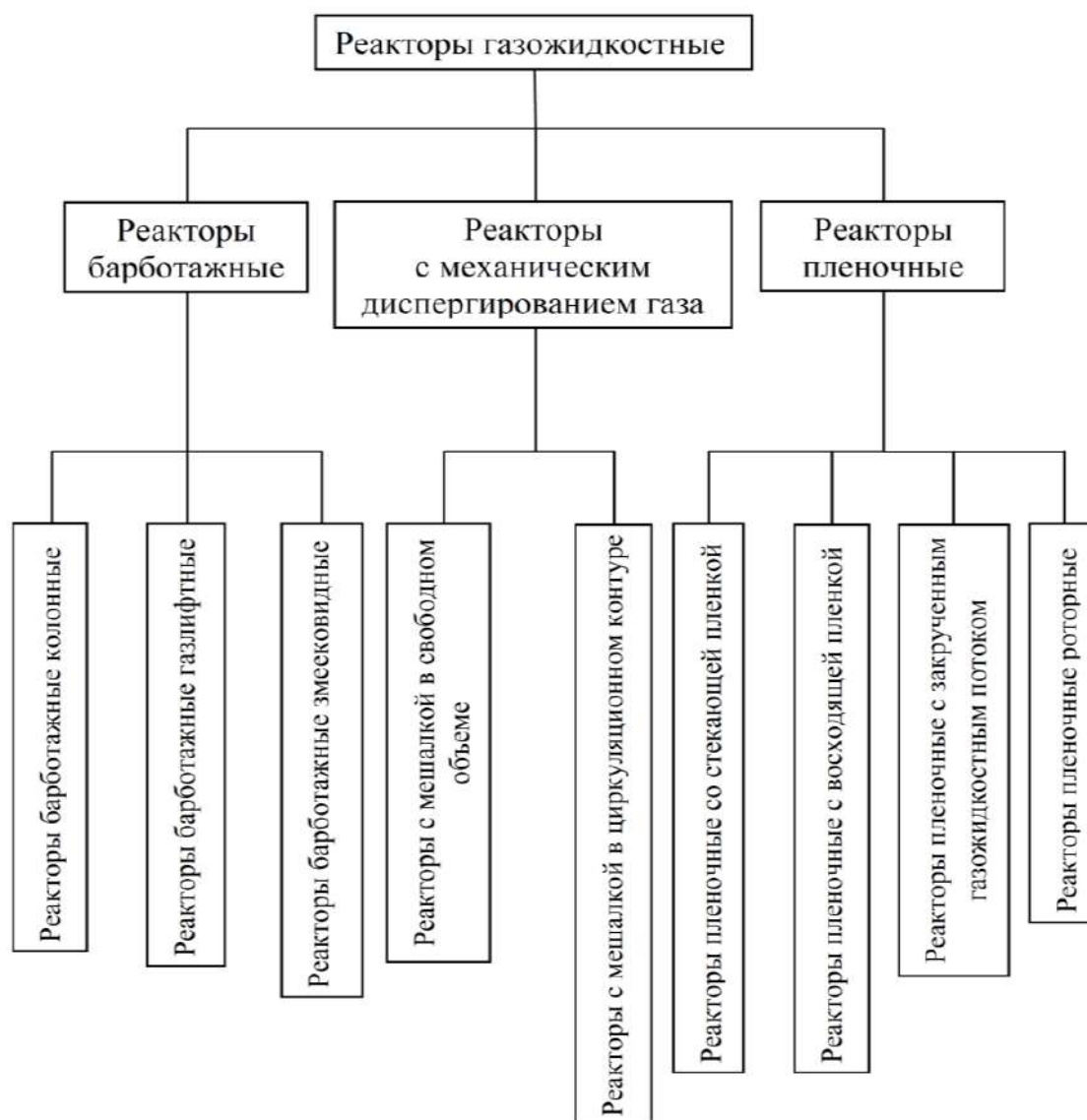


Рис. 2.7. Классификация газожидкостных реакторов

2.2.1. Реакторы барботажные

Все реакторы барботажные отличаются прежде всего простотой конструктивного исполнения и, следовательно, высокой эксплуатационной надежностью; они получили наиболее широкое распространение в химической, микробиологической и других отраслях промышленности. Используются они как при периодическом, так и при непрерывном процессах обработки жидкостей. Общим признаком для аппаратов этой группы является естественное диспергирование газа при подъеме его пузырей в жидкости. Движение жидкости или газожидкостной смеси в зависимости от конструкции аппарата может быть различным.

2.2.1.1. Реактор барботажный колонный

Реактор барботажный колонный (рис. 2.8) выполняется в виде вертикальной колонны с размещенными внизу газораспределителями – барботерами. Колонна может быть пустотелой или секционированной горизонтальными перегородками, служащими промежуточными газораспределителями и уменьшающими продольную циркуляцию жидкости. Теплообменными устройствами служат размещенные внутри змеевики или стенки аппарата, заключенные в рубашку.

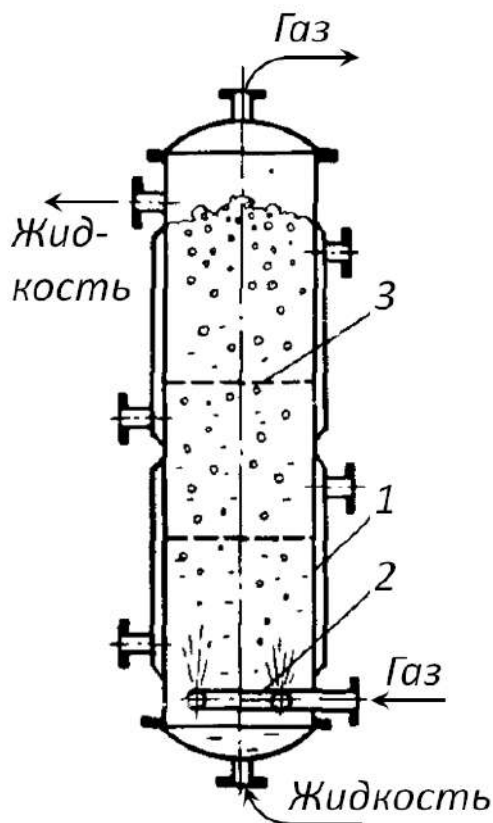


Рис. 2.8. Реактор барботажный колонный: 1 – колонна; 2 – барботер; 3 – перегородка

возрастает газосодержание, что при заданном количестве обрабатываемой жидкости приводит к неоправданному увеличению общего объема реактора.

Кроме того, при высоких скоростях газа возникают значительные пульсации, влекущие за собой пульсацию давлений и вибрацию аппарата. Пропускная способность по жидкости (при непрерывном процессе) определяется необходимым временем пребывания ее в колонне.

Возможность получения больших объемов является основной причиной частого использования этих колонн как аппаратов периодического действия. Но крупногабаритные барботажные колонны (больших

Сравнительная простота конструкции барботажных колонн позволяет проектировать их на большие объемы, допускает установку антикоррозионной футеровки и гарантирует высокую надежность в эксплуатации. Характерной чертой работы барботажной колонны является неорганизованная и слабая циркуляция жидкости. Поэтому при анализе гидродинамики такого аппарата обычно считают, что газ барботирует через жидкость, не имеющую направленного движения. Слабая циркуляция не позволяет обрабатывать в барботажной колонне неоднородные жидкости (суспензии, эмульсии), состоящие из фаз с сильно отличающимися плотностями.

Пропускная способность колонн по газу лимитируется его приведенной скоростью (отнесенной к площади свободного сечения аппарата), которая обычно не превышает 0,1 м/с. При более высоких скоростях значительно

диаметров) нецелесообразно применять для проведения реакций с большим тепловым эффектом. При конвективном отводе тепла через стенки, заключенные в рубашки, удельная поверхность теплообмена (отнесенная к объему колонн) уменьшается с увеличением объема колонн и не обеспечивает необходимого съема тепла. Кроме того, по сечению такой колонны могут возникать градиенты температур, недопустимые по условиям реакции. Использование же внутри колонны большого количества дополнительных теплообменных элементов усложняет конструкцию аппарата. Способ отвода тепла за счет испарения части жидкости упрощает конструкцию самой колонны, но требует установки выносных теплообменных устройств. В целом агрегат получается конструктивно сложным, поскольку нарушается один из основных принципов проектирования химических реакторов, требующий размещения теплообменных устройств там, где выделяется тепло, т.е. непосредственно в реакционном объеме.

С точки зрения математического моделирования (при упрощенном подходе) барботажные колонны, не секционированные горизонтальными перегородками, обычно относят к аппаратам идеального смешения по жидкой фазе и вытеснительного типа по газовой. При секционировании каждая секция рассматривается как аппарат идеального смешения.

2.2.1.2. Реактор барботажный газлифтный

Газлифтный реактор (рис. 2.9) отличается от барботажной колонны тем, что внутри корпуса установлены одна или несколько барботажных труб, в которые с помощью газораспределителя вводится газ. При подаче газа в заполненный жидкостью аппарат в барботажных трубах образуется газожидкостная смесь, плотность которой меньше плотности однородной жидкости в циркуляционной зоне (или в межтрубном пространстве), вследствие чего в аппарате возникает циркуляция жидкости с восходящим потоком смеси в барботажных трубах. Поскольку барботажная труба работает как газлифт (аналогично затопленному эрлифту), логично назвать его барботажным газлифтным реактором. Конструктивное исполнение газлифтных реакторов может быть различным, но независимо от конструкции в основу их конструкции положен принцип циркуляционного контура, состоящего из восходящего газожидкостного потока и нисходящего потока жидкости с небольшим количеством захваченных ею пузырей.

Максимальная приведенная скорость газа в барботажных трубах, определяющая нагрузку аппарата по газу, составляет 2 м/с, что в пересчете на свободное сечение кожуха аппарата даст скорость до 1 м/с. Скорость циркулирующей жидкости может достигать 1–2 м/с, что позволяет обрабатывать в газлифтном реакторе неоднородные жидкие системы с

большим различием плотностей сплошной и дисперсной фаз. Интенсивная циркуляция способствует лучшему теплообмену между жидкостью и теплообменными поверхностями, образованными стенками барботажных труб. Возможность размещения в газлифтных аппаратах больших поверхностей теплообмена без нарушения принципа циркуляции делает их наиболее эффективными устройствами для проведения реакций с большим тепловым эффектом.

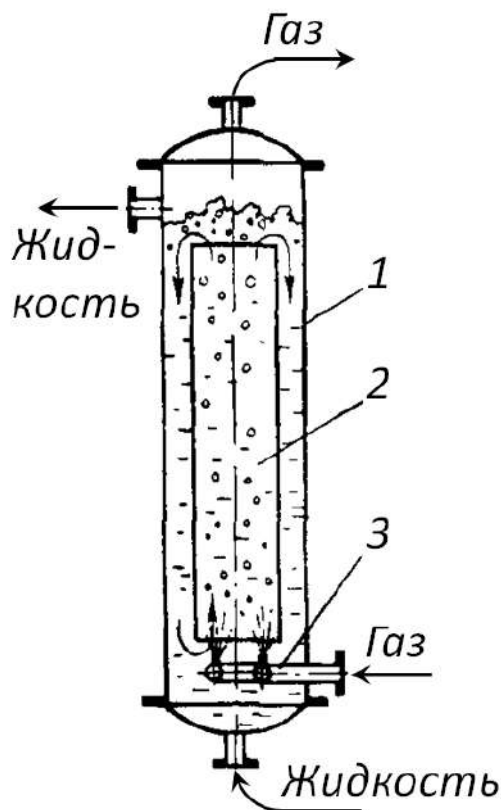


Рис. 2.9. Реактор барботажный газлифтный: 1 – корпус; 2 – барботажная труба; 3 – газораспределитель

Газлифтные реакторы, в отличие от барботажных колонн, при тех же габаритах имеют меньший рабочий (реакционный) объем, если межтрубное пространство используется для подачи в него теплоносителя. Как и барботажные колонны, газлифтные реакторы достаточно просты конструктивно и, следовательно, надежны в эксплуатации.

Одним из достоинств газлифтного трубчатого реактора является возможность использования при его исследовании метода элементного моделирования. Поскольку в нем основной реакционный объем сосредоточен в барботажных трубах, результаты исследований кинетики процесса, полученные на модели, имеющей одну барботажную трубу (один элемент), можно распространить на пучок параллельно работающих труб таких же размеров, если в них сохранены гидродинамические условия эксперимента.

2.2.1.3. Реактор барботажный змеевиковый

Наиболее распространенная конструкция змеевикового реактора (рис. 2.10) представляет собой ряд вертикальных труб, последовательно соединенных калачами. В нижней части первой трубы установлен смеситель газа и жидкости. Последняя труба соединена с сепаратором, в котором происходит отделение газа от жидкости.

В этом аппарате, в отличие от газлифтного трубчатого реактора, существует как восходящее движение газожидкостной смеси (в нечетных трубах), так и нисходящее (в четных). Устойчивые гидродинамические режимы наблюдаются при приведенных скоростях газа от 0,3 до 10 м/с и

жидкости от 0,4 до 2 м/с. Достаточно высокие скорости потоков позволяют обрабатывать в змеевиковом реакторе неоднородные жидкие системы с большой разницей плотностей фаз. Для поддержания необходимых тепловых условий реакции теплоноситель можно подавать в рубашки, устанавливаемые на каждой трубе, или помещать весь пучок труб в общее термостатическое пространство.

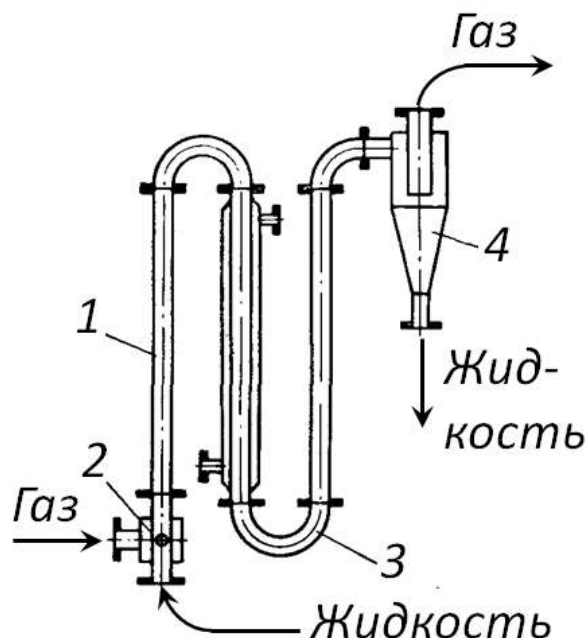


Рис. 2.10. Реактор барботажный змеевиковый: 1 – труба; 2 – смеситель; 3 – калач; 4 – сепаратор

В первом случае можно изменять условия теплообмена по длине реактора; целесообразен он тогда, когда для разогрева реактора применяется теплоноситель с высоким давлением. Во втором случае есть возможность создать более компактную конструкцию меньшей металлоемкости, но она менее надежна в эксплуатации (особенно при высоких давлениях в трубном пространстве) вследствие более сложного узла последовательного соединения труб.

Змеевиковый реактор целесообразно применять для проведения химических реакций с малым временем превращения (не более 15–20 мин), в противном случае его длина и сопротивление становятся слишком большими.

Особенно перспективно его применение для реакций, протекающих при высоких давлениях, так как при малых диаметрах труб (по сравнению с диаметрами барботажных колонн) толщина их стенок, рассчитанная из условий прочности, будет небольшой, что способствует лучшей передаче тепла через стенку.

2.2.2. Реакторы с механическим диспергированием газа в жидкости

При механическом перемешивании жидкости вследствие развитой турбулентности достигается наиболее тонкое диспергирование газа, что при достаточно высоком газосодержании создает большую удельную поверхность контакта фаз и обеспечивает возможность обработки неоднородных жидкостей с сильно отличающимися плотностями составляющих компонентов. Эти достоинства аппаратов с механическим перемешиванием газожидкостных систем послужили основой для широкого распространения их в промышленности.

2.2.2.1. Реактор с мешалкой в свободном объеме

Реактор с мешалкой в свободном объеме (рис. 2.11) выполняется в виде сосуда с мешалкой, под которую через трубу-барботер вводится газ. Наиболее эффективными устройствами для диспергирования газа в жидкости считаются турбинные открытые мешалки с прямыми и изогнутыми лопастями. Такая мешалка создает в аппарате два циркуляционных контура газожидкостной смеси (над мешалкой и под ней). Пропускная способность по газу реакторов с мешалкой в свободном объеме ограничена режимом захлебывания, когда при достижении

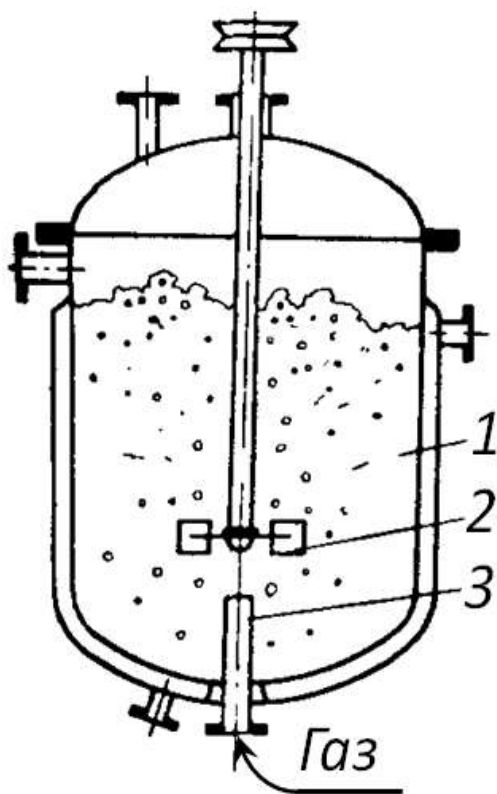


Рис. 2.11. Реактор с мешалкой в свободном объеме: 1 – реактор; 2 – мешалка; 3 – барботер

некоторого расхода газа, подаваемого в аппарат, избыточное его количество не диспергируется в жидкости, а, обтекая мешалку, поднимается вверх вдоль вала. При перемешивании наиболее эффективными турбинными мешалками открытого типа этот режим наступает при скорости газа в свободном сечении аппарата 0,05–0,1 м/с.

Расход жидкости определяется временем ее пребывания в аппарате, обеспечивающим заданную степень превращения вещества в жидкой фазе.

Теплообменными элементами в реакторах такого типа служат стенки сосуда, заключенные в рубашки, или змеевики, установленные внутри аппарата. При проведении реакций с большим тепловым эффектом в аппаратах большого объема бывает недостаточно теплообменной поверхности рубашки и змеевиков. В этом случае устанавливают дополнительные выносные тепло-

обменники, через которые циркулирует реакционная жидкость, перекачиваемая насосом.

При математическом моделировании реакторы с мешалками рассматривают как аппараты идеального смешения. При переходе от малой модели к промышленному аппарату наблюдается снижение его эффективности. Основным конструктивным недостатком реакторов с мешалками является необходимость герметизации узла ввода вала мешалки в аппарат. Этот узел значительно ухудшает эксплуатационную

надежность реактора (особенно при работе с высокими давлениями). Для повышения надежности работы узла уплотнения в качестве привода используют герметические электродвигатели с экранирующей гильзой.

2.2.2.2. Реактор с мешалкой в циркуляционном контуре

Реактор с мешалкой в циркуляционном контуре (рис. 2.12) имеет герметический электропривод, установленный на крышке сосуда. Винтовая мешалка, размещенная в узкой части центральной трубы, создает интенсивную циркуляцию жидкости. Изотермические условия реакции обеспечиваются вводом теплоносителя в рубашку. Газожидкостная смесь

заполняет весь объем сосуда, а газ выводится из выносного сепаратора.

Диспергирование газа происходит как в зоне мешалки (за счет непосредственного воздействия ее лопастей на газовые пузырьки), так и в циркуляционном контуре (за счет турбулентных пульсаций жидкости). Поэтому в таких аппаратах удается получить наибольшую удельную межфазную поверхность системы «газ – жидкость». Высокая скорость циркулирующей жидкости, достигающая 3 м/с, позволяет обрабатывать в них неоднородные системы с большой разностью плотностей фаз. Пропускная способность аппарата по газу определяется предельным значением газосодержания системы, при котором происходит срыв работы мешалки. Это наступает при скорости газа в центральном стакане, равной 0,2–0,3 м/с.

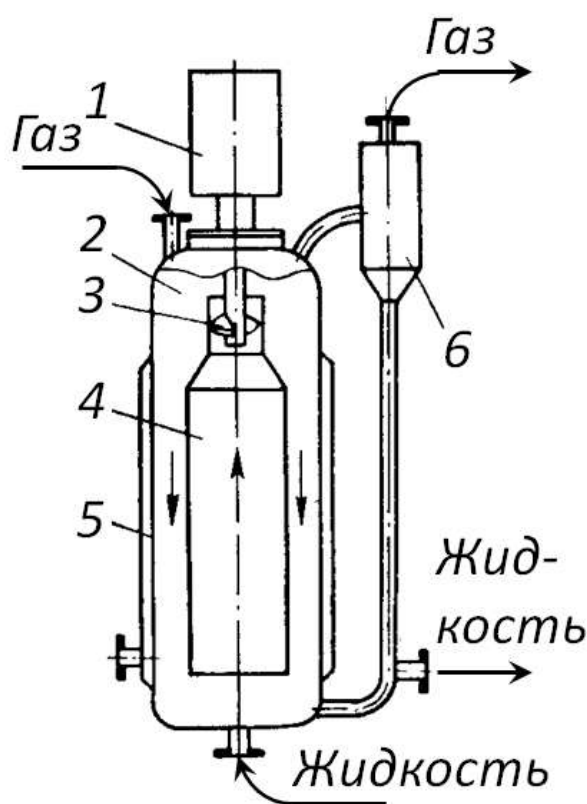


Рис. 2.12. Реактор с мешалкой в циркуляционном контуре:

- 1 – электропривод; 2 – крышка;
3 – мешалка; 4 – труба; 5 – рубашка;
6 – сепаратор

Теплообменными элементами в реакторе с циркуляционным контуром могут являться стенки сосуда, заключенные в рубашку, и центральный стакан, выполненный из кольцеобразно расположенных вертикальных труб, соединенных друг с другом пластинами-перемычками. Поскольку удельная тепловая поверхность таких теплообменных

элементов уменьшается с увеличением объема аппарата, в крупногабаритных реакторах не удастся проводить реакции с большим тепловым эффектом.

Реакторы с мешалкой в циркуляционном контуре считаются наиболее эффективными аппаратами для проведения химических превращений в системах «газ – жидкость». Однако вследствие сложности конструкции (особенно узла герметизации ротора привода вала мешалки), низкого КПД электродвигателя с экранирующей гильзой и ограничений по теплосъему аппараты большой емкости они пока не получили широкого распространения в промышленности.

2.2.3. Реакторы пленочные

Аппаратам с пленочным течением жидкости как химическим реакторам до сих пор уделялось мало внимания. Однако в ряде случаев они оказываются наиболее приемлемыми устройствами для проведения химических превращений в системах «газ – жидкость». Прежде всего это относится к случаям быстрых реакций, когда объемное соотношение расходов газа и жидкости, участвующих в реакции, очень велико, т.е. когда мала концентрация реагирующего компонента в газовой фазе. Например, при озоноллизе углеводородов концентрация озона в воздухе не превышает 2 % и для обеспечения материального баланса реакции в непрерывно действующий аппарат воздуха необходимо подавать примерно в 1000 раз больше, чем жидкости. При таком соотношении равномерное распределение газа и жидкости по сечению аппарата может быть обеспечено только за счет создания пленочного течения жидкой фазы.

Различие конструкций пленочных аппаратов, представленных в классификации четырьмя типами (см. рис. 2.7), обусловлено в основном характером движения жидкости в пленке.

2.2.3.1. Реактор со свободно стекающей пленкой

Наиболее совершенным устройством этого типа является кожухотрубный аппарат (рис. 2.13). Жидкость, подаваемая на верхнюю трубную решетку, равномерно распределяется по трубам и в виде пленки, образованной оросителем, стекает вниз. Газ вводится в каждую трубу через газовые патрубки и движется навстречу жидкости.

Съем тепла осуществляется теплоносителем, подаваемым в межтрубное пространство аппарата. Развитая поверхность теплообмена позволяет проводить в таких аппаратах реакции с большим тепловым эффектом.

Жидкость в трубах пребывает малое время, поэтому пленочные реакторы можно рекомендовать для проведения быстрых реакций,

протекающих в диффузионной области. При необходимости время обработки жидкости можно увеличить за счет ее рецикла.

Скорость газа в трубках реактора (рис. 2.13) во избежание срыва и уноса жидкости при восходящем потоке газа принимают не более 5–7 м/с.

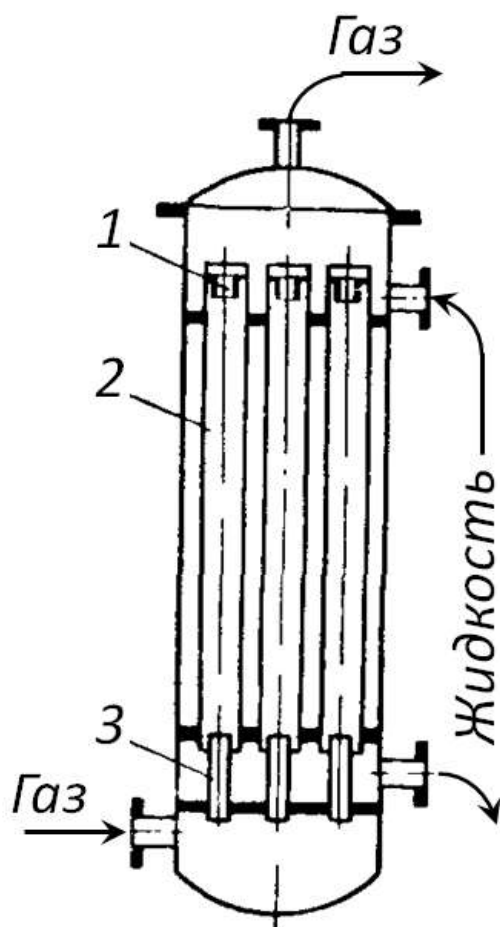


Рис. 2.13. Реактор пленочный со свободно стекающей пленкой:

1 – ороситель; 2 – труба;
3 – патрубок

Если организовать нисходящий или восходящий прямоток обеих фаз, то скорость газа может быть значительно выше.

Характерной особенностью аппаратов данного типа является малое сопротивление по газовой фазе.

При математическом моделировании пленочные реакторы считают аппаратами идеального вытеснения как по жидкой, так и по газовой фазам. При исследовании и проектировании на пленочных реакторах распространяют метод элементного моделирования.

Достоинствами аппарата данного типа являются простота конструкции и высокая эксплуатационная надежность. Наиболее ответственный и уязвимый узел – оросительное устройство, работоспособность которого резко снижается при наличии в жидкой фазе твердых примесей.

2.2.3.2. Реактор с восходящей пленкой

Реактор с восходящей пленкой (рис. 2.14), в отличие от аппарата типа пленочного реактора со свободно стекающей пленкой, имеет в нижней части трубчатки дополнительную трубную решетку. Жидкость подается на нижнюю трубную решетку и равномерно распределяется по трубам. Увлекаемая потоком газа, она в виде пленки течет вверх. В верхней части аппарата размещается сепаратор-брызгоотделитель.

Распределительное устройство данного реактора в значительно меньшей степени, чем реакторе пленочном со свободно стекающей пленкой, влияет на работоспособность аппарата, так как быстрый газовый поток на значительном участке труб выравнивает распределение жидкости по периметру каждой из труб.

Скорость газа в трубах реактора может изменяться в широких пределах (от 10 до 50 м/с) в зависимости от свойств газа и жидкости.

Реактор с восходящей пленкой жидкости можно рекомендовать для

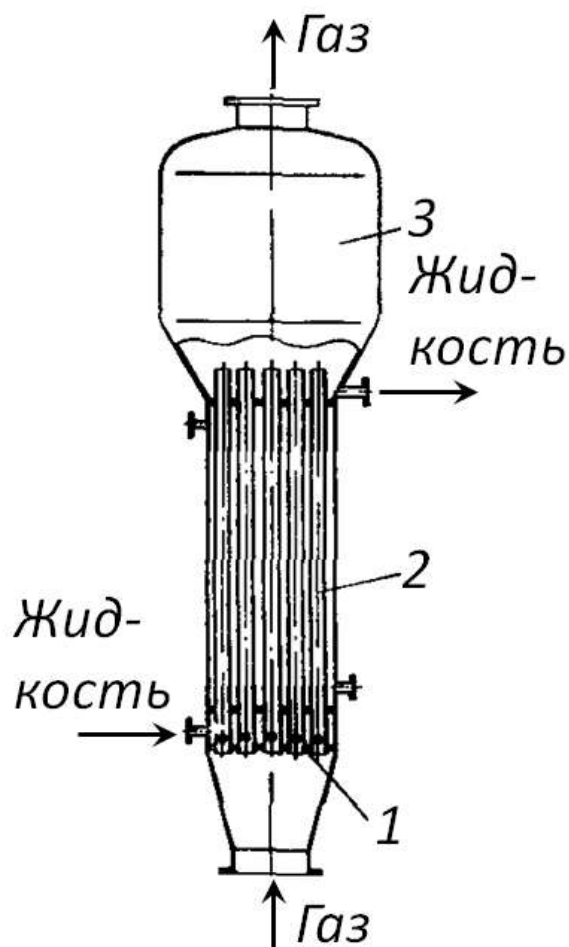


Рис. 2.14. Реактор пленочный с восходящей пленкой:

1 – трубная решетка; 2 – труба;
3 – сепаратор-брызгоотделитель

проведения химических превращений, протекающих в диффузионном режиме, когда скорость процесса лимитируется массопередачей. Интенсивность массопередачи в пленочном реакторе с восходящей пленкой в несколько раз выше, чем в аппаратах со стекающей пленкой.

К недостаткам этого реактора (по сравнению с пленочным реактором со свободно стекающей пленкой) следует отнести более высокое сопротивление по газу.

2.2.3.3. Реактор с закрученным газожидкостным потоком

Реактор с закрученным газожидкостным потоком отличается (рис. 2.15) от реактора со свободно стекающей пленкой тем, что внутри каждой трубы установлены винтовые вставки – завихрители, сообщаящие газовому потоку вращательное движение. Жидкость, подаваемая сверху (рис. 2.15), отбрасывается после первого завихрителя к

стенке трубы и, стекая по ней, также начинает совершать вращательные движения за счет касательного напряжения на границе раздела фаз. Вследствие трения жидкости о стенки трубы крутка потоков уменьшается; для ее сохранения необходимо устанавливать по длине трубы ряд завихрителей. Нижний завихритель необходим для создания закрученного потока жидкости и газа перед сепарационным устройством.

Возможны конструкции аппаратов и с восходящим прямоточным движением фаз, работающие при более высоких скоростях газа и, следовательно, с более высокой эффективностью массообмена. Но в этом случае сопротивление аппарата по газовой фазе выше, чем при прямоточном нисходящем движении.

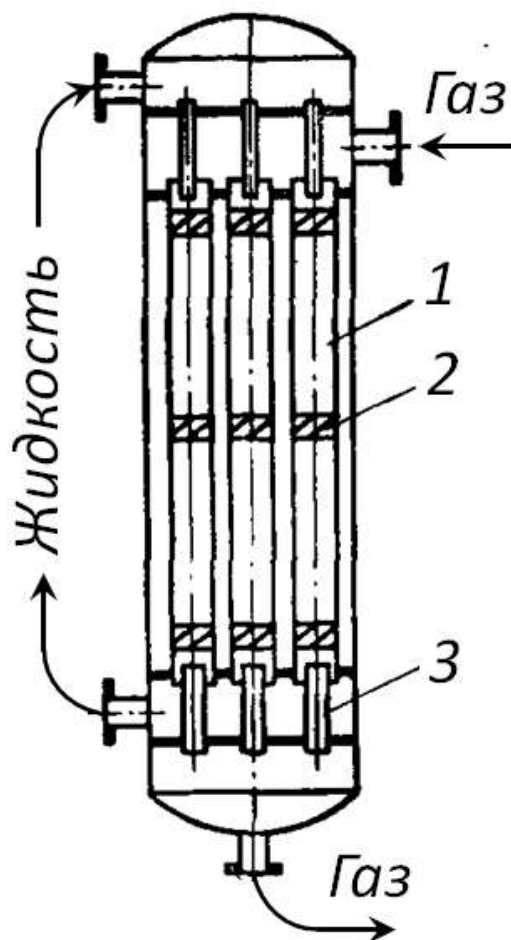


Рис. 2.15. Реактор пленочный с закрученным газожидкостным потоком: 1 – труба; 2 – завихритель; 3 – сепарационное устройство

Из-за малого времени пребывания жидкости в зоне контакта с газом аппараты данного типа можно рекомендовать только для проведения реакций, протекающих в диффузионной области. По сравнению с аппаратами типа пленочный реактор со свободно стекающей пленкой реактор с вихревым потоком имеет ряд преимуществ:

увеличенную в два-три раза эффективность массообмена между газом и жидкостью; увеличенный коэффициент теплоотдачи от закрученной жидкостной пленки к стенке трубы;

меньшие минимально допустимые плотности орошения; менее строгие требования к чистоте внутренних поверхностей труб и к условиям смачиваемости.

К недостаткам следует отнести усложнение конструкции за счет установки завихрителей и сепарационных устройств в каждой трубе и более высокое сопротивление.

2.2.3.4. Реактор пленочный роторный

Роторные пленочные аппараты, применяемые в промышленности для упаривания растворов, могут успешно использоваться и для проведения химических реакций между газом и вязкими жидкостями. Основа конструкции такого аппарата (рис. 2.16) содержит традиционные элементы: кожух, заключенный в рубашку, вал с лопастями и распределитель жидкости. Лопастями могут быть как жестко закрепленными, так и подвешенными на шарнирах. При обработке очень вязких жидкостей (паст) хорошо зарекомендовали себя винтовые жестко закрепленные лопасти. В роторном пленочном реакторе свободная поверхность жидкости, в отличие от других реакторов пленочного типа, из-за воздействия лопастей непрерывно обновляется. Это приводит к существенной интенсификации процесса массопередачи.

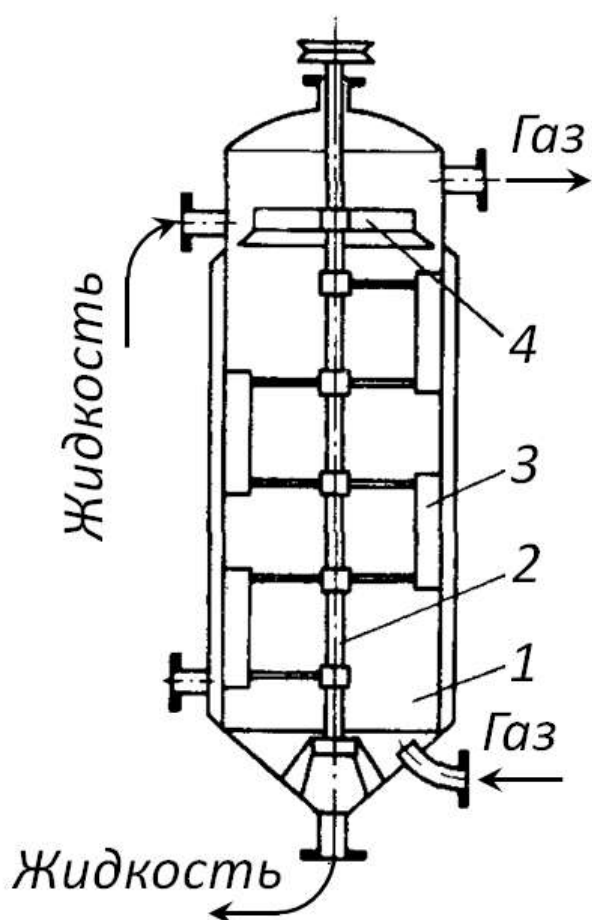


Рис. 2.16. Реактор пленочный
ротаторный: 1 – кожух; 2 – вал;
3 – лопасти; 4 – распределитель

Время пребывания жидкости в аппарате невелико, поэтому его целесообразно использовать для быстрых реакций, протекающих в диффузионной области. Расходная скорость газа существенного влияния на массоперенос не оказывает. Аппарат обладает малыми сопротивлениями как по газовой, так и по жидкой фазам. При математическом моделировании его можно рассматривать как аппарат идеального смешения по газовой фазе и вытеснения по жидкой.

2.3. Реакторные системы «газ – твердое тело»

В гетерогенной системе «газ – твердое тело» могут протекать различные каталитические и некаталитические реакции. Примерами наиболее простых типов некаталитических реакций могут быть: окисление металлов,

горение твердого вещества, обжиг пирита, обжиг известняка и др. Такие реакции в системе «газ – твердое тело» характеризуются постепенным превращением твердого реагента и изменением его поверхности вследствие химической реакции между газом и твердым телом.

Некаталитические реакции в системе «газ – твердое тело» протекают при высоких температурах, поэтому реакторы в этом случае называют печами.

2.3.1. Реакторы полупериодического действия (вертикальные печи, башни)

Реакторы полупериодического действия (вертикальные печи, башни) используют главным образом для обжига известняка, доломита и реже в цементной промышленности. Конструкция их относительно проста, а стоимость невелика.

Вертикальная печь представляет собой цилиндр со стенками из огнеупорного материала. Твердую фазу (иногда вместе с твердым топливом) загружают в верхней части печи, а выгрузку производят в нижней части, куда вдувают и необходимый для горения воздух.

Тепло для обжига получают в нижней части печи путем сжигания кокса (смешанного, например, с известняком) и жидкого или газообразного топлива в горелке соответствующей конструкции.

Термический коэффициент полезного действия этой печи составляет 70–80 %. Он может быть увеличен, если несколько печей соединить в батарею. При этом воздух, которым охлаждают обжигаемый материал в предыдущей печи, используют в последующей печи для горения.

Обычно производительность вертикальных печей выражается в тоннах продукта на 1 м^2 поперечного сечения в сутки или в тоннах продукта на 1 м^3 печи в сутки.

Строго говоря, эти печи не являются реакторами для проведения реакций между газом и твердым реагентом, а представляют собой реакторное устройство, в котором равновесие между газом и твердым веществом в процессе химического превращения смещается.

Печи для обжига известняка используют с целью получения окиси кальция, для производства двуокиси углерода, соды и сахара и других целей. Конструкция печей зависит от продукта, который нужно получить. Наиболее совершенную конструкцию имеют печи, которые производят одновременно двуокись углерода и окись кальция.

Современная печь для обжига известняка представлена на рис. 2.17. Наружная рубашка этой печи изготовлена из листовой стали, облицованной кирпичом и защищенной огнеупорной кладкой.

Печь имеет рабочие зоны (сверху вниз):

- 1) расположенную непосредственно под загрузочным бункером зону сушки и нагревания материала (материал нагревается до $400\text{--}500^\circ\text{C}$);
- 2) зону горения или обжига (температура – от 600 до 1200°C), в которой происходит выделение двуокиси углерода из известняка;
- 3) зону охлаждения окиси кальция и нагревания воздуха, в которой температура снижается до 500°C .

Максимальная температура металлической рубашки печи не превышает 120°C , так что потеря тепла через стенки невелика и составляет 20 % (потери тепла с газами в дымоходе $\sim 25\%$, а с несгоревшим коксом – 15 %).

Известняк поднимают с помощью элеватора на верхнюю платформу, где находится загрузочный бункер, хорошо закрывающий печь сверху. Тяга обеспечивается газодувкой, которая подает воздух, необходимый для горения.

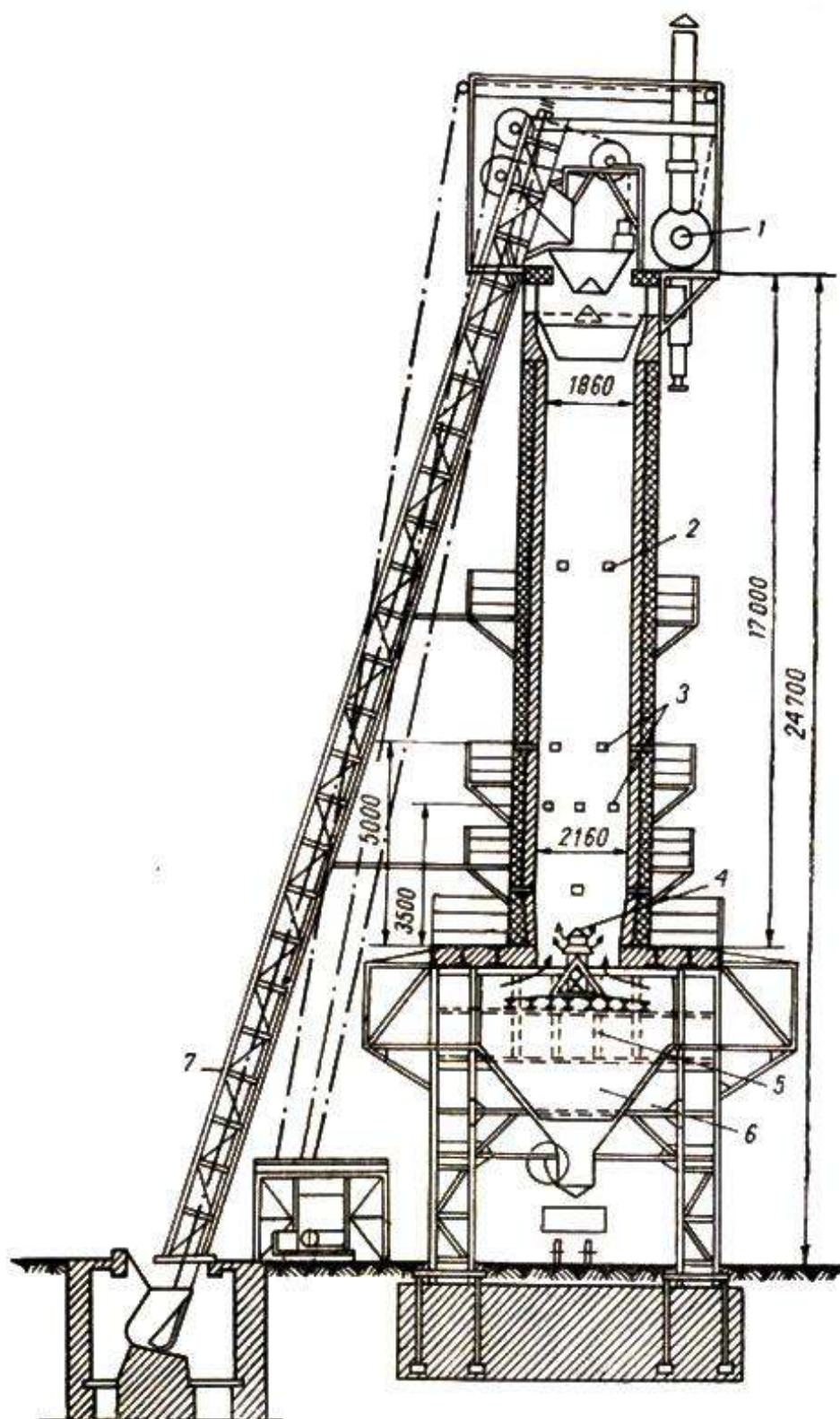


Рис. 2.17. Вертикальная печь для обжига известняка: 1 – газодувка; 2 – смотровое отверстие; 3 – газовые горелки; 4 – горелка; 5 – воздуховод; 6 – бункер; 7 – элеватор

Если используется жидкое или газообразное топливо с большой теплотой сгорания, то для предупреждения перегрева печи необходимо, чтобы часть горючих газов рециркулировала. После прохождения через все зоны печи куски извести достигают нижней ее части и падают в бункер.

Общее время (для всех трех зон), необходимое для обжига, зависит от размера вводимых кусков твердой фазы. Так, при диаметре кусков 250 мм для обжига требуется ~70 ч, а при диаметре 100 мм – только ~23 ч.

2.3.2. Реакторы с движущимся слоем твердой фазы (газогенераторы)

Для производства горючих или промышленных газов из твердого топлива используют газогенераторы. Такие реакторы являются вертикальными печами, топливо в которые загружают сверху, а снизу вводят газ. Основные типы газогенераторов показаны на рис. 2.18.

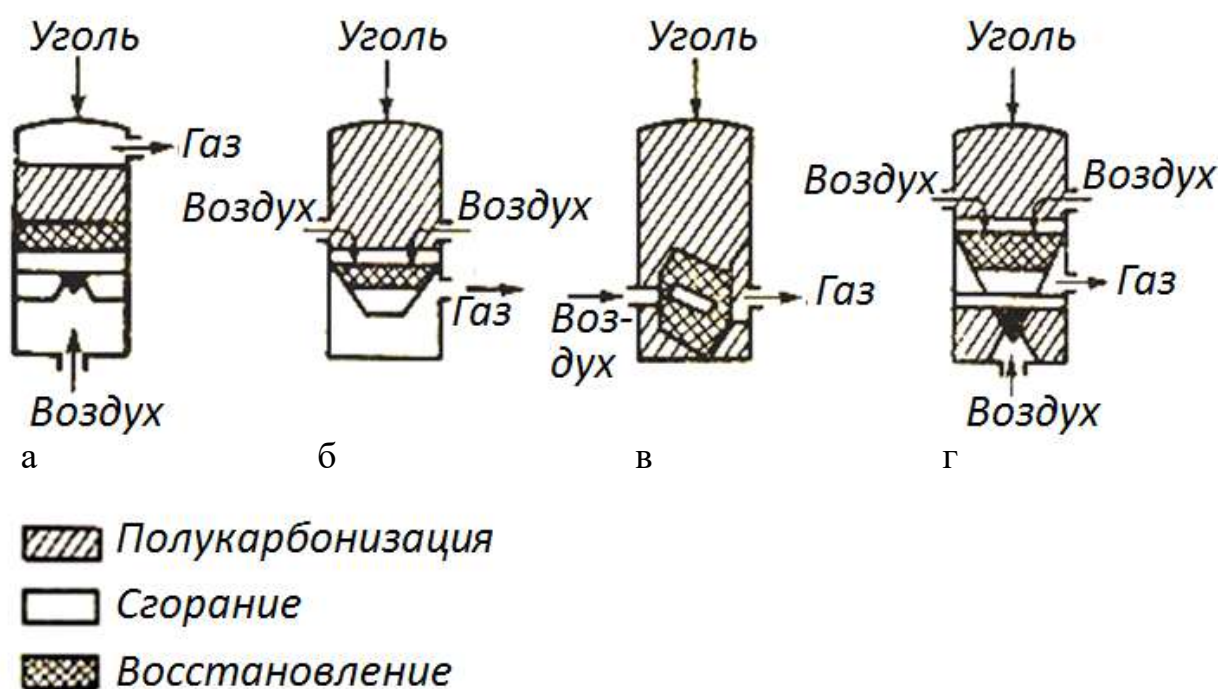


Рис. 2.18. Типы газогенераторов: а – с противотоком; б – прямотоком; в – поперечным током; г – двойной реакционной зоной

Слой топлива в нижней части газогенератора нагревается, топливо реагирует с вдуваемым воздухом и сгорает, а полученный газ вступает в контакт с вновь загруженным топливом и нагревает его. Вследствие этого топливо подсушивается (зона подсушки и нагрева – до 200 °С), затем совершают сухую перегонку, когда выделяются пары воды, газ, гудрон,

уксусная кислота и т.д. (зона сухой перегонки; 200–600 °С). Оставшийся после перегонки кокс опускается в нижнюю часть газогенератора, где реагирует с кислородом и парами воды (зона газификации; 600–1300 °С). В этой зоне получают генераторный газ, который смешивается в результате циркуляции с продуктами сухой перегонки и водой. Последняя зона (зона золы и шлака) находится в самой нижней части газогенератора. Зола и шлак удаляются периодически или непрерывно.

Состав продуктов, получаемых в газогенераторе, зависит от состава питания.

Газогенераторы имеют обычно наружные кирпичные стенки, а внутри защитную огнеупорную кладку (можно использовать снаружи стальную рубашку с огнеупорной кладкой). Из-за высоких температур в газогенераторе происходят плавление золы и образование шлака, что приводит к «зарастанию» обшивки и уменьшает полезное сечение реактора.

В настоящее время почти все газогенераторы имеют рубашки для охлаждения водой, которые препятствуют плавке шлака на стенках.

В промышленности на данный момент при производстве окиси углерода используют в качестве первичного сырья различные полуфабрикаты. Производство фосгена и соды является примером непосредственного применения окиси углерода.

2.3.3. Реакторы со взвешенным слоем

При прохождении восходящего газового потока через массу гранулированного или распыленного материала при определенных скоростях газа твердая фаза переходит во взвешенное состояние, являющееся промежуточным между состояниями неподвижного твердого пористого слоя и текучим твердого тела (пневматическое, или гидравлическое, перемещение).

Если скорость движения газового потока будет меньше скорости твердых частиц, увлекаемых газом за счет сил трения, то слой твердого материала будет иметь беспорядочные колебания, приводящие к его расширению.

Внутри слоя устанавливается динамическое равновесие, при котором каждая частица находится под действием двух противоположно направленных сил: тяжести и трения.

Взвешенный слой как метод ведения технологических процессов получил широкое распространение в химической технологии (благодаря его преимуществам по сравнению с неподвижным слоем).

Наиболее существенные преимущества взвешенного слоя:

1) большая поверхность взаимодействия реагентов вследствие малых размеров и большой подвижности твердых частиц;

- 2) быстрое выравнивание температур;
- 3) высокий коэффициент теплопередачи.

Из-за большой реакционной поверхности во взвешенном слое реактор будет иметь небольшой объем.

Поскольку коэффициент теплопередачи достаточно высок, выравнивание температур в реакторе со взвешенным слоем происходит почти мгновенно и устраняется опасность местного перегрева. Это облегчает управление процессом.

Взвешенный слой, несмотря на преимущества, имеет ряд недостатков:

1) твердые частицы взвешенного слоя механически воздействуют на стенки аппарата, разрушая их. Кроме того, в результате внутреннего трения твердый материал измельчается до размеров пылинок, которые могут быть легко унесены газом, даже если он имеет очень небольшую скорость. По этой причине происходят потери твердого реагента, не помогает даже пылеочистка газа;

2) при организации процесса во взвешенном слое преимущественно используется прямоток. В этом случае свежий газообразный реагент с наибольшей концентрацией в нем активного компонента взаимодействует с непрореагировавшим реагентом твердой фазы, а газообразный реагент с небольшой концентрацией в нем активного компонента – с почти полностью отработанной твердой фазой. Этот недостаток может быть частично устранен путем использования большого числа движущихся слоев и созданием противотока;

3) концентрация твердого реагента во взвешенном слое меньше, чем в неподвижном.

Примером реактора со взвешенным слоем является реактор для обжига пирита.

Реактор для обжига пирита имеет следующие преимущества по сравнению с реактором для обжига пирита в неподвижном слое:

1) большую загрузку печи при незначительных эксплуатационных затратах;

2) получаемый в таком реакторе газ, обладающий большей концентрацией SO_2 ;

3) более высокое обогащение продуктов серой;

4) более полное использование тепла, выделяющегося при проведении реакции;

5) возможность обеспечения оптимальных температур при обжиге.

Установка состоит из реактора цилиндрической формы с тепловой изоляцией и питателя для раздробленного пирита (рис. 2.19). Воздух подается с помощью ротационного компрессора, проходит через отверстия решетки, а реакционные газы вместе с небольшими частицами пирита и окиси железа входят в соседний рекуператор, охлаждаемый водой.

Образующийся пар перегревается в змеевике, расположенном над решеткой, погруженной во взвешенный слой. Зола удаляется транспортером, который собирает также частицы пыли, оседающие в рекуператоре тепла. Это приводит к существенной интенсификации процесса массопередачи.

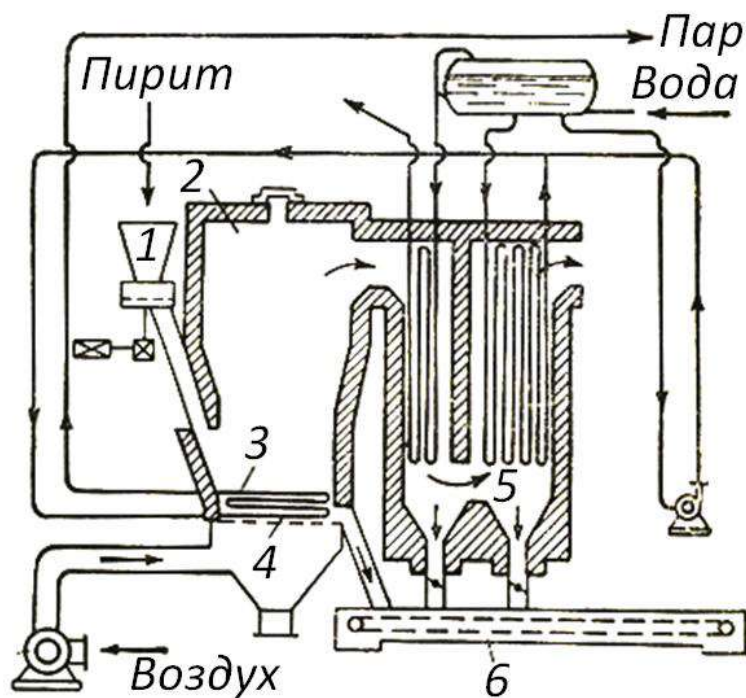


Рис. 2.19. Схема установки для обжига пирита во взвешенном слое с дополнительным рекуперированием тепла: 1 – бункер для питания пиритом; 2 – реактор со взвешенным слоем; 3 – змеевик для перегрева пара; 4 – решетка; 5 – рекуператор тепла; 6 – транспортер для золы

Время пребывания жидкости в аппарате невелико, поэтому его целесообразно использовать для быстрых реакций, протекающих в диффузионной области. Расходная скорость газа существенного влияния на массоперенос не оказывает. Аппарат обладает малыми сопротивлениями как по газовой, так и по жидкой фазам. При математическом моделировании его можно рассматривать как аппарат идеального смешения по газовой фазе и вытеснения по жидкой.

Продолжительность обжига пирита во взвешенном слое зависит от диаметра частиц. В результате того, что диаметр частиц различен, некоторые из них уносятся и на своде печи происходит дополнительное сгорание.

Оптимальный размер частиц при обжиге пирита во взвешенном слое равен 0,3–1,5 мм. При меньших диаметрах частиц происходит значительное увеличение уноса, что может привести к скоплению частиц

или возникновению пузырей в слое. Этот недостаток вынуждает работать с более крупными частицами твердой фазы (несмотря на то, что концентрация SO_2 в продукте уменьшается).

Вследствие утончения стенок аппарата в результате движения твердых частиц в некоторых конструкциях печей увеличивают диаметр камер, в которых образуется взвешенный слой, или помещают внутри камеры коллектор для пыли (типа циклона), откуда пылинки возвращаются во взвешенный слой. Иногда увеличивают высоту печи.

Реакторы для обжига пирита во взвешенном слое, кроме сравнительно большой удельной загрузки, имеют высокую степень превращения, равную 96 % всей серы, содержащейся в первичном сырье (избыток воздуха при этом равен только 10 %).

Газы, получаемые при обжиге пирита (48 % серы), содержат до 14 % SO_2 , а в золе остается только 0,5–1,5 % серы. Сжигая материалы, которые содержат элементарную серу, можно увеличить концентрацию SO_2 в газе до 20 %. Используя воздух, обогащенный кислородом (например, на 30 %), из пирита можно получить газ с содержанием 20 % SO_2 . При обжиге руд, обедненных серой (например, цинковой обманки, пиритовых доломитов и т.д.), получают газ с содержанием 10–12 % SO_2 .

Способ обжига сернистых соединений во взвешенном слое распространен главным образом в горно-металлургической и металлургической промышленности.

2.3.4. Реакторы типа ротационных (вращающихся) печей

При проведении физико-химических процессов в ротационных печах используется тепло, выделяющееся при сгорании топлива. Тепло может быть получено или в самом реакционном пространстве и передано непосредственно твердому реагенту, который движется противотоком горючим газам, или вне реакционного пространства и передано через поверхность стенки.

Ротационная печь – это металлический цилиндр, облицованный огнеупорным кирпичом и имеющий длину в 20–30 раз большую, чем диаметр (диаметр ротационной печи 1,8–3,5 м, длина не более 100 м).

Печь расположена на роликах под небольшим углом к горизонту. Благодаря наклону и вращению корпуса твердый материал дробится и постепенно перемещается в нижнюю часть печи.

Ротационная печь с необходимым оборудованием (горючее и воздух входят в верхнюю часть печи) показана на рис. 2.20.

Через инжектор поступает только незначительная часть необходимого количества воздуха, остальная часть (дополнительный воздух) вводится вследствие тяги, создаваемой дымоходом или газодувкой. Горячие газы очищаются, а затем удаляются в атмосферу.

Время пребывания твердых частиц в ротационной печи не полностью используется для реакции. Температура частиц изменяется после соприкосновения с поверхностью твердого слоя или контакта с огнеупорной облицовкой стен. Соответствующим образом изменяется и скорость реакции. Поэтому необходимо знать распределение времени пребывания твердых частиц в различных зонах печи.

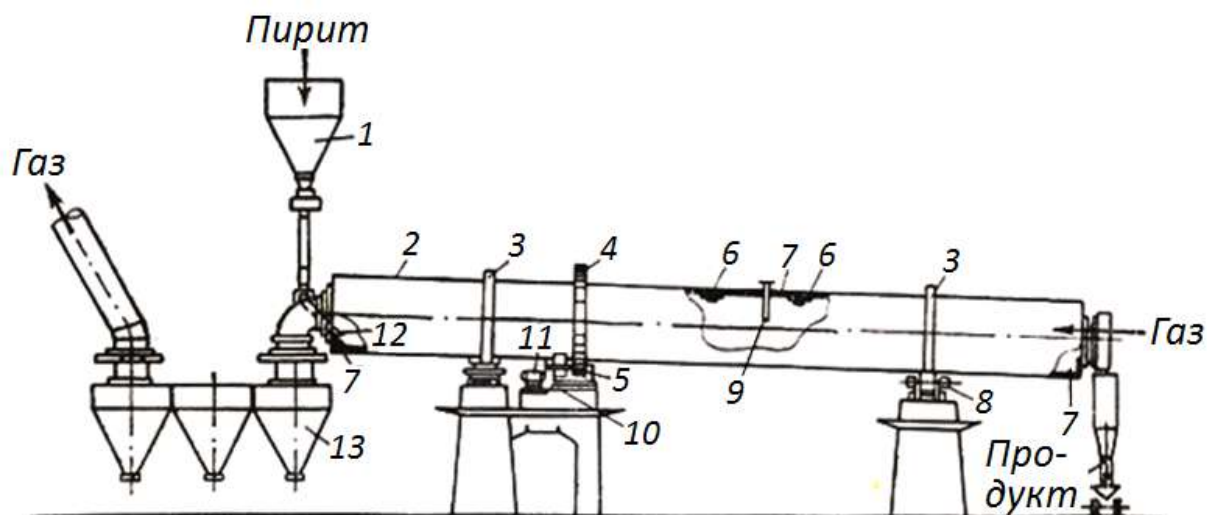


Рис. 2.20. Ротационная печь для обжига пирита:

- 1 – питающий бункер; 2 – наружная рубашка; 3 – бандаж;
- 4 – шестерня; 5 – ведомое колесо; 6 – керамические кольца;
- 7 – огнеупорная кладка; 8 – роликовый подшипник;
- 9 – сопло для воздуха, необходимого для горения; 10 – редуктор;
- 11 – электродвигатель; 12 – трубопровод для удаления газа;
- 13 – циклон для улавливания пыли

2.4. Реакторные системы «жидкость – твердое тело»

Реакции в гетерогенной системе «жидкость – твердое тело» могут протекать при различных условиях подачи реагентов:

- 1) жидкий реагент непрерывно проходит сквозь один или несколько слоев неподвижного твердого реагента;
- 2) твердый реагент вводится в реактор непрерывно или периодически вместе с жидким реагентом (реакция происходит при непрерывном перемешивании суспензии).

К первой категории можно отнести, например, реакции умягчения воды ионообменом и регенерации ионообменной смолы. Для проведения процесса ионообмена необходимо иметь развитую поверхность жидкости в потоке, скорость которого должна выбираться таким образом, чтобы при выходе из реактора вода была полностью умягчена.

Во вторую категорию входят такие реакции, как, например, реакции гидрометаллургических процессов растворения нежелезистых металлов в кислотах, получения суперфосфатных удобрений и т.д. Так, для производства суперфосфата используются от 3 до 5 вертикальных цилиндрических аппаратов, последовательно соединенных между собой и изготовленных из стали, облицованной внутри кислотоупорным кирпичом. Каждый аппарат (рис. 2.21) снабжен мешалкой с четырьмя плоскими лопастями.

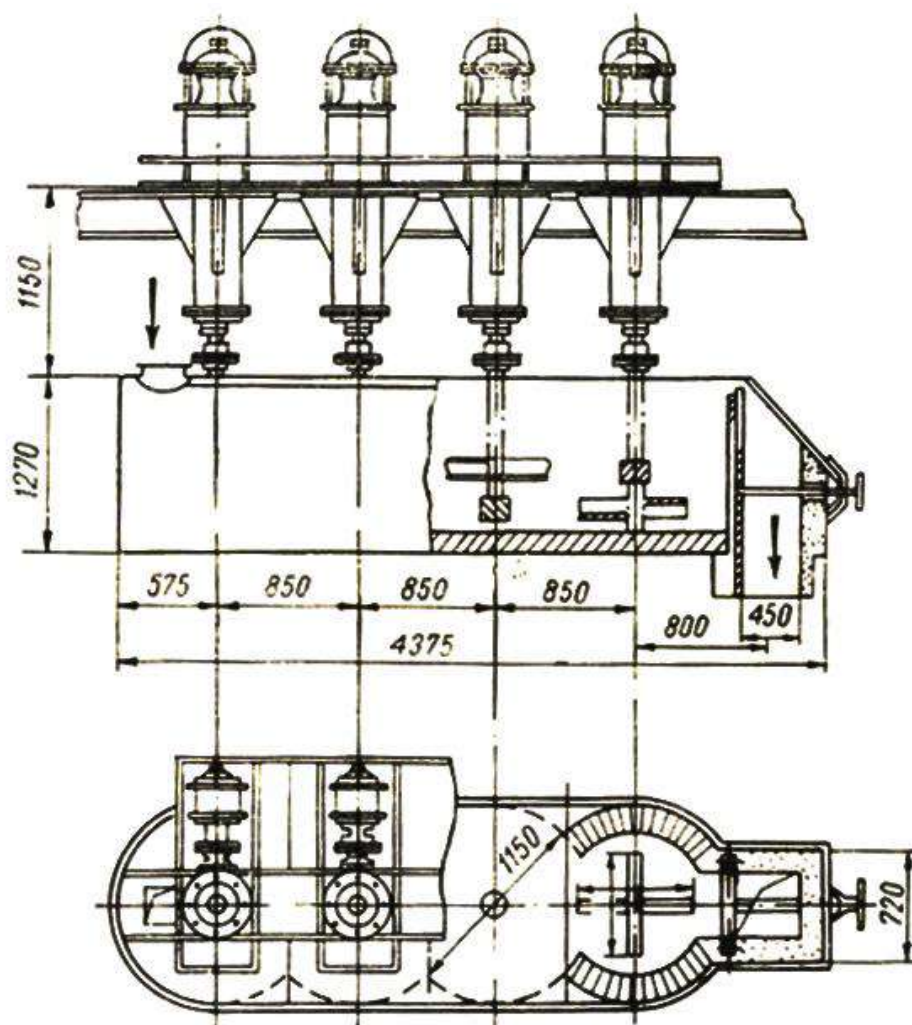


Рис. 2.21. Аппарат непрерывного действия для производства суперфосфата

Окружная скорость первой мешалки – 6–6,5 м/с, последней – 5,5 м/с. Мешалки обернуты асбестом и покрыты сверху кислотоупорной замазкой. Ввиду очень частых повреждений монтаж мешалок очень прост (их можно сменить за 20–30 мин).

Крышка аппарата, имеющая штуцеры для кислоты и фосфатного сырья, легко снимается для осмотра и ремонта.

Аппарат снабжен вертикальным ответвлением для отвода продукта и клапаном из чугуна, который по изменению высоты подъема регулирует время пребывания смеси и продолжительность ее перемешивания.

Время перемешивания смеси можно легко определить экспериментально для каждой смеси фосфатного сырья. Например, для апатитового концентрата продолжительность перемешивания составляет 6 мин. Фосфатное сырье поступает в аппарат, где оно входит в непосредственный контакт с текущей массой, которая заполняет реакционный объем, создавая условия для разложения фосфатов благодаря присутствию в массе свободной фосфорной кислоты.

Аппарат должен иметь устройство для точной дозировки серной кислоты и смеси фосфатов. Расход серной кислоты регулируется с помощью ковшевого дозатора, а подача фосфата осуществляется ленточным транспортером с авторегулятором.

Реакция между природным фосфатом и серной кислотой будет протекать в оптимальных условиях, если осуществляется, кроме точной дозировки реагентов, отличная гомогенизация обеих фаз и выдерживается определенное время пребывания материала в реакторе.

Высокая вязкость реакционной смеси требует организации хорошего механического перемешивания. Для характеристики качества перемешивания используют радиоактивные изотопы.

Еще один пример реакторных систем «жидкость – твердое тело» – это реакторы для ионного обмена.

Ионный обмен является обратимой химической реакцией, которая происходит между замещенными ионами различных нерастворимых твердых веществ и ионами раствора.

Широкое использование получили ионообменные материалы на основе синтетических смол.

Ионообмен в промышленных условиях осуществляется тремя способами:

в неподвижном слое (полупериодически или с непрерывной циркуляцией жидкости);

суспензии (полупериодически);

противотоке (непрерывно).

Приблизительно 90 % процессов ионообмена проводят в неподвижном слое.

Пример ионообменного процесса – деминерализация воды. Благодаря действию ионообменной смолы возникают реакции обмена анионов и катионов, содержащихся в воде. Обе реакции обратимы, полная деминерализация воды почти невозможна.

Если требуется деминерализовать очень жесткую воду, то необходима система последовательно соединенных реакторов, число которых зависит от степени минерализации воды и ее чистоты.

Теоретически вода, которая не содержала бы ни одного вида солей, не может быть получена даже при использовании бесчисленного множества пар реакторов с катионо-аниононым обменом. Такая система может быть осуществлена в некотором приближении при использовании аппаратов со смесью катионита и анионита. Каждое зерно такой смеси может рассматриваться как устойчивая система, в которой осуществляется простой процесс ионообмена.

Если смешанный слой ионообменной смолы достаточно велик для того, чтобы число пар реакторов можно было считать практически бесконечно большим, то можно получить глубокую деминерализацию воды независимо от начального содержания солей. Это можно осуществить в комбинированном реакторе (рис. 2.22), заполненном катионитом и анионитом. При работе реакторов этого типа возникают трудности, связанные с регенерацией ионообменной смолы. Один из методов восстановления смолы заключается в гидравлическом удалении более легкого анионита после его регенерации. Очищенные аниониты возвращаются в реактор и перемешиваются воздухом, после чего деминерализацию воды можно начинать вновь.

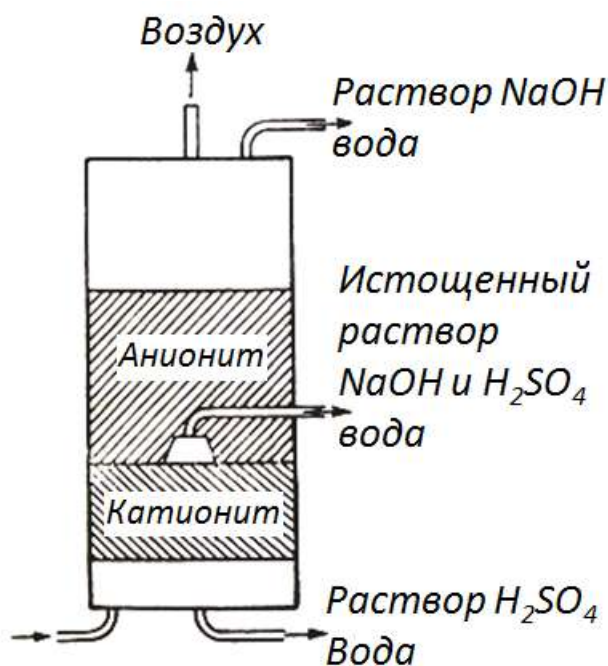


Рис. 2.22. Схема комбинированного реактора

В реакторе со смешанным слоем смолы (сверху – слой анионита и ниже – слой катионита) регенерация осуществляется следующим образом:

1) через оба слоя пропускают раствор, восстанавливающий анионит, после чего слой катионита промывают раствором кислоты, которая удаляется с поверхности раздела слоев;

2) через анионит пропускают сверху вниз регенеративный раствор и одновременно через слой катионита – кислоту (снизу вверх).

Использованный раствор удаляется с границы раздела слоев. В таком же порядке

осуществляется и промывка (см. рис. 2.22).

Во всех случаях анионит должен промываться деминерализованной водой, чтобы избежать образования плохо растворимых гидратов окиси магния и кальция.

Соотношение между высотой слоя катионита и анионита зависит от состава очищаемой воды, адсорбционных сил ионообменного слоя и кинетических особенностей процесса.

2.5. Совмещенные реакторы

Многие химические реакции равновесны, и достаточно полному превращению веществ в реакторе мешает накопление продуктов. В сильно экзотермических процессах приходится удалять теплоту из реактора без ее достаточно полного использования. Поэтому в промышленности все чаще используются технологии, в которых осуществляется эффективное совмещение функций химического превращения и разделения смесей в одном аппарате или агрегате, по сути работающих как единый аппарат.

Это дает возможность:

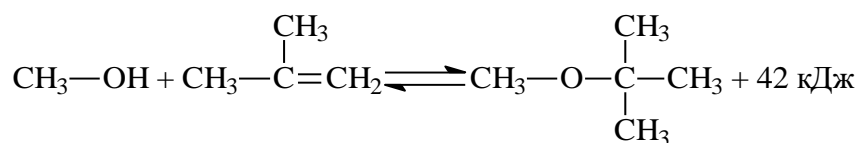
1) непрерывно выводить продукты реакции и балластные вещества из реакционной зоны, что существенно повышает эффективность процессов с равновесными реакциями;

2) создавать при противоточной подаче реагентов на противоположных концах реакционной зоны избыток того или иного реагента, что обеспечивает глубокую конверсию взаимодействующего с ним реагента;

3) использовать в реакционно-ректификационных процессах теплоту экзотермических реакций для непрерывного удаления из реакционной зоны продуктов реакции и балластных веществ.

В промышленности широко используют совмещенные реакционно-ректификационные и реакционно-экстракционные процессы (так называемые каталитическую дистилляцию и каталитическую экстракцию).

Весьма широкое использование в промышленности нашел процесс получения метил-трет-бутилового эфира (МТБЭ), служащего высокооктановым компонентом бензина, по реакции



Реакция является равновесной и сильно экзотермической, причем равновесная конверсия в МТБЭ при эквимольном соотношении реагентов и температуре 70 °С не превышает 84 %.

Использование каталитической дистилляции позволяет достигать конверсии, близкой к 100%-й.

Схема процесса каталитической дистилляции приведена на рис. 2.23. В средней части аппарата расположен крупнозернистый (формованный) сульфокатионитный катализатор. Верхняя и нижняя части аппарата имеют массообменные устройства (обычно тарелки) и используются,

соответственно, как укрепляющая и исчерпывающая ректификационные зоны.

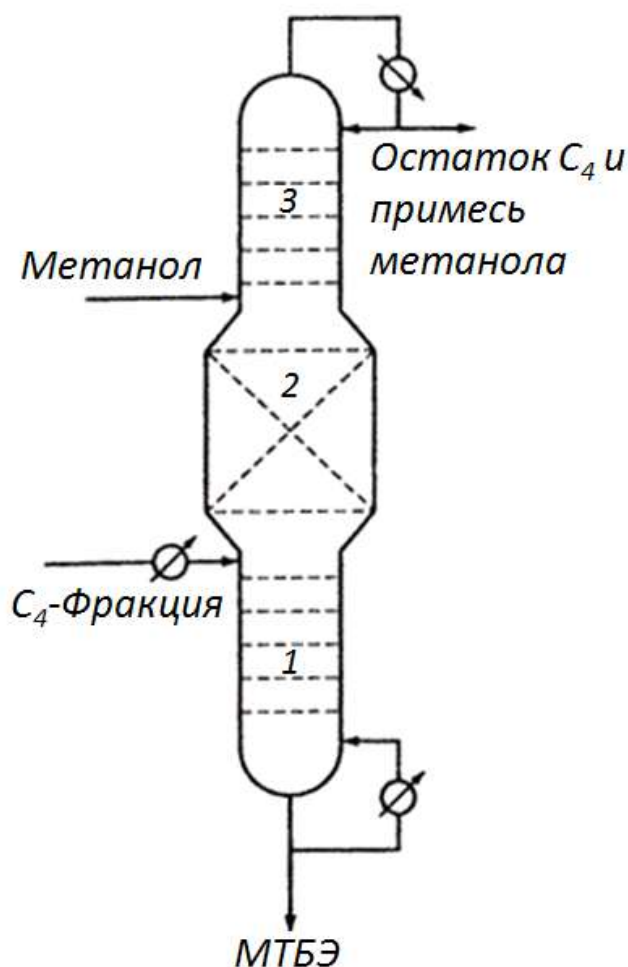


Рис. 2.23. Процесс каталитической дистилляции при получении МТБЭ из изобутенсодержащей C_4 -фракции и метанола:

1 и 3 – ректификационные зоны;
2 – реакционно-ректификационная зона

Выделяющаяся теплота реакции используется для отгонки непрореагировавших углеводородов из реакционной зоны и затем из аппарата (в качестве дистиллята), а также отделения продукта – МТБЭ. В исчерпывающей ректификационной зоне метанол отгоняется от МТБЭ и возвращается в реакционную зону. В результате снизу исчерпывающей ректификационной зоны выводится концентрированный товарный МТБЭ, а сверху укрепляющей – непрореагировавшая углеводородная смесь, практически не содержащая изобутена (менее 1 %). Эти системы весьма эффективны при переработке C_4 -фракций с большой (30–60 %) концентрацией изобутена. Именно такие фракции получают при выделении углеводородов C_4 из реакционных газов пиролиза бензина и каталитического дегидрирования изобутана.

Зоны нередко используют в виде отдельных аппаратов (колонн), соединенных противоточными потоками жидкости и пара так, что они функционируют как единый аппарат.

Часто аппараты каталитической дистилляции сочетают в технологической схеме с прямоточными реакционными аппаратами (форреакторами), предшествующими аппаратам каталитической дистилляции.

Аналогичные процессы используют для производства этил-трет-бутилового эфира из этанола и изобутена C_4 -фракции, а также метил-трет-пентилового эфира из метанола и изопентенов C_5 -фракций.

Каталитическая экстракция используется в промышленности для гидратации изобутена, содержащегося в смесях (фракциях) углеводородов C_4 . В аппарат каталитической экстракции, заполненный крупнозернистым (формованным) сульфокатионитным катализатором, сверху подают воду, а снизу – смесь углеводородов C_4 . Образующийся трет-бутанол частично выводят в смеси с непрореагировавшими углеводородами, а частично – в смеси с водой. Оба выводимых потока по отдельности подвергают ректификации; из них выделяют трет-бутанол с примесью воды. При большом избытке воды по отношению к изобутену (50–100 : 1) в реакторе каталитической экстракции достигается 98–99%-я конверсия изобутена.

Полученный трет-бутанол обычно далее подвергают дегидратации в аппарате реакционно-ректификационного типа, содержащем в средней или верхней части формованный сульфокатионитный катализатор. Сверху аппарата отгоняют высококонцентрированный изобутен, который после дополнительной очистки используют в качестве мономера для синтеза бутилкаучука, а снизу выводят воду.

Библиографический список к главе 2

1. Холланд, Ф. Химические реакторы и смесители для жидкофазных процессов / Ф. Холланд, Ф. Чапман; под ред. Ю.М. Жорова. М.: Химия, 1974. 208 с.
2. Москвичев, Ю.А. Теоретические основы химической технологии: учебное пособие для студентов средних профессиональных учебных заведений / Ю.А. Москвичев, А.К. Григоричев, О.С. Павлов. М.: Академия, 2005. 272 с.
3. Соколов, В.Н. Газожидкостные реакторы / В.Н. Соколов, И.В. Доманский. Л.: Машиностроение, 1976. 216 с.
4. Михаил, Р. Реакторы в химической промышленности / Р. Михаил, К. Кырлогану. Л.: Химия, 1968. 388 с.

3. КАТАЛИТИЧЕСКИЕ РЕАКТОРЫ

3.1. Реакторы для проведения гетерогенных каталитических процессов в системе «газ – твердое тело»

В химических превращениях, происходящих при проведении каталитического процесса в системе «газ – твердое тело», всегда участвует дополнительный компонент – твердый катализатор, который обуславливает специфику таких превращений. На каталитическую реакцию сильное влияние оказывает температура. В зависимости от температуры скорость каталитических реакций имеет максимум, который может изменяться по следующим причинам:

1) реакция на поверхности катализатора обратима; скорость обратной реакции при определенной температуре значительно возрастает, а общая скорость начинает понижаться;

2) адсорбция реагентов обратима; при очень большой температуре скорость десорбции реагентов становится более значительной, чем скорость адсорбции, и общая скорость процесса уменьшается.

Таким образом, для каждой степени превращения можно определить температуру, при которой общая скорость реакции будет максимальной. Такая температура называется оптимальной.

Важной задачей при проведении процессов в каталитических реакторах является обеспечение постоянства оптимальных температур. Обычно это осуществляется следующим образом:

1) разделением реакционного пространства на большое число адиабатических секций, в которые поступают реагенты (и продукты реакции) при оптимальной рабочей температуре, поддерживаемой через стенку реактора путем теплообмена;

2) введением в реакционное пространство инертного теплоносителя (пара, азота, твердого тела и т.д.);

3) введением реагентов в различных точках по длине реакционного пространства;

4) размещением катализатора в трубах таким образом, чтобы поток теплоносителя был перпендикулярен к потоку реагентов;

5) использованием катализатора во взвешенном слое;

6) действием адиабатического реактора в регенеративном цикле.

Последний из перечисленных способов применяется при дегидрогенизации бутана в бутadiен. Например, в первой фазе по эндотермической реакции получают углерод, который оседает на катализаторе. Во второй фазе происходит окисление этого углерода путем введения соответствующего агента и температура в реакционном пространстве повышается. Этот метод тем эффективней, чем короче периоды работы.

Наиболее важным способом обеспечения оптимальных температур в каталитических изотермических реакторах является поперечный (радиальный) перенос тепла.

Некоторые способы размещения поверхности теплообмена в реакторах с катализаторами показаны на рис. 3.1. В качестве теплоносителя могут быть использованы газ, кипящая жидкость, конденсирующиеся пары и т.д.

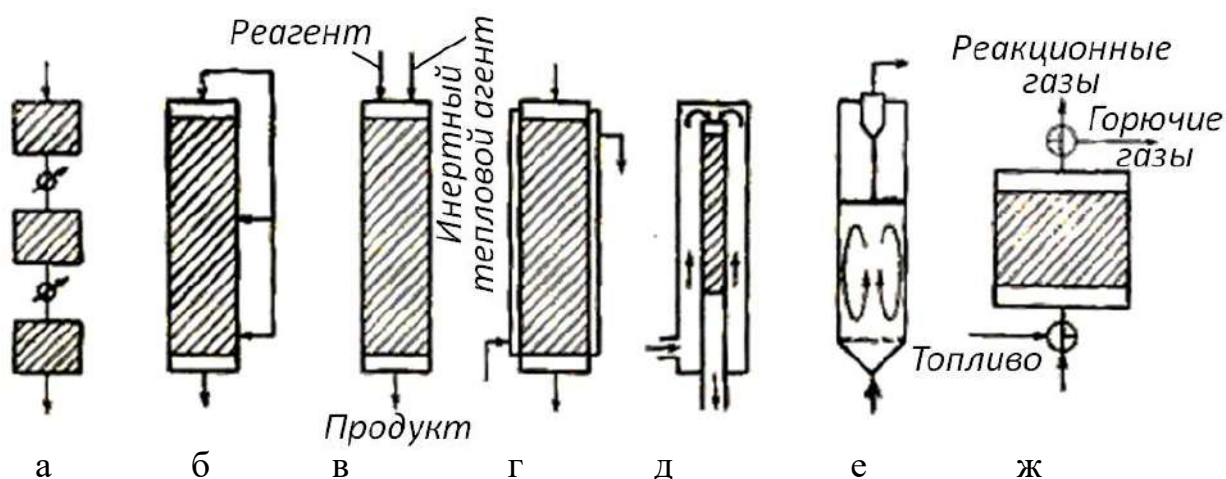


Рис. 3.1. Способы обеспечения постоянства оптимальных температур:

а – разделение реактора на адиабатические секции с теплообменниками между секциями; б – добавление холодных реагентов;

в – одновременная циркуляция реагента и несколько большего количества инертного теплового агента; г – каталитический слой с косвенным теплообменом;

д – каталитический слой с прямым теплообменом с реагентом;

е – движущийся (взвешенный) слой катализатора;

ж – каталитический реактор регенеративного типа

Разнообразие каталитических реакций и большое число типов реакторов, используемых в технологических процессах, требуют прежде всего их классификации. Для лучшего понимания действия каталитических реакторов наиболее показательным критерием классификации будет тот, который учитывает конструктивный тип реактора. По этому критерию каталитические реакторы можно сгруппировать следующим образом:

- 1) реакторы с катализатором в слое;
- 2) реакторы типа теплообменника (с катализатором в трубах или между труб);
- 3) реакторы с ситчатым слоем катализатора;
- 4) реакторы с движущимся (взвешенным) слоем катализатора.

3.1.1. Адиабатические реакторы с катализатором в слое

Адиабатические реакторы с катализатором в слое представляют собой цилиндрические вертикальные сосуды, в которых катализатор размещен на перфорированных пластинах. Число слоев катализатора и их высота зависят от скорости реакции, активности катализатора и интервалов рабочей температуры.

В каждом слое происходят в основном адиабатические процессы. Повышение температуры выше установленной приводит к разрушению катализатора (экзотермическому процессу). Поэтому в реакторе необходимо поддерживать оптимальный уровень рабочих температур (путем теплообмена внутри слоя, добавлением инертного теплоносителя и т.д.). В адиабатическом реакторе для конверсии ацетилена из разбавленного газа в ацетон используют ацетилен, полученный при парциальном окислении метана кислородом. Ацетилен с концентрацией, близкой к 8 %, в смеси с водородом и окисью углерода нагревают до 350 °С, добавляют пары воды и пропускают через каталитическую массу, расположенную тремя неравными слоями в стальном цилиндрическом реакторе, облицованном огнеупорным материалом (рис. 3.2).

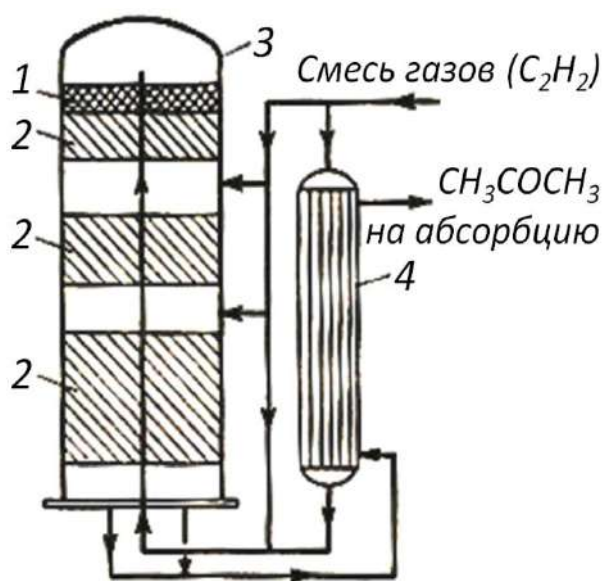


Рис. 3.2. Адиабатический реактор для конверсии ацетилена из разбавленного газа в ацетон:
1 – слой колец Рашига; 2 – слой катализатора; 3 – корпус реактора;
4 – теплообменник

Газы поступают в реактор в нижней его части через центральный трубопровод, который проходит через все три слоя катализатора. Над первым слоем катализатора (начиная сверху) расположены керамические кольца Рашига для улавливания возможных механических примесей и равномерного распределения газов по сечению реактора.

На катализаторе из пастообразной окиси цинка с графитом (или с другим носителем) происходит превращение ацетилена в ацетон: $H_2O + 2C_2H_2 \rightarrow CH_3COCH_3 + CO$.

Реакция сильно экзотермична, и температура быстро возрастает от 350 °С на входе в реактор до 420–430 °С после первого слоя. Введением определенного количества свежего газа (–110 °С) смесь приводят к нужной температуре. Таким же образом поступают со смесью и перед третьим

слоем катализатора. На выходе из реактора газообразные продукты имеют температуру 460–470 °С и нагревают в трубчатом теплообменнике исходные газы, поступающие в реактор.

3.1.2. Каталитические реакторы типа теплообменника

Реакторы типа теплообменника широко используются для получения как неорганических (серной и азотной кислот, аммиака и т.д.), так и органических веществ (метана, формальдегида, фталевого ангидрида, винилхлорида и т.д.). Примером данного типа реакторов может служить реактор для синтеза метанола.

Реакция между водородом и окисью углерода с образованием метанола



происходит с большим выделением тепла и уменьшением объема в реакторах, сходных с реактором для синтеза аммиака.

В качестве сырья используют синтез-газ ($\text{CO} + 2\text{H}_2$), получаемый путем каталитического превращения метана при давлении 12–14 атм или газификацией твердого горючего. В последнее время синтез-газ получают также из отходов газов при производстве ацетилена парциальным окислением.

В процессе синтеза метанола применяют главным образом катализаторы на основе никеля. Реакция происходит при температуре 400 °С и давлении ~300 атм. Ранее для синтеза метанола применяли небольшие реакторы, а затем стали использовать более мощные реакторы производительностью до 100–120 т метанола в сутки (высота реактора – 12 м, внутренний диаметр – 800 мм, наружный – 990 мм, загрузка катализатора – 2,4 м³).

Регулировать температуру при синтезе метанола сложнее, чем при производстве аммиака, из-за многочисленных побочных, сильно экзотермических реакций. По этой причине в различные точки реактора дополнительно вводят, кроме синтез-газа, холодные газы.

Колонна синтеза (рис. 3.3) состоит из цилиндрического наружного кожуха, внутри которого находятся два теплообменника. Трубчатый теплообменник нагревает свежий газ, который охлаждает стенки колонны и циркулирует через пространство между трубами. Подогреватель, помещенный в коробке катализатора, омывается нагретым в трубчатом теплообменнике газом (движение снизу вверх). Газ, нагретый приблизительно до температуры 400 °С, поступает в реакционное пространство, движется через массу катализатора сверху вниз, а потом проходит трубы теплообменника и покидает колонну.

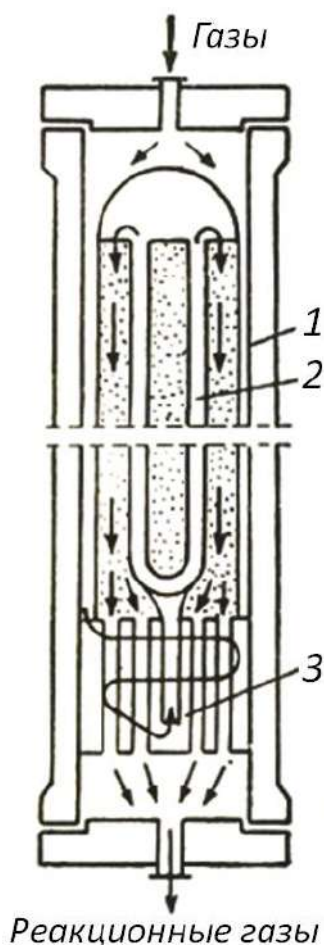


Рис. 3.3. Реактор для синтеза метанола при давлении 325 атм:
1 – наружный цилиндрический кожух из стали;
2 – подогреватель;
3 – теплообменник

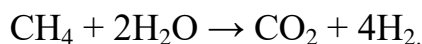
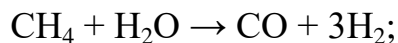
Температура в реакторе поддерживается введением холодных газов в различные точки реактора и увеличением скорости потоков газа или с помощью снижения давления.

К каталитическим реакторам типа теплообменника относятся также реактор для крекинга метана парами воды, который состоит из большого числа стальных труб (с 25 % Cr и 20 % Ni), выдерживающих высокие температуры и воздействие водорода. Трубы заполнены катализатором на основе никеля, размещенным на нескольких ситах. Катализатор спрессован в форме колец Рашига.

Трубы с катализатором расположены в печах цилиндрической или параллелепипедной формы и поддерживаются сверху специальным приспособлением, допускающим расширение без деформации. В нижней части трубы не закреплены.

В верхней части реактора расположены газовые горелки особой конструкции, охлаждаемые водой.

Реактор изображен на рис. 3.4 (показан цифрой 2 также способ крепления и подвеса труб). В трубы вводится смесь метана с паром в соотношении 1 : 2–2,5 при температуре 350 °С. Путем теплообмена с горючими газами смесь достигает температуры 800 °С, при которой в присутствии катализатора происходят следующие реакции:



Первая реакция преобладает. При 100 °С и небольшом избытке пара происходит только она.

Тепло, необходимое для проведения крекинга (обе реакции эндотермические), подводится сверху путем сжигания газа. Горючие газы движутся противотоком реакционным газам. Температура наружной поверхности труб достигает 1300 °С.

Для реактора используют трубы диаметром 156/168 мм и длиной 7980 мм. Катализатором заполнено 6130 мм всей высоты труб, причем нагревать трубу можно только по высоте 6000 мм. Тепловая нагрузка труб 83736 кДж/(м²·ч) при общей нагрузке 146538 кДж/(м³·ч).

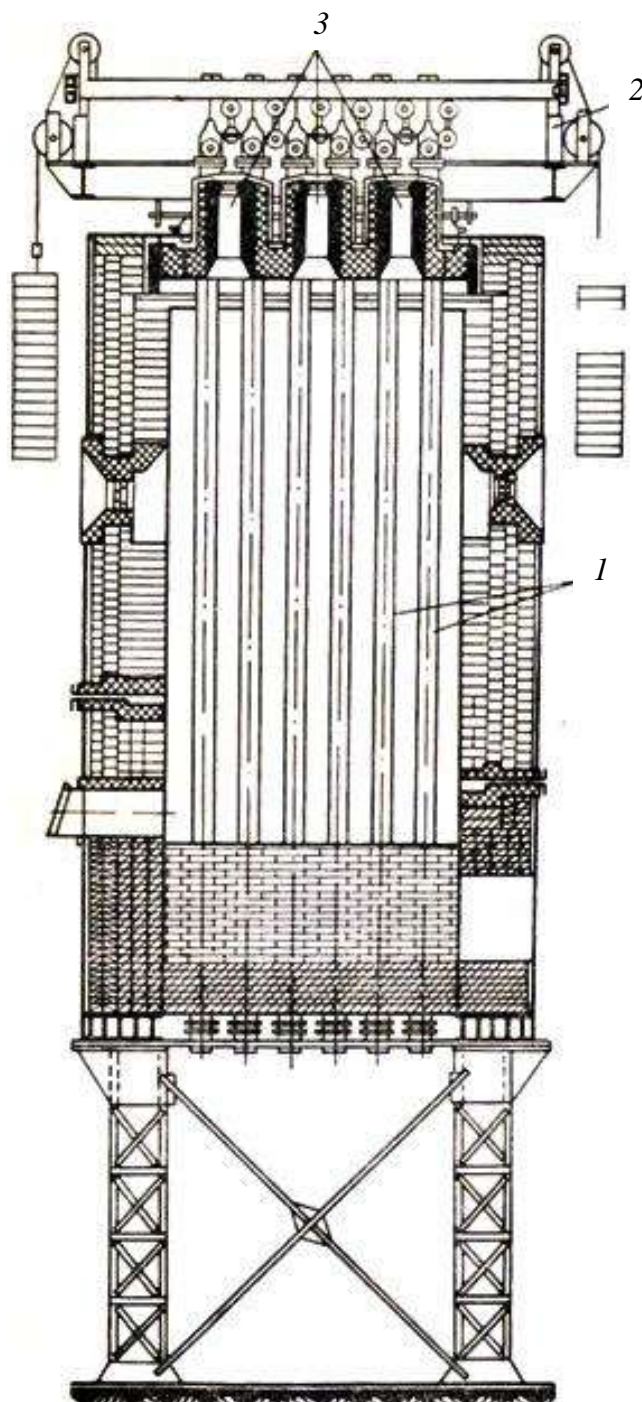


Рис. 3.4. Реактор для каталитического крекинга метана парами воды:
 1 – трубы с катализатором; 2 – система, обеспечивающая расширение;
 3 – камеры пламени инжекторов для газообразного метана

3.1.3. Изотермические адиабатные реакторы с ситчатым слоем катализатора

Реакторы с катализатором в очень тонком слое в виде металлических сит используют для проведения реакций, протекающих с большой скоростью; определяющим этапом процесса в этом случае служит диффузия.

В промышленности реакторы такого типа применяют, например, для окисления аммиака, производства азотной кислоты, формальдегида и т.д.

Реакторы для окисления аммиака (конверторы) в целях уменьшения потерь тепла должны иметь как можно меньшие объемы при максимальной поверхности сит катализатора. Поэтому очень важно, чтобы газы находились в контакте с катализатором в течение минимального времени. Это осуществляется с помощью специальной конструкции реактора: он имеет форму цилиндра, заканчивающегося с обеих сторон усеченными конусами (диффузорами). Цилиндрический корпус реактора

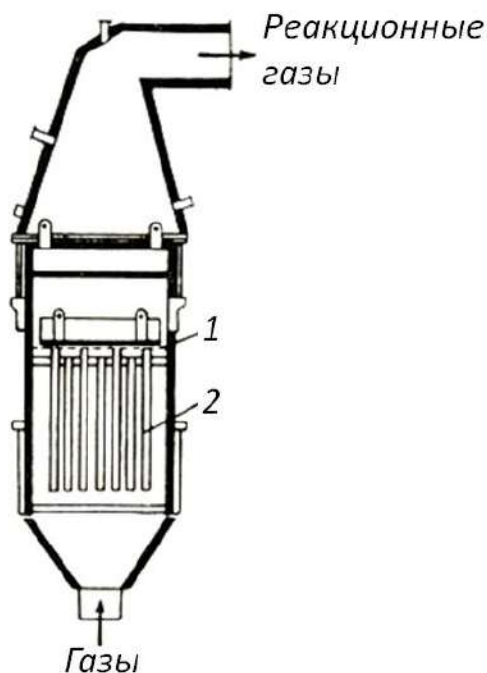


Рис. 3.5. Реактор (конвертер) для окисления аммиака в окись азота:
1 – сита (Pt-PtRh);
2 – фильтровальные трубы

изготавливают из хромоникелевой стали или из чугуна, облицованного алюминием (в основном используют те материалы, которые не оказывают влияния на разложение аммиака при высокой температуре).

Смесь реагентов входит в реактор (рис. 3.5) в нижней его части, проходит через поролиновые фильтровальные трубы длиной 1 м и диаметром 60 мм, а потом движется через слой колец Рашига, расположенных над поролитом и ситами (полосами) катализатора из Pt-PtRh с линейной скоростью, необходимой для обеспечения максимальной производительности по окиси азота. Реакционные газы собирают в верхнем конусе из огнеупорной стали (имеется тепловая изоляция) и затем удаляют из реактора.

Для приведения в действие реактора полосы предварительно нагревают пламенем водорода или

алкена. Реактор снабжен смотровым отверстием, через которое измеряется (или определяется визуально) температура сит.

Диаметр реактора в зоне полос катализатора обычно равен 1–2 м. В последнее время изготавливают реакторы диаметром до 3 м.

Современные реакторы, работающие при атмосферном давлении и температуре 800–850 °С, имеют три сита с катализатором. Загрузка катализатора составляет 0,6 кг Pt на 1 т NH_3 в сутки. Смесь реагентов подогревают до 200 °С в теплообменнике перед входом в реактор.

Степень превращения аммиака в окись азота возрастает с числом используемых сит и, следовательно, с высотой слоя катализатора. В этом случае производительность зависит от рабочего давления.

3.1.4. Каталитические реакторы с движущимся слоем

Существуют специальные типы химических реакторов с псевдоожиженным (рис. 3.6а) и движущимся (рис. 3.6б) слоем катализатора. Преимущества этих реакторов: есть возможность непрерывного подвода свежей твердой фазы и удаления отработанной; скорость теплообмена высока; отсутствует зависимость от скорости потока псевдоожижающего агента (газ, пар или жидкость); диапазон свойств используемых твердых частиц (включая суспензии и пасты) и псевдоожижающих агентов крайне широк.

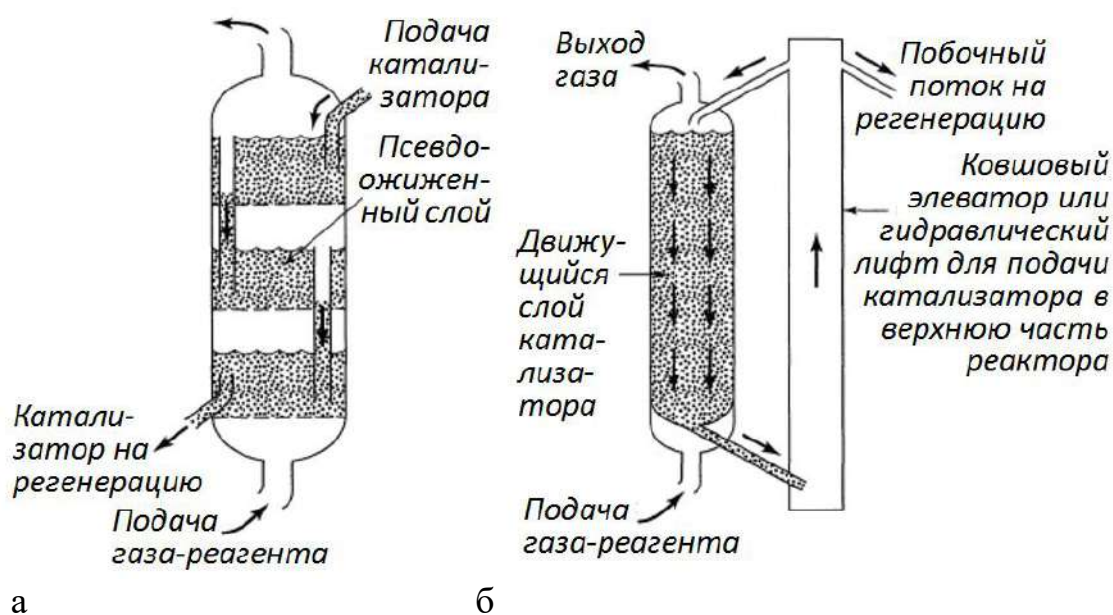


Рис. 3.6. Реактор со слоем катализатора:
а – псевдоожиженным; б – движущимся

Однако использование реакторов с псевдоожиженным и движущимся слоем катализатора имеет ограничения, связанные с тем, что эти реакторы не гарантируют одинакового времени удерживания частиц в слое и не сохраняют свойства твердой фазы. Кроме того, они требуют наличия мощного оборудования для восстановления и очистки катализатора.

Несмотря на недостатки реакторов с псевдоожиженным и движущимся (взвешенным) слоем катализатора, очень часто каталитические процессы целесообразно проводить именно в реакторах данного типа, так как при этом обеспечивается большая поверхность контакта и хороший контроль температур (реакция протекает практически в изотермических условиях). Кроме того, преимущество этих реакторов заключается в возможности сохранения активности катализатора благодаря непрерывному восстановлению некоторой его части и использовании теплоты восстановления (в основном восстановление катализатора является экзотермическим процессом) для осуществления более экономичного теплового баланса процесса. В случае экзотермических реакций

реактор с движущимся слоем имеет более высокий коэффициент массо-передачи, чем реактор с неподвижным слоем.

Каталитические реакторы с движущимся (взвешенным) слоем делятся на группы:

1) с циркуляцией катализатора (процессы каталитического крекинга углеводородов и каталитический гидроформинг);

2) без циркуляции катализатора (производство фталевого ангидрида, прямая гидрогенизация угля, процесс Фишера – Тропша и др.).

Кроме того, существуют полупромышленные и промышленные установки для получения SO_3 , синильной кислоты, окисления аммиака и т.д. Наиболее широко применяются каталитические реакторы с движущимся слоем при крекинге и риформинге.

В реакторе для проведения процесса Фишера – Тропша не происходит циркуляции катализатора. Пропуская газ через взвешенный слой катализатора при определенных условиях температуры и давления, получают углеводороды от газаolina и тяжелых масел (основные продукты) до различных продуктов окисления (вторичные). Реакция сильно экзотермична, поэтому для предупреждения перегрева, которое приводит к распаду продуктов реакции, необходимо осуществлять строгий контроль температур. Реактор для проведения процесса Фишера – Тропша (один из вариантов этого способа) изображен на рис. 3.7.

Реакционные газы вместе с определенным количеством рециркулирующего газа вступают в контакт с катализатором на основе железа при 315°C . В реакционное пространство вводят пучок железных труб, с помощью которых регулируется температура реакции. Продукты реакции отделяются от катализатора в мультициклоне и затем подвергаются разделению.

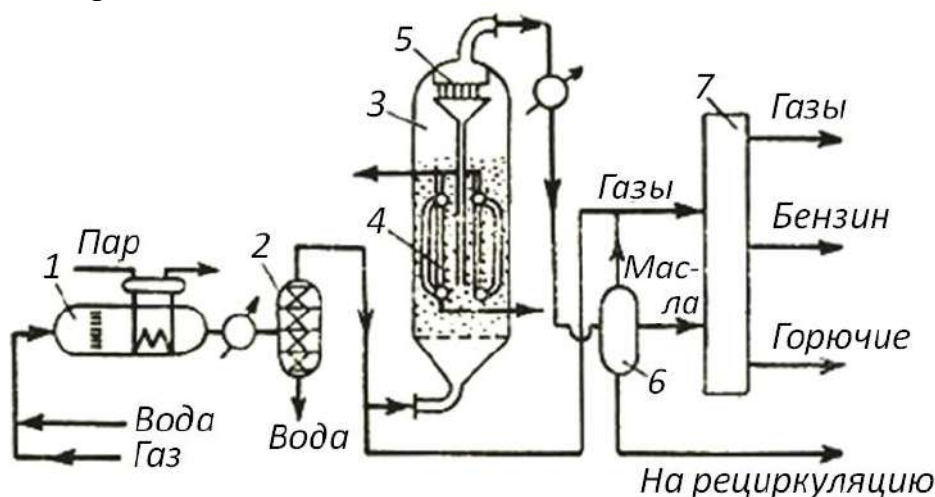


Рис. 3.7. Схема установки для проведения процесса Фишера – Тропша во взвешенном слое: 1 – генератор синтез-газа; 2 – водяной скруббер; 3 – реактор; 4 – теплообменник; 5 – циклон; 6 – сепаратор; 7 – установка для переработки тяжелых продуктов

3.2. Специальные типы каталитических реакторов для исследования кинетики в системе «газ (жидкость) – твердое тело»

Гетерогенные реакции могут протекать в системе, состоящей из двух или более несмешивающихся или частично смешивающихся жидкостей, а также между жидкостью и твердым телом. В первом случае образуется эмульсия, и реакция чаще всего происходит на поверхности раздела фаз, реже в одной из взаимодействующих фаз. Во втором случае жидкость непрерывно проходит сквозь один или несколько слоев неподвижного твердого реагента или твердый реагент поступает в реактор вместе с жидким и реакция происходит при непрерывном перемешивании суспензии.

Поэтому скорость процесса зависит от скорости диффузии компонентов по направлению к поверхности раздела фаз. Следовательно, хорошее перемешивание в условиях диффузионного режима протекания реакции может значительно увеличить скорость всего процесса.

Таким образом, скорость реакции является интегральной величиной, и при изучении кинетики приходится подбирать вид модели, описывающей получаемое интегральное уравнение. Существует два подхода при выборе модели: дифференцирование экспериментальных кривых; сопоставление экспериментальных кривых с различными вариантами моделей, допускающих решение в явном виде.

По поводу проблемы получения данных о скорости реакции в ходе тестирования нового катализатора: если скорость реакции должна оставаться постоянной на всем протяжении реакции, реактор с фиксированным слоем катализатора не может быть использован в лабораторных исследованиях с этой целью. Однако реактор идеального смешения позволяет ее достигнуть, но возникает проблема с реакциями в газовой фазе. Если реакция происходит в жидкой фазе, то полное смешение во многих случаях может быть достигнуто посредством высоких скоростей перемешивания. В случае газов ситуация более сложная. Чтобы преодолеть возникающие сложности, было создано несколько типов реакторов, которые стали коммерчески доступными для лабораторных исследований (рис. 3.8).

Дж. Карберри придумал реактор, в котором корзинки катализатора вращались как мешалка (рис. 3.8а). Более удобной оказалась конструкция Дж. Берти (рис. 3.8б). В его безградиентном реакторе встроенный вентилятор обеспечивает внутреннюю циркуляцию газа (жидкости). Реакторы Берти стали выпускаться как самостоятельное изделие для оснащения лабораторий. Необходимо отметить, что качество смешивания в реакторе данного типа зависит от плотности газа.

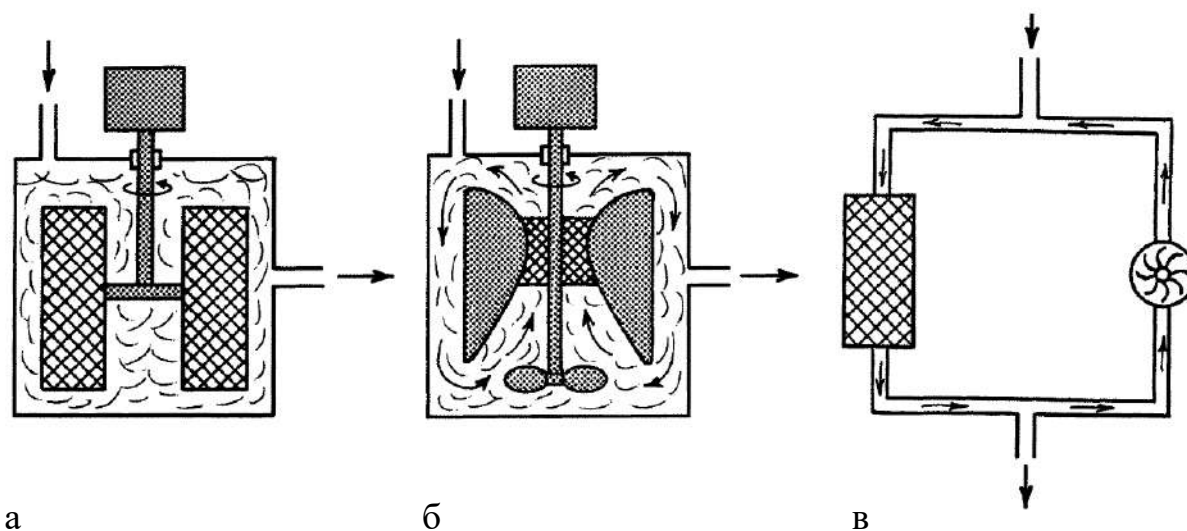


Рис. 3.8. Каталитические реакторы для проведения реакций в системе «газ – твердое тело»: а – Карберри; б – Берти; в – с внешним рециклом

При низкой плотности (в частности, при низких давлениях) смешивание будет неудовлетворительным. Таким образом, реактор Берти наиболее часто используется для реакций, протекающих при давлениях много больше атмосферного. Для циркуляции газа при низком давлении может применяться реактор с внешним рециклом, оборудованный насосом (см. рис. 3.8в). При высокой скорости работы насоса данный реактор приближается к реактору полного смешения непрерывного действия. Таким образом, все указанные типы лабораторных реакторов стали «рабочими лошадками» нефтехимической промышленности, предназначенными для измерения точных данных о скорости реакции.

Несмотря на огромное разнообразие каталитических реакторов для проведения лабораторных и пилотных исследований, в промышленности главным образом находят применение два типа систем (в зависимости от размера частиц катализатора): либо реакторы с суспензией катализатора, в которых реакция осуществляется между подвижными частицами катализатора, газообразной и жидкой фазами, либо реакторы с фиксированным слоем, в которых реакция между газообразной и жидкой фазами протекает на неподвижном катализаторе.

3.3. Трехфазные каталитические реакторы

Трехфазные реакторы («газ – жидкость – твердое тело») играют важную роль в проведении реакций между газовой и жидкой фазой на твердом катализаторе. Они составляют основу производства большого числа интермедиатов и конечных продуктов: синтеза топлива из газа; производства мономеров, фармпрепаратов и обработки нефти. Несмотря

на тот факт, что эти процессы различаются по своей химической природе, почти все они характеризуются двумя общими чертами: необходимостью отвода тепла, выделяющегося в слое катализатора, и обеспечения интенсивного массопереноса реагентов к поверхности катализатора.

R. Kławecka с соавторами выделяют несколько типов реакторов для осуществления гетерогенных каталитических реакций [2]. Они включают реакторы с фиксированным слоем катализатора, трубчатые каталитические реакторы и реакторы кипящего слоя. Однако для реакций в системе «газ – жидкость – твердое тело» обычно разрабатываются специальные типы реакторов (например, с обтекаемым слоем катализатора или колонный реактор с барботажем) для определенных условий реакции.

Реакторы, работающие в непрерывном режиме (трубчатые и колонные), широко используются в случае гетерогенных систем. Трубчатые реакторы позволяют осуществлять интенсивный теплообмен в зоне реакции и гарантируют одинаковое время удерживания всех частиц в потоке. Колонные реакторы по структуре не подходят для интенсивного теплообмена, поэтому применяются только в тех случаях, когда подвод (удаление) тепла в реакционной зоне либо не требуется вовсе, либо требуется в ограниченном количестве. В колонных реакторах очень важно создать однородное распределение потока через поперечное сечение колонны. В этом случае реакторы обычно оборудуются циркуляционными петлями для рецикла любых непрореагировавших веществ.

Реакторы, в которых диффузионные эффекты могут быть точно предсказаны, являются трубчатыми. Эти реакторы иногда заполняют твердым материалом, чтобы ускорить массоперенос между фазами и снизить изменение времени удерживания частиц реагента. В трехфазной каталитической реакции трубчатые реакторы с насыпным слоем часто используют как модельные реакторы. Они могут работать как с непрерывным потоком газа, так и при распределении жидкой фазы (так называемые реакторы с обтекаемым слоем катализатора), а также при распределении газа и непрерывной жидкой фазе, текущей через слой катализатора (осуществляется барботаж газа, причем катализатор находится в виде суспензии в жидкой фазе). Варьирование направления течения газа и жидкости в системе, т.е. спутные нисходящие и восходящие потоки, противоток (рис. 3.9а–в), рассматривается как один из наиболее важных факторов.

Альтернативный тип реактора – суспензионный реактор, сосуд, в котором газообразный реагент диспергируется в жидкую фазу, содержащую суспендированный твердый катализатор. При высоком отношении скорости подачи потока жидкости к диаметру реактора такой трехфазный реактор часто называют реактором с кипящим слоем (реактор с высокой концентрацией твердых частиц в кипящем слое, в котором частицы катализатора удерживаются в суспендированном состоянии за счет восходящего движения жидкого реагента и потока газа (рис. 3.9г) или

колонным реактором с барботажом при низкой концентрации твердой фазы (рис. 3.9д)).

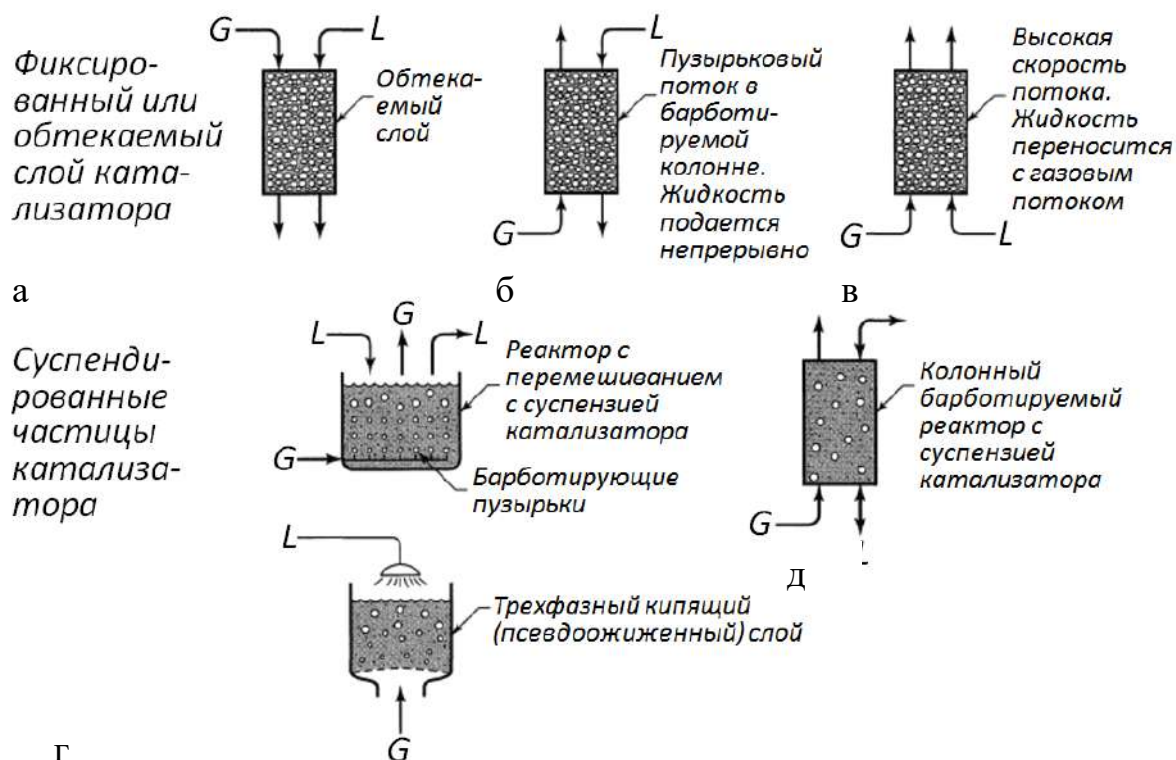


Рис. 3.9. Типы реакторов с различным направлением потоков газа G и жидкости L для реакции, катализируемой твердым катализатором:

- а – спутные нисходящие потоки; б – противоток;
- в – спутные восходящие потоки;
- г – суспендированный и кипящий слой катализатора;
- д – колонный реактор с барботажом

3.3.1. Реакторы с суспендированным катализатором

Как правило, реакторы с суспендированным катализатором (реакторы с мешалкой) используются, если требуется произвести сравнительно маленький объем продукции. В таких реакторных системах легко организовать эффективный температурный контроль и интенсивный массоперенос между всеми фазами, что позволяет проводить реакцию при более низком давлении по сравнению с реакторами с фиксированным слоем катализатора. Однако реакторы с суспендированным катализатором имеют несколько недостатков:

1) сложность отделения продукта от катализатора в связи с истиранием катализатора (в ходе реакции некоторые частицы уменьшаются в размерах и достигают в некоторых случаях 10 мкм или меньше) и эффектами слипания, вызванными образованием побочных продуктов – смол – на поверхности катализатора;

2) износ оборудования (мешалок, труб, насосов и т.д.), вызванный движущимися тяжелыми частичками;

3) низкая производительность реактора на единицу его объема (включая емкости для приготовления катализатора, фильтрующие аппараты и т.д.), хотя скорость реакции, отнесенная к массе катализатора, состоящего из каталитических частиц малого диаметра, достаточно высока;

4) сложность организации непрерывного процесса с учетом стадии приготовления катализатора и его регенерации.

Тем не менее указанные реакторы широко используются в промышленности ввиду своей надежности и стабильности на многоцелевом производстве, легкости контроля процесса и процедуры масштабирования.

3.3.2. Реакторы с фиксированным слоем катализатора

Трехфазные реакторы с фиксированным слоем являются альтернативой процессам с суспендированным катализатором и широко применяются в промышленности. Главное преимущество этих реакторов состоит в отсутствии стадии отделения катализатора. Реакторы с фиксированным слоем, по сравнению с реакторами с суспендированным катализатором, имеют недостатки, вытекающие из необходимости работы со сравнительно крупными частицами катализатора:

1) значительно более высокое давление, продиктованное низкими степенью использования катализатора из-за внутренней диффузии и эффективностью массопереноса «газ – жидкость – твердое тело»;

2) сложность температурного контроля в экзотермических реакциях и проблемы с так называемыми «горячими пятнами», которые могут приводить к неконтролируемому нагреванию реактора, иногда приводящему к его разрушению;

3) необходимость равномерного распределения газа и жидкости в реакторе и установки сложного оборудования в случае рецикла газа.

Реакторы с обтекаемым слоем катализатора (trickle-bed reactors (TBR)) и барботажные колонные реакторы (bubbling columns (BC)) являются наиболее часто используемыми. В них достигаются эффективное удаление тепла, а также интенсивный массоперенос от газа к жидкости и от жидкости к твердому телу за счет рецикла газа, пропускаемого через слой катализатора в количестве, значительно превышающем требуемое для проведения реакции.

Разница между TBR и BC состоит лишь в том, что в первом случае имеют место либо двухфазный сонаправленный (направление – сверху вниз) поток газа и жидкости, либо противоположно направленные потоки (т.е. жидкость обтекает слой катализатора, двигаясь сверху вниз, а газ

подается в нижней части реактора), тогда как ВС работают в условиях сонаправленного (снизу вверх) потока газа и жидкости (рис. 3.10). Хотя в случае ВС возможен и противоположный вариант – разнонаправленные потоки газа и жидкости.

Среди указанных типов реакторов наиболее часто используемыми являются TBR, в которых газообразные и жидкие реагенты двигаются сонаправленно сверху вниз через слой катализатора. Данный способ организации процесса позволяет использовать разные режимы течения реагентов и является наиболее удобным для промышленных целей. Реакторы с восходящим потоком (ВС) применяются, когда необходимо обеспечить полноту смачивания катализатора и в то же время иметь высокое время удерживания жидкости. Противоточные реакторы обеспечивают возможность селективного удаления побочных продуктов, которые могут выступать в качестве ингибиторов катализатора, например в процессах обессеривания при нефтепереработке, где сероводород может оказывать ингибирующее действие.

Имеются также, кроме направления потоков жидкости и газа, и другие важные различия в работе TBR и ВС:

ВС, как правило, эксплуатируются при значительно бóльших расходах жидкости и газа, чем TBR в условиях, близких к условиям затопления;

для того чтобы достигнуть высоких расходов, в случае с ВС используются частицы катализаторов большего размера; между этими частицами сохраняется значительная доля пустот, а также широко варьируются формы частиц катализаторов (например, седла Берля, кольца Рашига и др.), причем сами катализаторы представляют собой пеллеты, экструдаты или сферы;

в ВС лабораторного размера значительная часть абсорбции может происходить в слое жидкости, стекающей по стенке реактора. В TBR стенка не вносит никакого вклада в реакцию, но пристеночный поток является возможным обходным путем движения жидкости;

каталитические пеллеты в TBR обычно пористые, тогда как в случае с ВС они, как правило, непористые. Жидкость, удерживаемая в порах, может быть основной частью общего поглощения жидкости. Характеристики смачиваемости катализаторов могут существенно отличаться.

Общеизвестно, что TBR работают при различных режимах течения реагентов (рис. 3.11).

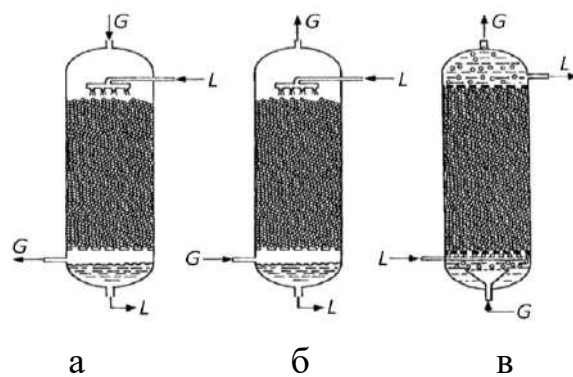


Рис. 3.10. Схемы трехфазных TBR и BC
с фиксированным слоем катализатора:

- а – TBR с сонаправленными потоками газа G и жидкости L ;
 б – TBR с противоположно направленными потоками газа и жидкости;
 в – BC с сонаправленными потоками газа и жидкости

Существуют различные режимы течения в TBR:

1) при низких скоростях потока жидкости и газа жидкость стекает по частицам в виде тонкой пленки толщиной порядка одной десятой миллиметра, а газовая фаза представляет собой непрерывную фазу, заполняющую пустоты внутри реактора. Этот режим называется струйным (trickle), или газонепрерывным;

2) при низких расходах жидкости и высоких расходах газа появляется капельный режим, или режим тумана. Жидкая пленка разбивается на мелкие капли и уносится с газовой фазой;

3) режим импульсного потока может наблюдаться при более высоких скоростях потока жидкости и газа. Жидкость периодически блокирует небольшие каналы между частицами катализатора и образует жидкие «пробки», препятствующие потоку газа;

4) при дальнейшем увеличении скорости потока жидкость переходит в непрерывную фазу, а газ в виде равномерной пузырьковой дисперсии движется вниз по слою, т.е. возникает непрерывный поток жидкости с диспергированным газом.

В режиме струйного течения варианты обтекания гранул катализатора жидкостью также могут быть различные (рис. 3.12) и варьироваться от тонких струек жидкости до прерывистых пленок.

Предсказать, какой режим течения будет в реакторе в каждом конкретном случае, достаточно сложно, и требуется проведение дополнительных исследований по моделированию режима течения. В этом отношении некоторые общие выводы были сделаны Al-Dahhan и др.:

1) когда давления различных газов, различающихся по молекулярной массе, установлены таким образом, чтобы достичь одинаковой плотности газа, граница перехода от струйного режима к импульсному (рис. 3.11), падение давления двухфазного потока и задержка жидкости, имеют

одинаковые значения при одних и тех же поверхностных скоростях газа и жидкости. Это означает, что гидродинамика TBR под давлением H_2 может быть экспериментально продублирована с использованием более тяжелых газов при более низких давлениях, например, для TBR при давлении H_2 40 МПа граница перехода потока от струйного режима течения к импульсному совпадает с границей перехода при давлении аргона 1,6 МПа при той же температуре;

2) граница перехода от струйного режима течения к импульсному не изменяется, если плотность газа составляет менее $2,3 \text{ кг/м}^3$. Таким образом, TBR под давлением водорода в несколько МПа могут быть смоделированы с помощью атмосферного воздуха;

3) при более высокой плотности газа (т.е. более $2,3 \text{ кг/м}^3$) граница перехода от струйного режима течения к импульсному при заданной поверхностной скорости жидкости (или газа) сдвигается в сторону более высоких поверхностных скоростей газа или жидкости; в итоге расширяется диапазон выбора скоростей для работы реактора при повышенном давлении;

4) при любом уровне давления переход от струйного режима к импульсному происходит при меньшей пропускной способности реактора для жидкой фазы с большей вязкостью, чем для менее вязких жидкостей;

5) если жидкости пенятся при атмосферном давлении, они пенятся также и при более высоких давлениях. Поверхностная скорость газа, соответствующая переходу от пенистого к пенисто-импульсному течению, снижается с повышением давления. При этом независимо от давления наступление режима пенисто-импульсного течения задерживается по мере того, как повышается пропускная способность реактора по отношению к жидкой фазе;

6) упаковка TBR катализатором с повышенной долей гидрофобного материала в составе имеет тенденцию расширять границы действия струйного режима течения, задерживая наступление режима импульсного течения до более высоких скоростей потока жидкости при заданном расходе газа.

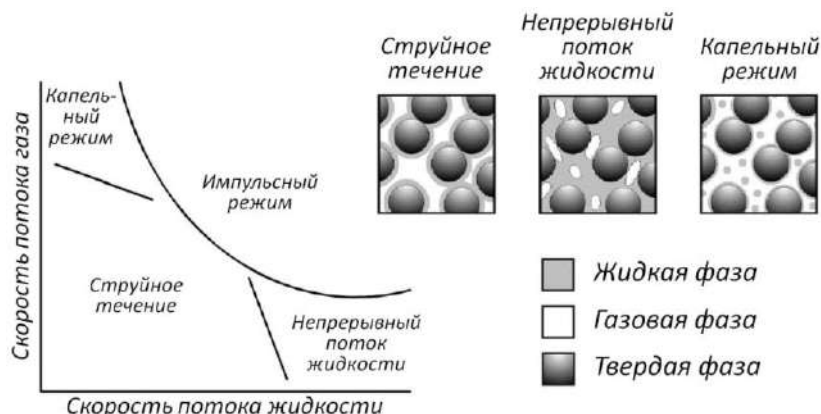


Рис. 3.11. Различные режимы течения в TBR в зависимости от расхода газа и жидкости

TBR в нефтяной промышленности могут эксплуатироваться в самых различных условиях (в зависимости от свойств исходного сырья и типа реакции). Обычно менее реакционноспособные фракции, которые, как правило, находятся в более высоком диапазоне температур кипения и обладают большей вязкостью в условиях окружающей среды, обрабатываются при более низких расходах жидкости.

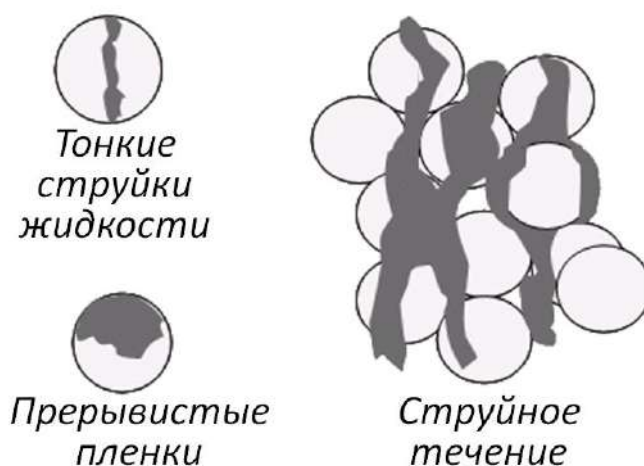


Рис. 3.12. Варианты обтекания гранул катализатора жидкостью

Репрезентативные линейные скорости потока жидкости L варьируются от 10 до 100 ф./ч (0,83–8,3 кг/(м² · с) при плотности 1 г/см³) для смазочных масел, тяжелых газойлей или остаточных фракций и 100–300 ф./ч (8,3–25 кг/(м² · с) для нафталиновых фракций при условии, что входящий поток полностью находится в жидкой фазе. Для более легких фракций это обычно не так, и большая часть входящего потока фактически будет присутствовать в виде пара. Часовые объемные скорости жидкости (liquid hourly space velocity, LHSV), т.е. объемы жидкости, подаваемые в час на единицу объема реактора, могут варьироваться от 0,5 до 10 ч⁻¹. Часть водорода всегда подается с углеводородной фракцией, а отношение расхода водорода к расходу жидкости обычно рассчитывается как соотношение объема H₂ (выраженного при стандартной температуре и давлении) к баррелю обрабатываемого входящего потока (стандартный кубический фут/баррель (scf/bbl)). 1000 scf/bbl эквивалентно примерно 0,02 кг (H₂)/кг (сырья).

Линейная скорость потока газа G , см/с (при стандартных условиях), рассчитывается как

$$G = \frac{L \cdot (\text{scf/bbl})}{5,6},$$

где L также выражается в см/с.

Репрезентативные значения варьируются от 2000 до 3000 scf/bbl для гидрообессеривания тяжелого газойля, 5000 scf/bbl для гидрообессеривания тяжелого остатка и от 5000 до 10000 scf/bbl для гидрокрекинга. В случае с мягкой обработкой водородом (гидроочисткой) могут использоваться малые коэффициенты отношения количества водорода к исходному сырью. Репрезентативные условия эксплуатации для различных процессов нефтепереработки обычно следующие: общее давление – от 500 до 1500 ф./дюйм² (34 до 102 атм) (в редких случаях более высокое), температура – от 650 до 800 °F (345–425 °C). Частицы катализатора обычно диаметром от 1/8 до 1/32 дюйма (от 0,32 до 0,08 см).

Крайне важным вопросом в работе TBR и BC является проблема удаления тепла из слоя катализатора. Если теплота реакции не удаляется из слоя, то невозможно прогнозирование протекания реакции, так как высокая температура приведет как к низкой селективности, так и к возможному неконтролируемому ускорению процесса.

Для проведения сильно экзотермических реакций в трубчатых реакторах часто используется внешний теплообменник для поддержания температуры на входе на заданном уровне. Схема TBR с внешним теплообменником дана на рис. 3.13. Синтез аммиака и производство серной кислоты являются одними из промышленных примеров использования таких реакторов. Эта конфигурация также известна как автотермический режим, т.е. процесс способен поддерживать соответствующую температуру реакции на входе в реактор с помощью тепла, выделяемого самой реакцией. Однако одного внешнего теплообменника часто бывает недостаточно, требуется дополнительное удаление тепла из слоя катализатора.

Существует несколько методов удаления тепла из слоя катализатора:

- 1) через стенку реактора (трубчатый реактор с фиксированным слоем катализатора);
- 2) помещением теплообменников внутрь слоя (рис. 3.14);
- 3) с помощью рецикла газа через слой катализатора (рис. 3.15);
- 4) с помощью дополнительного введения охлажденного рециркулирующего газа в различные секции реактора;
- 5) рециклом жидкости.

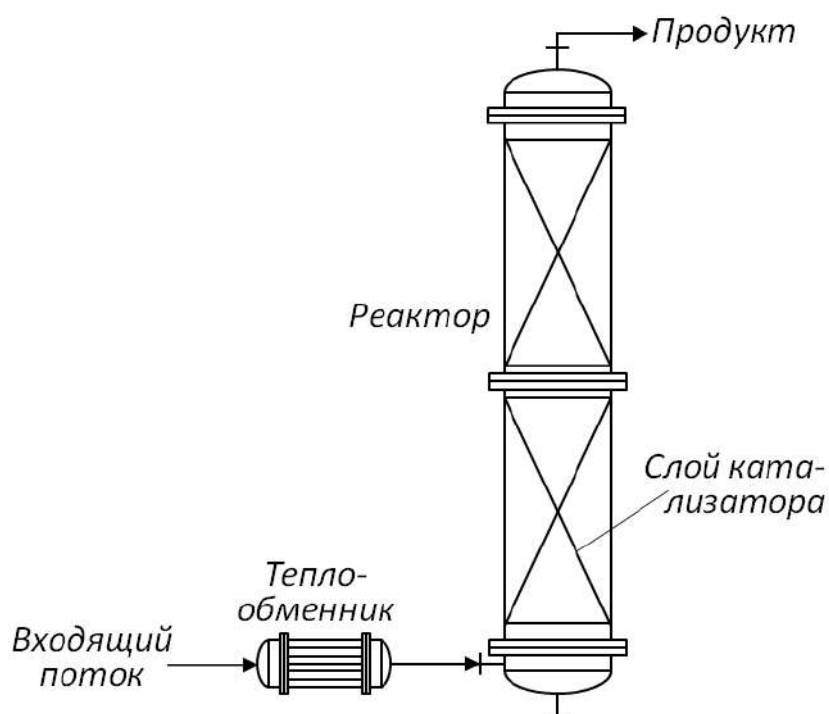


Рис. 3.13. Схематичное изображение реактора, оборудованного внешним теплообменником

Применение трубчатых реакторов требует комплекса мер для обеспечения нужных термодинамических условий в каждой трубке. Поскольку теплоперенос в радиальном направлении неэффективен для удаления тепла, трубки реактора в промышленных образцах имеют диаметр 4–8 см. Поэтому необходимо использовать специальное оборудование для загрузки и выгрузки катализатора.

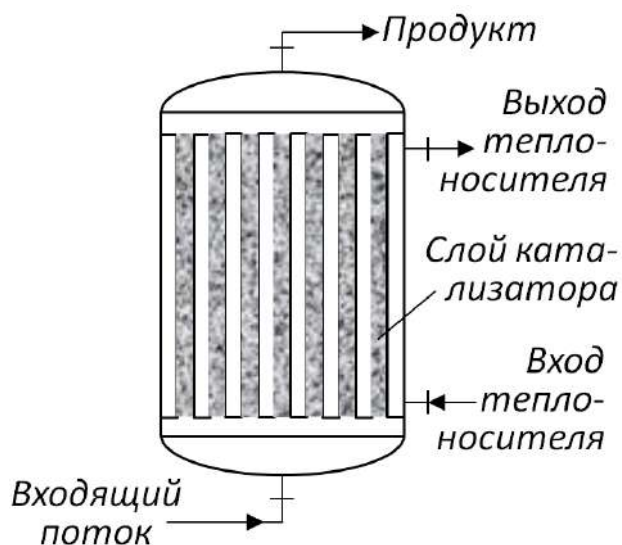


Рис. 3.14. Схематичное изображение неізотермического неадиабатического трубчатого каталитического реактора

Реакторы с теплообменниками в каталитическом слое (см. рис. 3.14) редко применяются в промышленности. Проблема заключается в том, что нельзя осуществить требуемый температурный контроль, так как катализатор теряет активность в ходе использования. Как результат, зона максимального выделения тепла может изменить свое положение в слое. Более того, подавляющее большинство реакций сопровождается образованием высокомолекулярных смол в качестве побочных продуктов, которые могут покрывать теплопроводящую поверхность и существенно снизить теплопроводность теплообменников.

Реакторы с дополнительным введением газа в промежуточные секции слоя катализатора для охлаждения последнего иногда могут применяться в промышленности. Однако сотрудники-операторы предпочитают не использовать эту модель ввиду сложности контроля алгоритма подачи газа и неэффективного удаления тепла из слоя катализатора.

3.3.2.1. Трехфазные реакторы с рециклом газа

TBR и BC с рециклом газа часто используются для проведения экзотермических реакций (таких как гидрирование нитросоединений, олефинов и альдегидов).

Непрерывный процесс проводится в реакторе (рис. 3.15), в котором жидкость и газ проходят через катализатор совместно. Реакционное тепло удаляется в теплообменнике, установленном на линии рецикла газа. После пропускания через теплообменник охлажденная жидкость и газ поступают в сепаратор. Из сепаратора отбирается продукт, таким образом, уровень жидкости остается постоянным, а газ передается в реактор с помощью компрессора. Если в ходе реакции формируются побочные газообразные продукты, их можно непрерывно удалять из сепаратора. Свежий газ автоматически подается системой контроля давления, которая удерживает давление в реакторе на постоянном уровне. Во многих промышленных установках компрессор не может работать при высокой температуре. Это обуславливает необходимость использования двух теплообменников: охлаждение перед компрессором (теплообменник) и нагревание после него (теплообменник). Если компрессор работает при высоких температурах, то требуется только холодильник.

Температурный режим реактора в значительной мере обусловлен рециклом предварительно охлажденного газа. Температурный контроль реактора, а следовательно, и рецикл газа определяются рядом технологических условий. Желательно начинать реакцию в реакторе при минимальной температуре, при которой реакция будет иметь приемлемую скорость. При прохождении через слой катализатора температура реакционной смеси будет повышаться из-за адиабатического нагрева ΔT_{ad} (температурные потери через стенки промышленных TBR и BC, имеющих диаметры больше 30 см, незначительны).

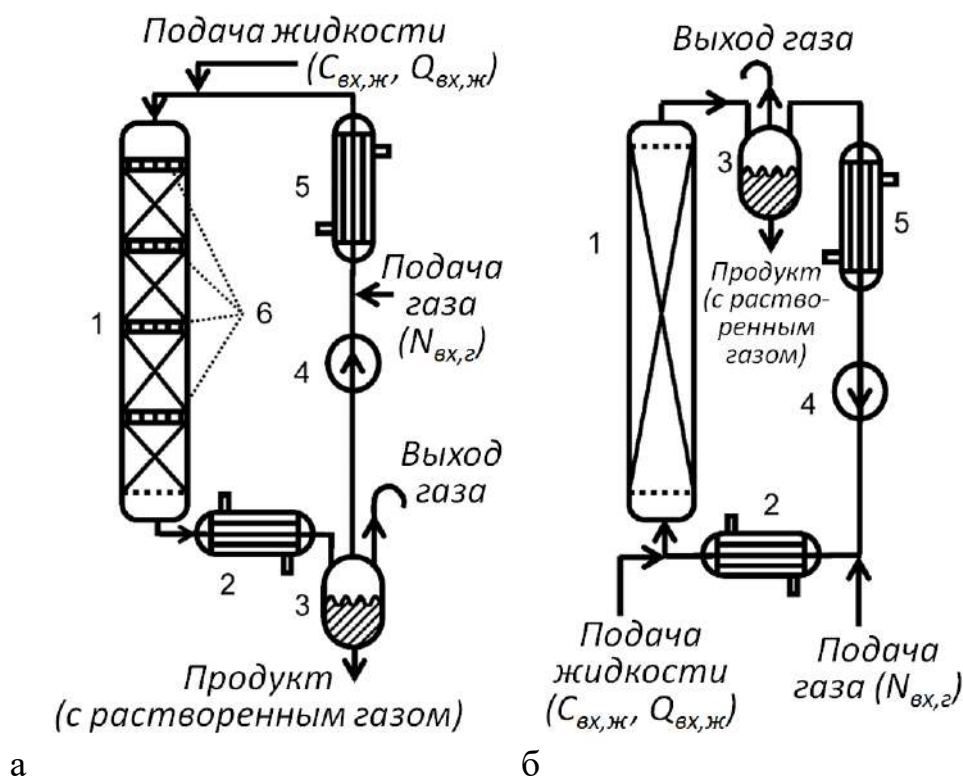


Рис. 3.15. Схемы трехфазных реакторов с фиксированным слоем катализатора и рециклом газа: а – ТВР; б – ВС;
 1 – реактор с катализатором; 2 – холодильник; 3 – сепаратор;
 4 – компрессор; 5 – теплообменник; 6 – распределитель газа/жидкости

В то же время температура реакционной смеси в конце каталитического слоя ($T_{вых} = T_0 + \Delta T_{ад}$) должна быть меньше, чем температура, при которой будет образовываться заметное количество побочных продуктов. Обычно температура в реакторе для получения продуктов тонкого синтеза и фармацевтических препаратов около $T_0 = 50\text{--}100^\circ\text{C}$ в начале и $T_{вых} = 130\text{--}160^\circ\text{C}$ на выходе из реактора. Для некоторых интермедиатов реакция проводится при температуре $T_0 = 150\text{--}250^\circ\text{C}$ в начале и $T_{вых} = 250\text{--}300^\circ\text{C}$ на выходе. При гидрообработке нефти температура варьируется от $\sim 300\text{--}400^\circ\text{C}$ и выше.

Почти все реакции сопровождаются дезактивацией катализатора. Чтобы увеличить время жизни катализатора используется определенная стратегия. Адиабатическое нагревание реакционной смеси $\Delta T_{ад}$ устраняется, поэтому температура на выходе из реактора будет на $20\text{--}50^\circ\text{C}$ ниже, чем максимально возможная, что исключает формирование побочных продуктов. Поскольку катализатор теряет активность, начальная температура (а следовательно, и на выходе) увеличивается для компенсации снижения производительности катализатора в ходе всего процесса.

Реакционное тепло, выделяемое в реакторе, повышает температуру жидкости и газа. Тепловой баланс выражается уравнением

$$Q_{n.ж} X_{ж} C_{вх.ж} (-\Delta H) = (N_{рец.г} c_{p.г} + Q_{n.ж} c_{p.ж} \rho_{ж}) \Delta T_{ад},$$

где $Q_{n.ж}$ – объемная скорость потока жидкости, м³/ч;

$X_{ж}$ – конверсия жидкости;

$C_{вх.ж}$ – концентрация жидкого компонента во входящем потоке, моль/м³;

$-\Delta H$ – теплота реакции, Дж/моль;

$N_{рец.г}$ – скорость потока рециклового газа, моль/ч;

$c_{p.г}$ – удельная теплоемкость газа, Дж/моль/К;

$c_{p.ж}$ – удельная теплоемкость жидкости, Дж/кг/К;

$\rho_{ж}$ – плотность жидкости, кг/м³.

Левая часть уравнения – теплота, выделившаяся в ходе реакции, а правая – теплота, направленная на нагрев газовой и жидкой фаз на температуру $\Delta T_{ад}$, которая в большинстве промышленных реакторов составляет 15–50 °С.

Значения скоростей рецикла газа для некоторых реакций гидрирования даны в табл. 3.1.

Таблица 3.1

Скорости рецикла газа и энергозатраты в ВС и TBR

Процесс	Допустимое $\Delta T_{ад}$, К	Скорости рецикла газа, $N_{рец.г}/N_{вх.г}$	Энергозатраты на моль, кДж/моль
Динитротриэтилбензол в диаминотриэтилбензол (30 % в метаноле)	15	420	780
Нитропарафины C ₁₂ -C ₁₄ в аминопарафины (30 % в метаноле)	15	430	400
Ацетон в изопропанол	70	46	300
3,4-Дихлорнитробензол в 3,4-дихлоранилин (30 % в толуоле)	15	420	370
2,4-динитроанилин в триаминобензол (30 % в диметилформамиде)	15	420	740
Фурфурол в тетрагидрофурфуриловый спирт	20	130	126
Фурфурол в фурфуриловый спирт	20	140	43
Нитробензол в анилин	15	420	290
<i>n</i> -Нитрохлорбензол в <i>n</i> -хлоранилин (30 % в толуоле)	15	410	370

Промышленные реакторы с рециклом газа характеризуются очень высокими скоростями газовой фазы ($U_g \geq 40$ см/с). Давление на жидкую фазу обуславливает ее растекание по поверхности катализатора и приводит в некоторых случаях к сквозным каналам газа через слой катализатора.

Промышленные вентиляторы обеспечивают необходимую скорость рецикла и могут работать под давлением меньше 200–300 бар. Обычный перепад давлений, который может быть достигнут, составляет около 10–15 бар, что включает перепад давления как в слое катализатора, так и в трубопроводе. Таким образом, энергетические затраты на рецикл газа составляют значительную долю в стоимости продукции.

Количество энергии, требующееся для рецикла газа, может быть уменьшено в реакторах, работающих при высоких давлениях (рис. 3.16). Однако чем выше давление, тем больше стоимость оборудования и строже меры по обеспечению безопасности процесса. Более того, необходимо помнить, что рост давления приводит к изменению диаграммы двухфазного потока, так как скорость газа становится меньше и растет подъем жидкости. В результате может измениться механизм массопереноса газообразного и жидкого компонентов к поверхности катализатора (особенно в ВС).

Размер частиц, используемых в реакторах с фиксированным слоем, сильно ограничен. С одной стороны, они должны быть как можно меньше, чтобы уменьшить диффузионное торможение внутри частиц, а с другой – применение маленьких частиц приводит к значительному увеличению перепада давлений. Как правило, в промышленных реакторах используются частицы размером 1–10 мм (в основном 3–5 мм).

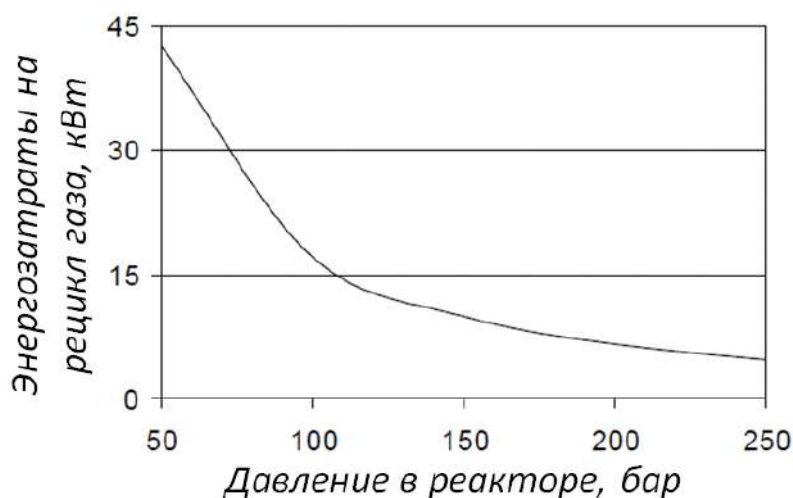


Рис. 3.16. Энергозатраты на рецикл газа в зависимости от давления (пример для реакции гидрирования динитротриэтилбензола)

Во многих промышленных реакциях катализаторы, используемые в реакторах с фиксированным слоем, очень активны. Это означает, что общая скорость реакции определяется массопереносом реагентов к поверхности катализатора.

Часто отмечают, что в процессах гидрирования и окисления скорость химической реакции лимитируется массопереносом водорода или

кислорода. Во многих промышленных процессах реактор работает в условиях относительно высоких концентраций жидких компонентов на входе и очень низких на выходе.

Идеальный вариант для проведения реакции – случай, когда концентрация жидкого компонента L соответствует стехиометрической концентрации газа на поверхности катализатора и, если катализатор активен, обе концентрации равны нулю (рис. 3.17).

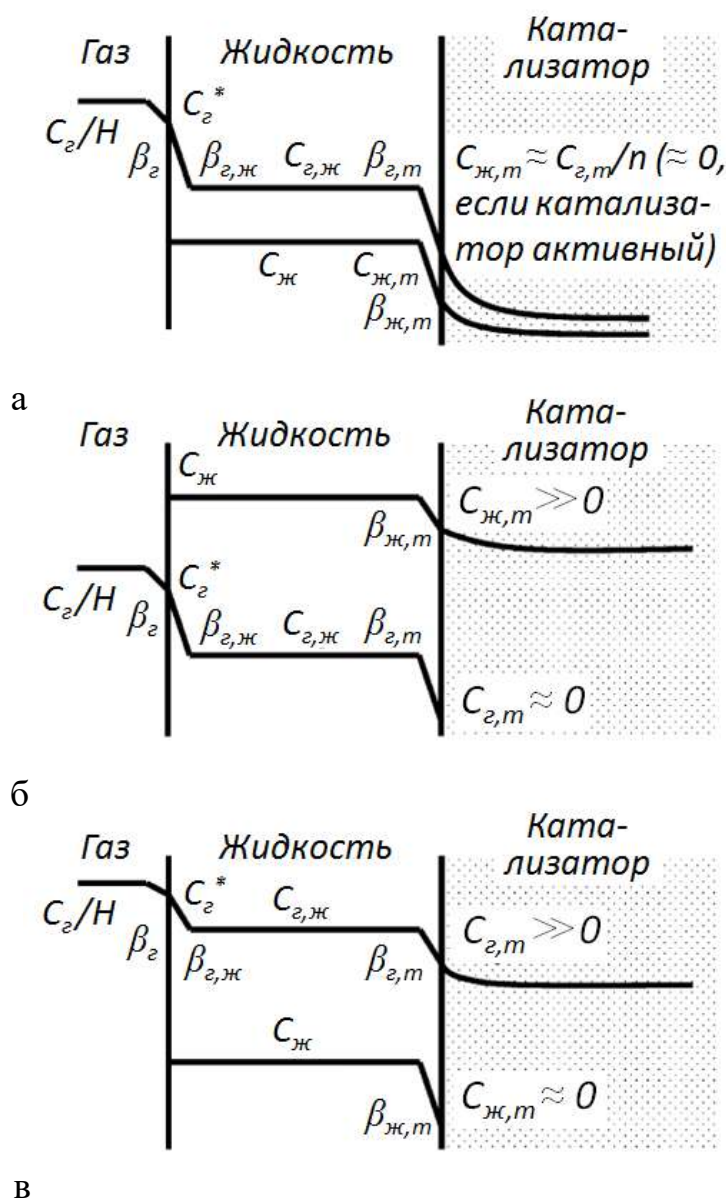


Рис. 3.17. Механизм массопереноса газообразных и жидких реагентов к поверхности катализатора с профилем концентраций: а – идеальным; б – реальным в начале реактора; в – реальным в конце реактора

Однако такие газы, как водород и кислород, плохо растворимы в жидкостях. В результате в начале реактора концентрация жидкого

компонента значительно превышает отношение. Из-за того, что сопротивление массопереноса от газа к жидкости (или жидкости к твердому веществу) играет существенную роль в общем массопереносе «газ – твердое тело», существует громадная разница между концентрациями газа и жидкости в объеме жидкости (как и между концентрациями газа и жидкости на поверхности катализатора). Другими словами, общая скорость реакции определяется только массопереносом газа через объем жидкости к поверхности катализатора.

В конце слоя катализатора концентрация жидкого компонента в объеме и на поверхности катализатора уменьшается, и роль газообразного и жидкого реагентов меняется. В этой части слоя катализатора концентрация газообразного компонента как в объеме жидкости, так и на поверхности катализатора становится выше соответствующей концентрации жидкого реагента, и, следовательно, скорость реакции зависит только от массопереноса жидкого компонента к поверхности катализатора (рис. 3.18).

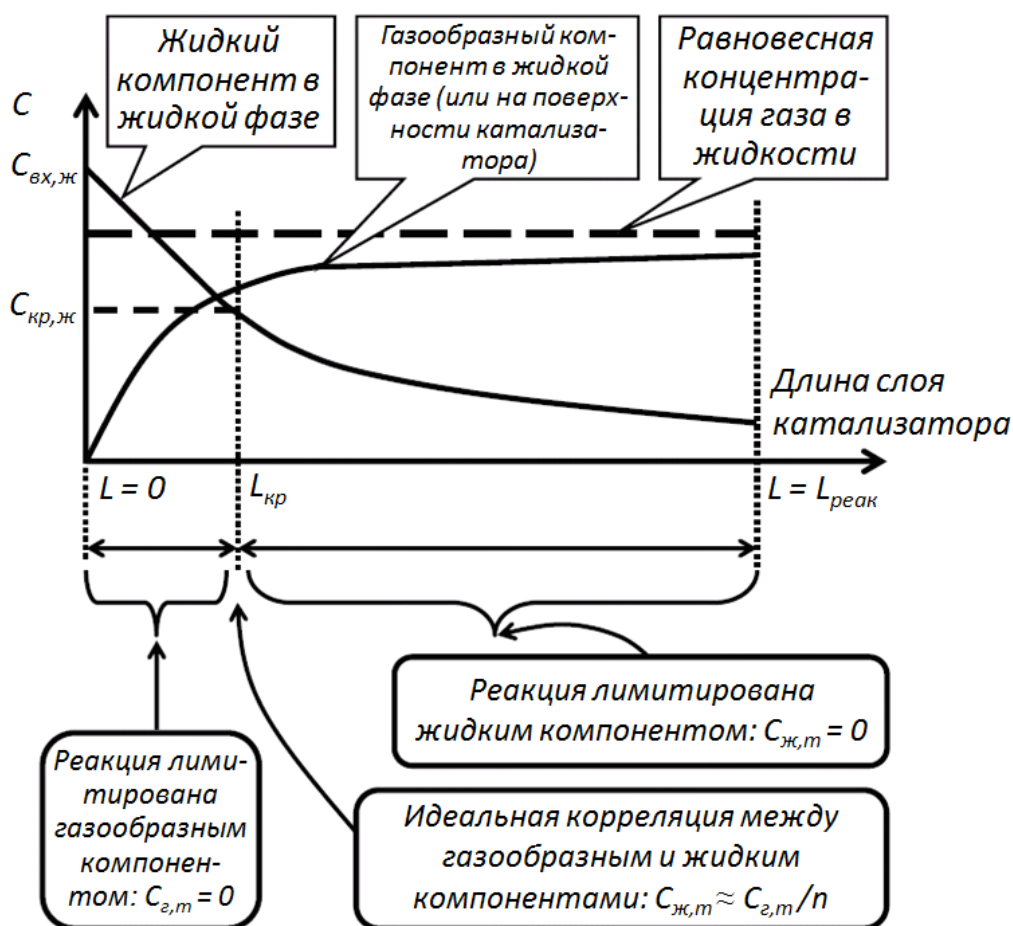


Рис. 3.18. Концентрационный профиль жидкости и газа по длине слоя катализатора

Концентрация жидкого компонента $C_{кр.ж}$, соответствующая смене механизма массопереноса, может быть выражена уравнением

$$C_{кр.ж} = \frac{C_г}{nH} \frac{\beta_{г.тв}}{\beta_{ж.тв}},$$

где $C_г$ – концентрация газообразного компонента в газовой фазе, моль/м³);

H – константа Генри;

n – стехиометрический коэффициент в уравнении $L(ж) + nG(г) \rightarrow P(ж)$;

$\beta_{г.тв}$ – коэффициент массопередачи через границу «жидкость – твердое тело» для газового компонента, м/с;

$\beta_{ж.тв}$ – коэффициент массопередачи через границу «жидкость – твердое тело» для жидкого компонента, м/с.

Во многих промышленных реакторах концентрация $C_{кр}$ почти в 2 раза меньше, чем концентрация жидкого компонента на входе в реактор. Это позволяет сделать очень важное заключение: высокая концентрация жидкости в начале слоя катализатора не оказывает существенного влияния, так как весь процесс зависит только от массопереноса газообразного реагента. В то же время высокая концентрация газообразного компонента в газовой фазе (или давление в реакторе) не играет роли в последней части слоя катализатора, так как скорость реакции зависит только от массопереноса жидкого компонента. Как правило, эта последняя часть составляет более половины длины слоя катализатора.

Типичный случай в промышленной практике – использование очень активного катализатора. Это означает, что скорость реакции зависит главным образом от способности реакционной системы доставлять газообразные или жидкие реагенты к поверхности катализатора. Массоперенос в ТВР и ВС определяется только гидродинамикой двухфазного потока и физическими свойствами жидкости и газа. Существует только два способа интенсификации массопереноса: либо увеличить скорость газа и/или жидкости, либо уменьшить размер частиц катализатора (уменьшение размер частиц катализатора также приводит к улучшению диффузии внутри частиц). Проанализируем эти возможные шаги улучшения с точки зрения энергопотребления реактора.

Реактор делится на зоны:

первую – зона с высокой концентрацией жидкого компонента, в которой интенсификация массопереноса «газ – жидкость» должна приводить к увеличению скорости реакции. Чтобы сделать коэффициент массопереноса выше на 50 %, необходимо увеличить в этой части каталитического слоя скорость тока газа в 3–7 раз, что означает возрастание энергетических затрат на рецикл газа в 9–49 раз;

вторую – финальная часть реактора, где увеличение массопереноса «газ – жидкость» не приносит результатов, а учитывается только массоперенос «жидкость – твердое тело». На массоперенос «жидкость – твердое тело» может влиять скорость жидкости. Увеличение массопереноса «жидкость – твердое тело» на 50 % означает, что скорость жидкости должна возрасти в 2 раза. Как следствие, скорость насыщенной входящей жидкости, а также рецикла газа должна быть увеличена в 2 раза, чтобы возможно было удалить реакционное тепло. Очевидно, что энергия, необходимая для сжатия газа, также становится приблизительно в 4 раза выше.

Последняя возможность интенсификации массопереноса «газ – жидкость» и «жидкость – твердое тело» – уменьшить частицы катализатора. Эту возможность нельзя использовать, так как это приводит к увеличению перепада давления, который может значительно увеличиться в ходе реакции в результате формирования высокомолекулярных смол на поверхности катализатора, блокирующих каналы между маленькими частицами.

Кроме того, существенным недостатком BC и TBR с рециклом газа является сложность масштабирования (может наблюдаться отличие в коэффициентах массопереноса почти в 10 раз даже для самой простой системы, в которой изучаются только инертные компоненты (как газ, так и жидкость)). Из-за сложности масштабирования остаются нерешенными проблемы недостаточного смачивания, «горячих пятен», изменения физических свойств по длине слоя катализатора, возможности влияния химической реакции на массоперенос.

Кроме того, если теплота реакции не удаляется из всего слоя катализатора или определенной его части, то катализатор может разогреться до высокой температуры, что спровоцирует побочные реакции, также приводящие к выделению значительного количества тепла. Рост температуры приведет к испарению значительного количества жидкости, что может привести к резкому возрастанию давления и, как результат, к разрушению реактора. Возможно, причину такого поведения можно объяснить наличием «мертвых зон» – конгломератов частиц, сравнительно изолированных от окружающего тока. В начальной части слоя катализатора, в которой концентрация жидкого компонента значительно превышает концентрацию газа на поверхности катализатора, концентрация жидкости внутри частицы незначительно отличается от внешней. В связи с неравномерным током газа, вызванным, например, образованием высокомолекулярных побочных продуктов, блокирующих каталитическую частицу, создаются условия, когда удаление тепла с этих частиц неэффективно. Каталитическая частица может нагреваться до адиабатной температуры целевой реакции и даже выше, учитывая побочные реакции. В некоторых случаях в реакторе может наблюдаться

очень интересный процесс – некоторый сорт макропульсаций (осцилляция). Разгон реактора, возникающий в результате осцилляции, происходит за секунды и не может управляться обычными системами контроля. Как правило, должны быть установлены специальные системы, продувающие реактор инертным газом, но это увеличивает капиталовложения и стоимость продукта. Следует подчеркнуть, что резкий скачок температуры, приводящий к разрушению реактора, может быть вызван снижением рецикла газа. Это может произойти даже в том случае, если немедленно прекратить поток жидкости.

3.3.2.2. Трехфазные реакторы с рециклом жидкости

В промышленности СССР в 1980-х гг. TBR и BC с рециклом газа не подошли для производства/реакций некоторых важных продуктов, так как газовые компрессоры, требующиеся как для рециркуляции, так и для подачи газа при высоком давлении, не могли производиться советской машиностроительной отраслью. Чтобы избежать использования таких компрессоров, была разработана технология со стекающей под действием гравитации на поверхность катализатора пленкой жидкости с рециклом жидкости.

Упрощенная технологическая схема изображена на рис. 3.19. Жидкость распределяется по поверхности катализатора и формирует подвижную жидкую пленку, стекающую вниз. Контролируемое нагревание реакционной смеси обеспечивается разбавлением входящего потока жидкости продуктом за счет рецикла. Тепло удаляется с помощью внешнего холодильника, расположенного на линии рецикла. Свежий газ подается автоматически с помощью регулятора давления. Если побочные газообразные продукты нельзя удалить вместе с целевым продуктом в насыщенном состоянии, то необходимо проводить продувку газом. Обычно газ, необходимый для продувки, составляет меньше 5 % от общего количества газа, требующегося для проведения реакции.

В реакторе может осуществляться сонаправленное и противоположно направленное движение газа. Если давление пара в исходной смеси ниже давления пара в продукте, то предпочтительно использовать противоположно направленный ток, что также позволяет повысить конверсию в связи с ректификационным эффектом (при гидрировании ацетона до изопропанола противоположно направленный ток увеличивает конверсию на 3–5 %). Для увеличения производительности реактора процесс можно проводить в две стадии (рис. 3.19б, в); первая часть реактора в данном случае работает с рециклом жидкости. Эта технология дает такую же или более высокую производительность при давлении, которое в несколько раз меньше, чем в TBR и BC с рециклом газа.

Тепловой баланс каталитических реакторов с рециклом жидкости может быть записан в виде

$$Q_{п.ж} X_{ж} C_{вх.ж} (-\Delta H) = \rho_{ж} (Q_{п.ж} + Q_{рец.ж}) c_{p.ж} \Delta T_{ад},$$

где левая его часть – теплота, выделяемая в ходе реакции, а правая – нагрев жидкой фазы на температуру $\Delta T_{ад}$.

В промышленных процессах скорость жидкости $U_{ж}$ меньше 1 см/с (главным образом 0,5–0,8 см/с); максимальная скорость газа $U_г$ меньше 1–4 см/с. Поскольку в этой технологии (рис. 3.19) скорость тока газа в реакторе меняется от максимального значения на входе реактора до нуля, ток газа почти не влияет на ток жидкой пленки. При возрастании скорости тока жидкости $U_{ж}$ толщина пленки жидкости δ также увеличивается. Зависимость толщины пленки от тока жидкости может быть получена аналитически для упрощенного случая (пленка стекает по вертикальной стенке). В этом частном случае δ пропорциональна скорости жидкости в степени 1/3. При возрастании тока жидкости пленка утолщается и, если пространство между частицами катализатора полностью заполняется жидкостью, разрушается пленочное течение.

Необходимо отметить, что энергозатраты при рецикле жидкости значительно меньше, чем для TBR и ВС с рециклом газа.

Поскольку гидродинамическое взаимодействие между стекающей пленкой жидкости и почти неподвижной газовой фазой незаметно, то массопередача через границу «жидкость – твердое тело», равно как и «газ – жидкость», не зависит от скорости газа $U_г$. Оба коэффициента массопередачи пропорциональны $U_{ж}$ в степени 0,5–0,8.

Несмотря на то, что реакторы с фиксированным слоем со стекающей жидкостью широко используются на практике, отсутствуют подходящие зависимости для коэффициентов массопереноса. Все зависимости для массопереноса устанавливают из экспериментов с химически инертными системами, в которых на массоперенос влияют только их физические и гидродинамические свойства. Даже в этих инертных системах коэффициенты массопереноса, определяемые различными исследователями, существенно различаются, поэтому не могут применяться для точного масштабирования.

В действительности механизм массопереноса намного сложнее, чем предполагаемый механизм для двухфазного потока. В трехфазных процессах (таких как гидрирование и окисление) теплота и/или газ, выделяющийся в ходе реакции, могут существенно изменить механизм массопереноса из-за осцилляторного движения жидкости в порах катализатора. Перемешивание пленки жидкости, вызванное осцилляцией, влияет на массоперенос значительно сильнее, чем перемешивание, вызванное током жидкости, что приводит к независимости коэффициентов массопередачи от скорости жидкости. Возможно ускорение массопередачи

приблизительно в 10 раз в результате экзотермического процесса на частице катализатора.

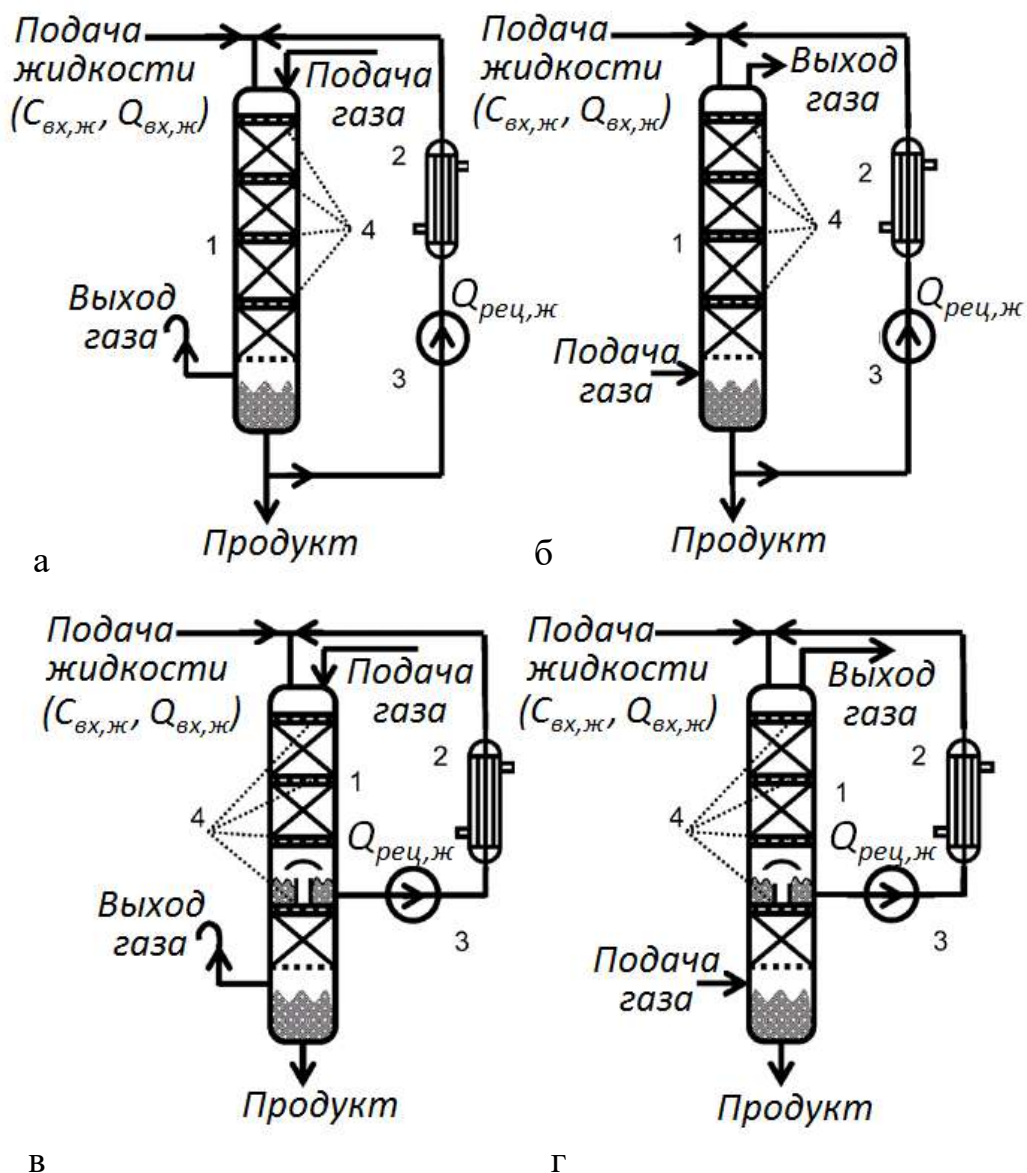


Рис. 3.19. Схемы трехфазных реакторов с рециклом жидкости:
а – сонаправленный поток; б – противоположно направленный поток;
в – сонаправленный поток, двухстадийный процесс;
г – противоположно направленный поток, двухстадийный процесс:
1 – реактор с фазовым сепаратором; 2 – холодильник; 3 – насос;
4 – распределитель жидкости

Как и в случае с рециклом газа, существуют различные подходы к интенсификации реакторов с рециклом жидкости.

Если мы представим процесс с очень активным катализатором, то единственный путь повысить производительность – интенсификация массопереноса за счет повышения скорости жидкости (как упоминалось

выше, скорость газа не влияет на процесс). Исходя из наиболее подходящих размеров для промышленных реакторов ($d_{реак}/L_{реак}$ должно быть как можно ниже), максимальная скорость жидкости составляет около 1 см/с. Это означает, что увеличение скорости жидкости невозможно, так как это может привести к затоплению слоя катализатора.

Процесс с рециклом жидкости можно интенсифицировать, используя двухстадийный реактор (см. рис. 3.19б, в). Определение длины катализатора на обеих стадиях можно провести методами оптимизации с помощью математической модели, основанной на изучении макрокинетики. В некоторых случаях противоположно направленный ток газа увеличивает производительность реактора в связи с ректификационным эффектом, но только до некоторой степени.

Рис. 3.20 можно использовать для определения высоты катализатора в промышленном реакторе как длины, на которой концентрация жидкого компонента уменьшается от концентрации жидкого реагента после перемешивания с рециркулирующим потоком $C_{0,ж}$ до требующейся концентрации на выходе из реактора $C_{вых,ж}$. $C_{0,ж}$ можно рассчитать из материального баланса:

$$C_{0,ж} = \frac{C_{вх,ж} + kC_{вых,ж}}{1 + k},$$

где $k = Q_{реци}/Q_{вх}$.

Диаметр промышленного реактора $d_{реак}$ можно рассчитать из заданного объемного расхода жидкости $Q_{вх,ж}$:

$$d_{реак} = \sqrt{\frac{4Q_{вх,ж}(1+k)}{\pi U_{ж}}}.$$

Чтобы минимизировать цену промышленного реактора, соотношение диаметра реактора к его высоте должно быть как можно ниже. Это означает, что поверхностная скорость жидкости $U_{ж}$ должна иметь максимальное значение, при котором, однако, пленочное течение остается стабильным. Для частиц катализатора диаметром 3–8 мм в промышленных процессах эту скорость рекомендуется принимать равной 0,8 см/с.

Что касается безопасности процессов с рециклом жидкости, то, чтобы избежать ситуации, когда непрерывный поток жидкости будет поступать в реактор в меньшем количестве, чем это необходимо, требуется задействовать автоматическое блокирование подающего насоса.

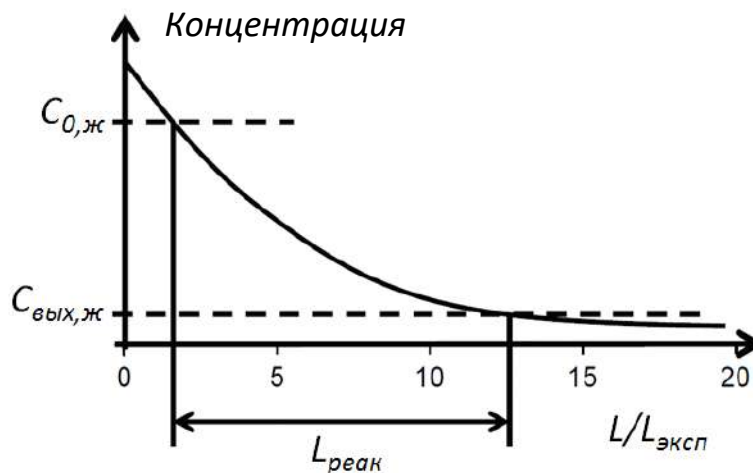


Рис. 3.20. Зависимость концентрации от высоты катализатора

В отличие от технологии с рециклом газа, разгон, связанный с неожиданным разогревом реактора, невозможен, так как реакционная смесь, разбавленная в k раз, может дать адиабатическое нагревание только на $15\text{--}70^\circ\text{C}$, даже если рецикл жидкости останавливается. Поведение при нагреве по этой технологии такое медленное, что даже в случае, если все автоматические блокировки дезактивированы, а системы контроля неисправны, рабочий персонал имеет достаточно времени для предотвращения негативных последствий.

3.3.2.3. Каталитические реакторы с предварительно насыщенным потоком жидкости

В отличие от технологий, где интенсивный массоперенос «газ – жидкость» осуществляется за счет сдвигающего напряжения между газом и жидкостью, создадим технологию, основанную на принципах:

а) чтобы исключить массоперенос «газ – жидкость» в реакторе, будем проводить этот массоперенос в специальном очень эффективном и очень маленьком аппарате, называемом смесителем (сатуратором), перед реактором, затем эта смесь будет поступать в реактор;

б) поскольку только жидкая фаза пропускается через слой катализатора, перепад давления и энергетические затраты на пропускание жидкости очень низки. Это означает: скорость протока жидкости через слой катализатора можно значительно увеличить, что, соответственно, приводит к увеличению массопереноса «жидкость – твердое тело» и, как следствие, производительности реактора;

в) в этой новой технологии перепад давления, в отличие от ранее описанных, не требует сильно ограничить использование маленьких частиц катализатора. Применение частиц малого размера также приведет к интенсификации процесса;

г) поскольку растворимость таких газов, как водород или кислород, низка, а концентрация жидкого компонента относительно выше, чем равновесная концентрация газа в жидкости, рецикл продукта через смеситель необходим для доставки требуемого количества газа в реакционную зону. Рецикл жидкости также обеспечивает удаление реакционного тепла в холодильнике, установленном на рецикловой линии.

В новой технологии реакция начинается уже при необходимых концентрациях газообразного и жидкого реагентов в жидкой фазе. При такой организации процесса не существует разницы в поведении газообразного и жидкого компонентов. Процесс можно представить как реакцию двух компонентов в одной фазе.

После реактора одна часть жидкости (продукта) непрерывно отбирается из реактора, поэтому уровень жидкости в сепараторе остается постоянным, а другая часть с низкой концентрацией газа поступает в смеситель, в котором смешивается со свежим газом (рис. 3.21). После прохождения через смеситель жидкость с растворенным газом поступает в сепаратор. Из сепаратора жидкость, отобранная на рецикл и смешанная с жидкостью, насыщенной свежим газом, поступает в реактор. Реакционное тепло удаляется в холодильнике на линии рецикла. Свежий газ поступает автоматически с помощью устройства, контролирующего давление, поэтому давление остается постоянным в выбранной точке схемы (например, в сепараторе).

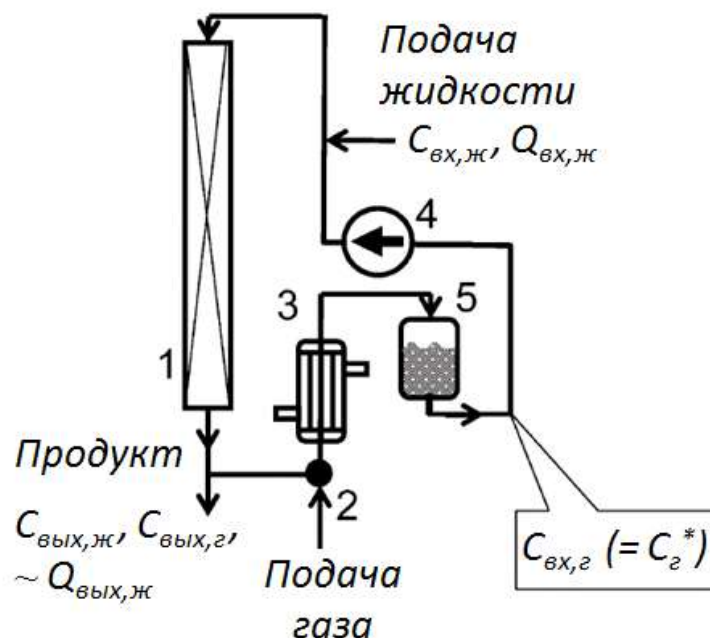


Рис. 3.21. Схема одностадийного реактора с предварительно насыщенным потоком жидкости (POLF):
1 – реактор с катализатором; 2 – сатуратор; 3 – теплообменник;
4 – насос для рецикла жидкости; 5 – сепаратор фаз

Существует, в зависимости от природы реакции и промышленных требований, более 10 различных модификаций схемы, представленной на рис. 3.21. Более 10 различных реакций были реализованы с использованием POLF-технологии (presaturated one liquid flow – «предварительно насыщенный поток жидкости») в лабораторных условиях, на пилотных установках и в промышленном масштабе. Производительность POLF-технологии в несколько раз выше по сравнению с технологией с падающей пленкой жидкости и рециклом жидкости.

Следует отметить некоторые характеристики, которые можно реализовать только с помощью POLF-технологии:

- 1) в слое катализатора можно использовать маленькие частицы без каких-либо трудностей, связанных с перепадом давлений;
- 2) в реактор можно вводить суспензию плохо растворимых компонентов, так как реактор не имеет внутри распределителей жидкости;
- 3) некоторые вещества можно конвертировать без каких-либо растворителей, стоимость производства при этом становится ниже, так как отсутствует дорогая стадия отделения растворителя).

Поскольку в реактор вводится только жидкая фаза, описание гидродинамики проще. Если не предприняты специальные меры во избежание локального формирования пузырьков газа в связи с возможным локальным варьированием температуры и давления, то совсем нельзя учесть проблемы, связанные с эффективностью смачивания, распределением газа и жидкости и пространственной ориентацией (вертикальной, горизонтальной и т.д.). Можно упростить конструкцию реактора. Не требуются внутренние распределители.

Массоперенос при протекании через слой катализатора одной фазы хорошо исследуется. В отличие от двухфазного газожидкостного потока, при котором множество неточностей приводит к разнице между коэффициентами массопереноса, соотношения, описывающие массоперенос в случае однофазного тока, можно использовать с более высокой точностью для оценки промышленных реакторов.

Производительность реактора (часовую объемную скорость жидкости, или LHSV) можно выразить как

$$LHSV \approx \frac{U_{ж}^{0,69}}{d_{ч}^{1...31}}.$$

Таким образом, двукратное возрастание скорости жидкости $U_{ж}$ увеличивает LHSV в 1,6 раза. Двукратное уменьшение частиц катализатора должно давать в 2,5 раза более высокую LHSV. Этот анализ показывает очень высокий потенциал для дальнейшей интенсификации процесса. Для достижения максимальной производительности скорость жидкости должна быть максимальна, а размер частиц катализатора –

минимален. Оба этих фактора увеличивают перепад давлений над слоем катализатора. Максимально допустимый перепад давлений в процессе диктуется технологическими соображениями (такими как эффективность катализатора и его механическая стабильность, возможное образование побочных продуктов на поверхности катализатора, приводящих к забиванию свободного пространства вокруг частиц, и характеристики насоса на линии рецикла).

Однако проектировщики и промышленники доверяют не полностью (и они почти всегда правы) результатам, полученным с помощью математического моделирования.

Наиболее достоверные данные для конструирования или реконструирования промышленной единицы – это информация, полученная с помощью лабораторных или пилотных установок, в которых гидродинамические условия те же, что и в промышленном процессе. Однако существующие трехфазные технологии с двухфазным газожидкостным потоком не позволяют при масштабировании достичь тех же гидродинамических параметров. Воспроизведение скоростей газа и жидкости требует высоты слоя катализатора больше 5–10 м. Естественно, что создание таких реакторов в лабораторных или пилотных условиях – достаточно сложная задача.

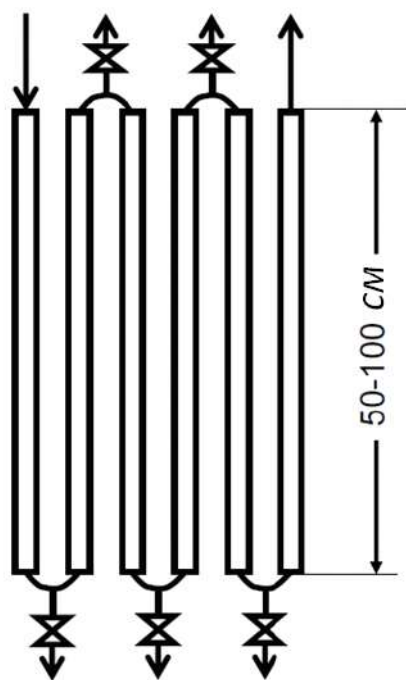


Рис. 3.22. Трубчатый многосекционный реактор

В POLF-технологии можно сконструировать лабораторный или пилотный реактор любой длины, так как направление тока жидкой фазы не играет роли. Полученный реактор позволит измерять профили концентраций как жидкого, так и газообразного компонентов (с помощью разделения в обычном стеклянном шприце) с помощью клапанов, установленных между секциями реактора (рис. 3.22).

POLF-технология, по сравнению с существующими, самая безопасная. Если температурный контроль нарушен, не произойдет разгона, так как концентрация растворенного газа настолько мала, что нагрев реакционной смеси не может превысить 10–30 °С. В отличие от технологий, в которых возможно только одно направление потока жидкости (вертикальное), эта технология позволяет перекачивать жидкость в различных направлениях. Реактор с внутренними перегородками (рис. 3.23) будет обладать производительностью в 2,6 раза большей, чем реактор без перегородок.

Другим методом интенсификации является применение двух или более стадий. Двухстадийный процесс увеличивает производительность катализатора по крайней мере в два раза (рис. 3.24).

Очевидно, что возрастание равновесной концентрации газа и, следовательно, концентрации жидкости ведут к росту общей скорости реакции. Равновесную концентрацию газообразного компонента можно повысить либо за счет более высокого давления в реакторе (что предполагает увеличение стоимости капитальных затрат и безопасности процесса), либо за счет применения определенных жидкостей (носителей газа), которые обладают значительно большей растворимостью газа, чем обычные растворители.

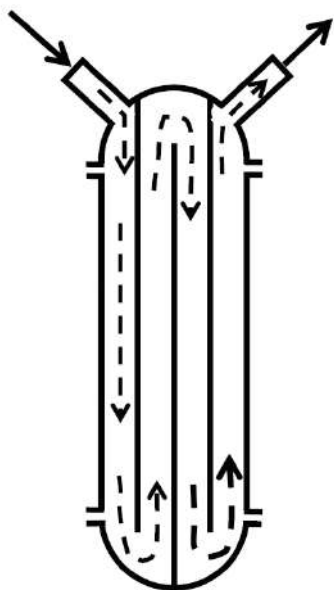


Рис. 3.23. Реактор с внутренними перегородками

Применение носителей водорода приводит к увеличению производительности в несколько раз. Важно отметить, что во многих случаях такие носители газа не смешиваются с продуктами реакции. Это делает следующую стадию отделения продуктов от реакционной смеси очень легкой и дешевой.

Таким образом, POLF-технология может быть предложена в качестве универсальной промышленной методики проведения трехфазных реакций по следующим причинам:

- 1) очень высокая производительность (больше чем в 10 раз);
- 2) очень низкие энергетические затраты;
- 3) абсолютная безопасность процесса (низкая концентрация газа в жидкой фазе);
- 4) малый перепад давлений;
- 5) возможность использования мелких каталитических частиц и, как результат, возможность интенсификации процесса (эта технология совмещает преимущества фиксированного каталитического слоя (прежде всего отсутствие фильтрации) с преимуществами суспендированного катализатора (в частности, глубокое использование объема частицы));
- 6) низкая стоимость продукта, если реакция проводится без растворителя (например, гидрирование динитротриэтилбензола и динитротолуола);
- 7) возможность конверсии некоторых плохо растворимых компонентов (гидрирование 1,5-динитронафтола);

- 8) простота и экономичность отделения продуктов от реакционной смеси;
- 9) низкая стоимость разработки и продукции;
- 10) быстрая, легкая и дешевая реконструкция существующих промышленных моделей реакторов;
- 11) простота и экономичность конструкции для сейсмически опасных регионов, так как реактор можно смонтировать в горизонтальном положении;
- 12) упрощенная процедура масштабирования и разработки пилотной установки;
- 13) экономичное потребление газа в связи с низкой концентрацией газа на выходе из реактора.

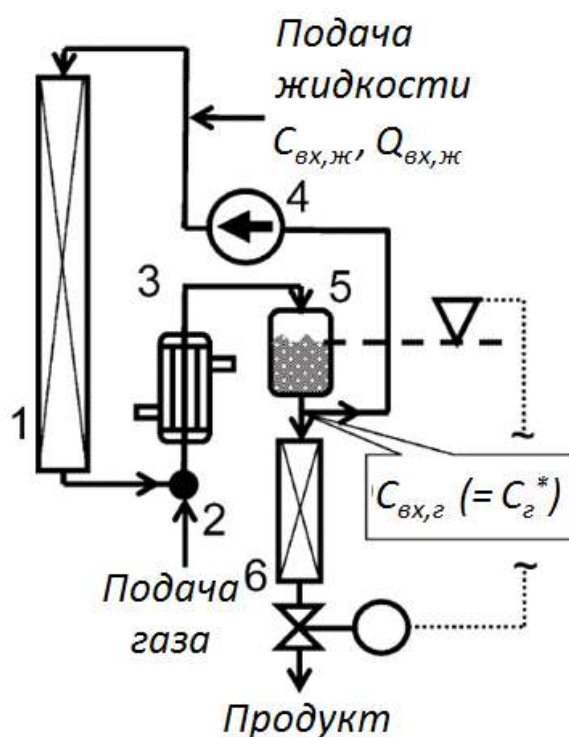


Рис. 3.24. Схема двухстадийного реактора с предварительно насыщенным потоком жидкости:

- 1 – реактор с катализатором; 2 – сатуратор; 3 – теплообменник;
4 – насос для рецикла жидкости; 5 – сепаратор фаз; 6 – второй реактор

Главные принципы организации процесса при POLF-технологии – проведение массопереноса «газ – жидкость» в специальном приспособлении и ускорение массопереноса «жидкость – твердое тело» за счет движения жидкости – демонстрируют очень продуктивный метод для интенсификации процесса и обладают многообещающим потенциалом для дальнейшего развития процесса.

POLF-технология дает существующим TBR и BC возможность для увеличения производительности (рис. 3.25). Самый простой POLF-реактор (трубчатый или колонный реактор маленького размера, работающий без рецикла жидкости и перемешивания) можно установить непосредственно после TBR и BC, так как по TBR- и BC-технологии жидкость на выходе из реактора уже насыщена газом.

Несмотря на то, что в POLF-реакторе существует только одна фаза в потоке, из-за чего гидродинамика, массо- и теплоперенос должны быть упрощены, в реальности все намного сложнее. Феномен осцилляции в экзотермических реакциях и/или в реакциях с выделением газа может потребовать новых подходов к описанию массопереноса.

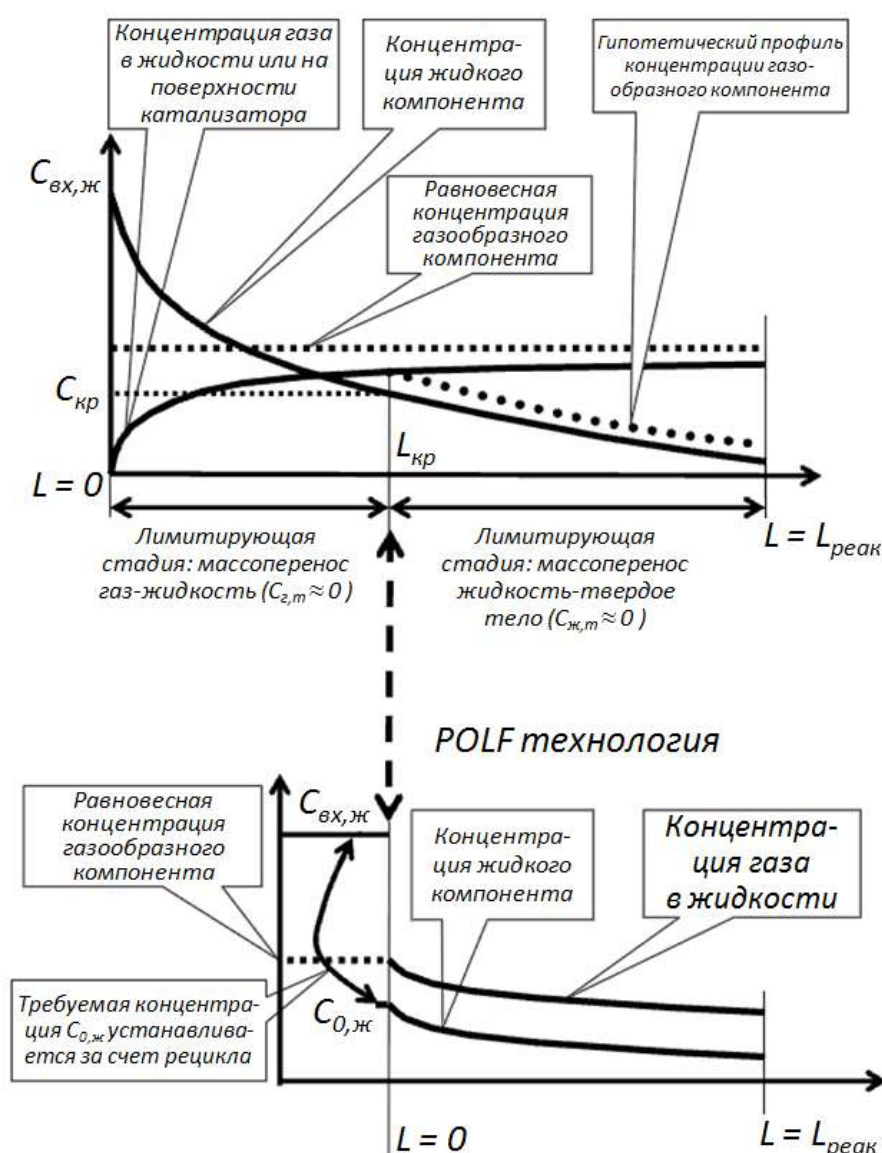


Рис. 3.25. Возможность интенсификации работы TBR и BC с использованием POLF-технологии

3.4. Капиллярные реакторы

В последние годы изучению газожидкостного двухфазного потока в капиллярах (микроканалах) было уделено пристальное внимание, вызванное миниатюризацией устройств в различных областях техники, (например, в аэрокосмической и химической промышленности, водородной и ядерной энергетике, при обработке материалов и нанесении тонких пленок на стенки каналов). Капиллярная гидродинамика имеет три существенных отличия от макросистем: во-первых, происходит увеличение отношения площади поверхности фаз к занимаемому ими объему; во-вторых, поток характеризуется малыми числами Рейнольдса, при которых вязкие силы преобладают над инерционными; в-третьих, микрошероховатость и смачиваемость стенки канала оказывают существенное влияние на структуру потока. Ввиду этих различий корреляции, используемые для труб большего диаметра, не могут применяться для расчета границ переходов между различными режимами течения в микроканалах. В условиях определяющего влияния капиллярных сил меняются режимы течения, появляются режимы, не характерные для каналов большого размера: снарядный, струйный и струйно-снарядный, которые связаны с новыми типами неустойчивости при течении двухфазной смеси.

Таким образом, все режимы течения в микроканалах можно условно разделить на три группы:

- с преобладанием сил поверхностного натяжения;
- с преобладанием сил инерции;
- переходная между первыми двумя.

Данные три группы включают в себя шесть основных режимов течения: пузырьковый, снарядный, струйно-снарядный, струйный, вспененный и капельно-кольцевой. Первые пять режимов упоминаются практически во всех работах, проведенных в микроканалах, в то время как капельно-кольцевой режим присутствует только в относительно коротких каналах с большим отношением ширины к глубине. Более подробно принципы микрореакторных технологий будут рассмотрены в главе 4 данного пособия.

Следует отметить, что накопленные знания в области разработки и изготовления микроканальных смесителей, фазовых сепараторов и микрореакторов позволяют использовать данную технологию для синтеза нестабильных промежуточных веществ, препаратов для косметической и парфюмерной промышленности, а также фармацевтических препаратов.

Далее в качестве примера использования капиллярных каталитических реакторов в тонком органическом синтезе рассмотрим реакцию кросс-сочетания Сузуки – реакцию образования углерод-углеродной связи при взаимодействии арилгалогенидов и арилбороновых

кислот, которая является одним из наиболее распространенных и эффективных методов синтеза биариллов – важных полупродуктов синтеза фармацевтических препаратов, лигандов и полимеров.

А.В. Theberge с соавторами исследовали процесс двухфазного катализа, сочетающий эффективность и контроль над пузырьковым режимом в микрореакторе с основами химии фтористых соединений [20]. Известно, что высокое отношение поверхности к объему, присущее пузырькам малого диаметра, а также внутренняя циркуляция потока в пузырьках могут значительно увеличить массоперенос между дисперсной и непрерывными фазами. Таким образом, были разработаны капиллярные реакторы с каталитически активными стенками пузырьков, созданными при помощи фторосодержащего лиганда (рис. 3.26). Этот лиганд обеспечивал растворимость переходного металла во фторосодержащих растворителях, а также действовал в качестве детергента. Кроме того, фторосодержащий лиганд позволил проводить реакцию в капиллярном реакторе при условиях окружающей среды в водной среде.

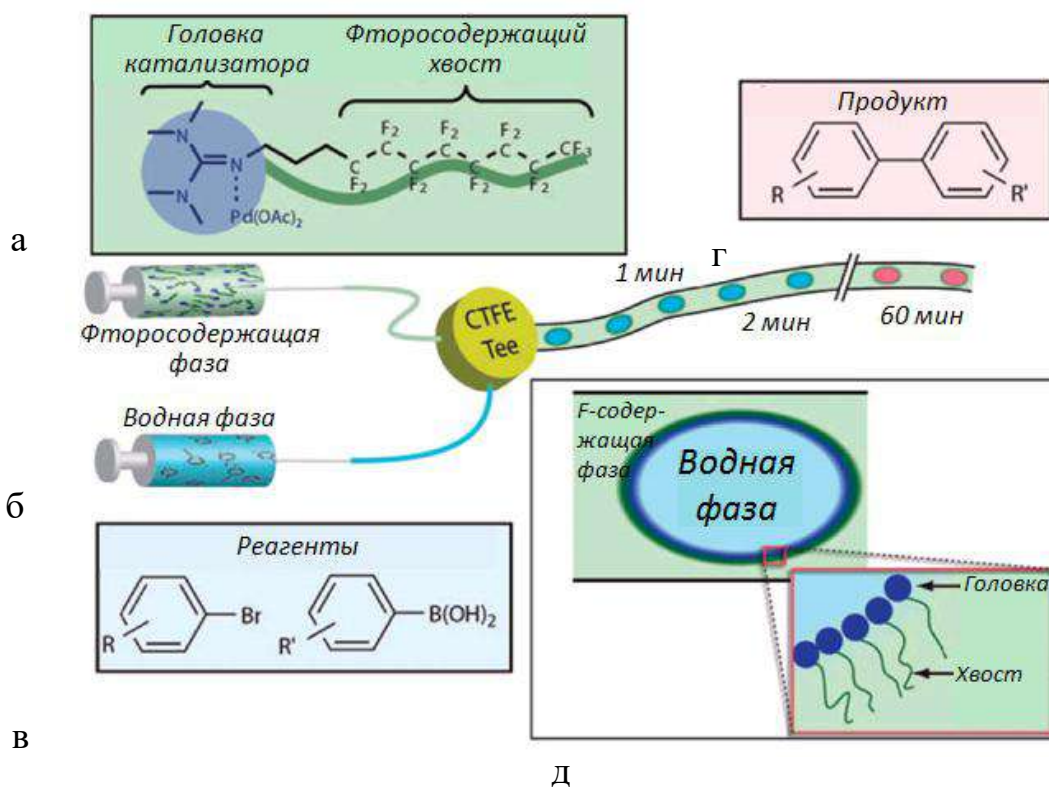


Рис. 3.26. Формирование микропузырьков с каталитически активной поверхностью:

- а – фторосодержащий палладиевый катализатор;
- в – водорастворимые реагенты; б – схема работы реактора, на которой показаны монодисперсные пузырьки, содержащие водную фазу и окруженные фторосодержащей фазой; г – продукт реакции;
- д – схематичное представление строения каталитически активной стенки пузырька

Комплексообразование лиганда с ацетатом палладия позволило сформировать катализатор, растворимый во фторосодержащих растворителях, что в свою очередь позволило проводить реакцию кросс-сочетания Сузуки в капиллярном реакторе и гарантировало, что палладиевый катализатор останется во фторосодержащей фазе. Некоторые полученные авторами результаты представлены в табл. 3.2.

Таблица 3.2

Результаты тестирования
фторосодержащего палладиевого катализатора в капиллярном реакторе

R-Br	(OH) ₂ B-R'	Время удерживания, ч ⁻¹	Выход продукта, %
		3	90
		3	77
		0.75	99
		8	63

Было обнаружено, что образуется порядка 5 % продуктов гомосочетания бороновой кислоты. Кроме того, для некоторых субстратов наблюдалось слияние капель при более длительных временах удерживания. Тем не менее были получены высокие выходы целевых продуктов (см. табл. 3.2).

Кроме того, была исследована возможность эксплуатации капиллярного микрореактора в непрерывном режиме и было показано, что каталитически активная фторосодержащая фаза может быть непрерывно регенерирована для повторного использования. Возможность непрерывной регенерации контрастирует двухфазными реакциями в традиционных реакторах, в которых необходимо останавливать реакцию для облегчения разделения фаз. Чтобы осуществить непрерывный рецикл фторосодержащей фазы, пузырьки были объединены в конце капилляра, водная и фторосодержащая фазы были плотностью отделены по плотности (рис. 3.27, часть, где находится 2), и фторосодержащая фаза была возвращена обратно в модуль формирования пузырьков (рис. 3.27, цифра 1). Последнее способствовало продолжению каталитического действия в капилляре реактора.

Важно отметить, что микрореакторные технологии особенно актуальны в случае протекания трехфазных реакций в системе «газ – жидкость – твердое тело» или в случае взаимодействия двух несмешивающихся жидкостей. В последнем случае в центре микроканала

может быть установлено мембранное устройство, содержащее композитный катализатор. Тогда два реагента могли бы одновременно подаваться в микроканал при постоянном контакте с разделяющей их поверхностью каталитической мембраны, осуществляя, таким образом, мгновенную химическую реакцию. Принцип работы такого реактора, разработанного Uozumi с соавт. для проведения реакции кросс-сочетания Сузуки, схематично представлен на рис. 3.28.

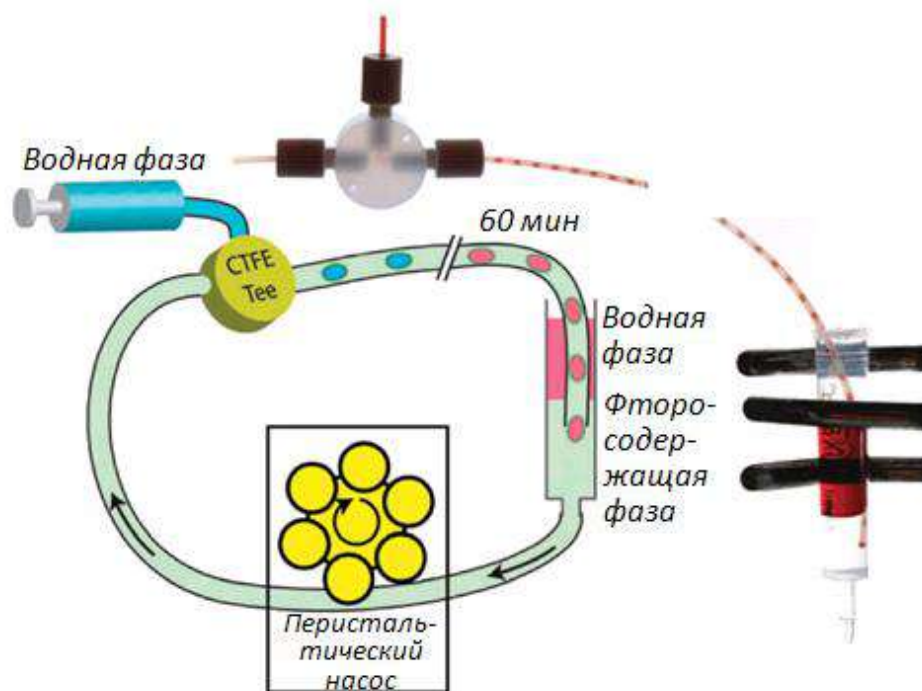
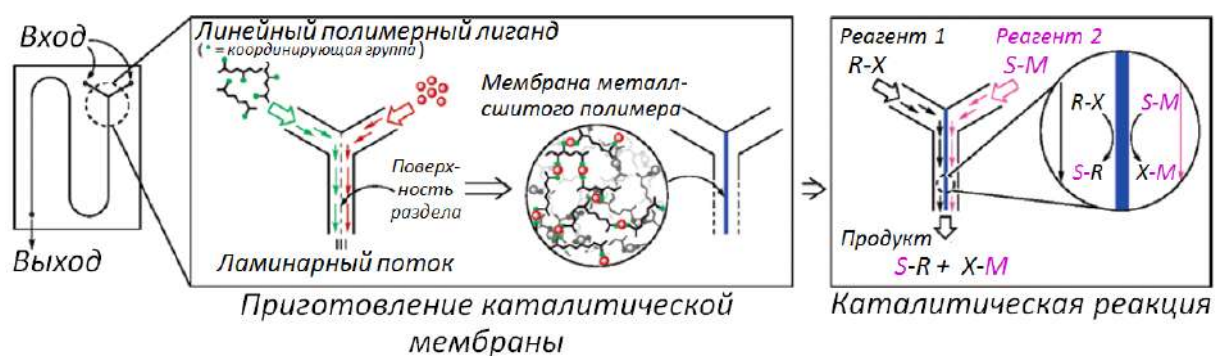


Рис. 3.27. Схема работы капиллярного микрореактора в непрерывном режиме: 1 – модуль формирования пузырьков; 2 – устройство для разделения фаз



образования полимерного фосфинового лиганда с палладийсодержащим соединением на границе раздела двух параллельных пластинчатых слоев, текущих через микроканал. Полученная каталитическая мембрана использовалась в катализируемой палладием реакции кросс-сочетания арилзамещенных галогенидов и арилбороновых кислот в микрореакторных условиях.

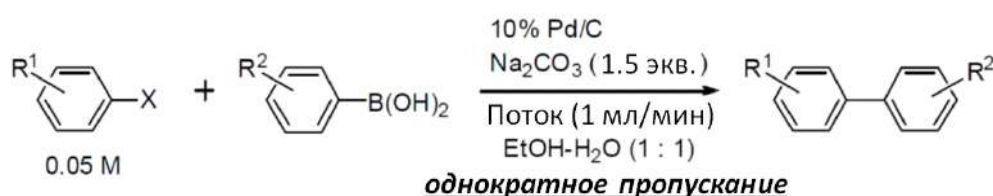
В последние годы становится популярным применение гетерогенных проточных систем в синтетической органической химии. В таких системах используется аппарат для подачи раствора субстрата в картридж, заполненный гетерогенным катализатором. Поскольку канал в картридже с катализатором, служащий для подачи раствора субстрата, достаточно узкий, эффективность реакции должна быть увеличена за счет близкого контакта катализатора с субстратом и другими реагентами (по сравнению с традиционным реактором, работающим в периодическом режиме). Во время проточной реакции иммобилизованный переходной металл-катализатор, который часто обуславливает риск воспламенения при атмосферных условиях, помещен в полностью герметичный картридж, поэтому проведение реакций становится более безопасным. Кроме того, удаление остатка металла из реакционного раствора не является необходимым, и катализатор может быть повторно использован, если не наблюдается выщелачивание металла. Пользуясь преимуществами таких реакторов, Т. Hattori с соавторами разработали эффективный способ непрерывного гидрирования с помощью различных катализаторов, а также способ проведения реакции кросс-сочетания Сузуки в непрерывном режиме с использованием безлигандного катализатора Pd/C при мягких условиях (25–100 °C). Реакция протекала в течение 20 с в ходе однократного пропускания раствора субстрата через картридж с катализатором. На рис. 3.29 представлена фотография использованной установки [22].



Рис. 3.29. Фотография установки для проведения реакции Сузуки с использованием картриджа с катализатором

Было показано, что скорость потока более чем 1 мл/мин препятствует протеканию реакции. В случае скорости потока, равной 3 мл/мин., некоторое количество арилгалогенида остается непрореагировавшим даже при 100 °С.

Было исследовано также влияние природы субстрата на протекание реакции Сузуки в непрерывном режиме. Использовались йод- и бром-производные бензола. Было показано, что электронодефицитные йодобензолы, несущие ацетильную или этоксикарбонильную группы на бензольном ядре, легко вступают в реакцию кросс-сочетания с фенилбороновой кислотой при 25 или 75 °С и дают хорошие выходы соответствующих биариллов (до 100 %). Фенилирование обогащенных электронами метил- или метокси-замещенных йодбензолов с использованием фенилбороновой кислоты также прошло с высокими выходами (81–91 %) при 75 °С. 3- и 4-Ацетилфенилбороновые кислоты, помимо фенилбороновой кислоты, использовались для проведения кросс-сочетания с арилзамещенными йодидами с выходами до 99 % (рис. 3.30).



X	R ¹	R ²	Температура, °С	Выход*, %
2	3	4	5	6
I	4-Ас	H	25	100
I	4-CO ₂ Et	H	25	92
I	2-CO ₂ Et	H	75	88
I	4-Me	H	75	91
I	4-OMe	H	75	81
I	4-Ас	3-Ас	25	99
I	4-CO ₂ Et	4-Ас	25	91
I	4-OMe	4-Ас	75	97
I	4-Ас	4-OMe	50	89
I	4-CO ₂ Et	4-OMe	75	97
I	4-Me	4-OMe	75	100
I	3-Me	4-OMe	75	98
I	2-Me	4-OMe	75	98
I	4-OMe	2,4-di-OMe	100	78
Br	4-Ас	H	50	90
Br	4-CO ₂ Et	H	100	78
Br	4-Ас	4-OMe	50	97
Br	4-CO ₂ Et	4-OMe	75	100

* Указан изолированный выход

Рис. 3.30. Результаты тестирования катализатора 10%-Pd/C в непрерывном режиме при варьировании природы субстрата

Хотя активность 4-метоксифенилбороновой кислоты была немного ниже по сравнению с незамещенной фенилбороновой кислотой и 3- и 4-ацетилфенилбороновыми кислотами, применение высокой температуры привело к достижению высокой конверсии. Было обнаружено, что йодотолуолы являются хорошими субстратами, независимо от природы заместителя на ароматическом ядре. Кросс-сочетание 2,4-диметоксифенилбороновой кислоты и 4-йодоанизола также хорошо протекало, несмотря на электронодонорные свойства и относительно большой размер метокси-группы, располагающейся на ароматическом кольце фенилбороновой кислоты в положении, близком к месту кросс-сочетания. Бромoareны, несущие электроноакцепторные заместители на ароматическом ядре, также могут быть использованы в реакции кросс-сочетания Сузуки, катализируемой 10%-Pd/C, в непрерывных условиях.

Т. Nattori с соавторами была также исследована стабильность катализатора 10%-Pd/C в непрерывных условиях [22, 28]. Реакция проводилась при 25 °C и очень низкой скорости потока (1 мл/мин.) и низкой концентрации основания (0,05 моль/л). Было сделано предположение, что эти условия могут быть причиной, по которой не наблюдалось выщелачивания палладия. Нельзя также полностью исключить и возможную низкую чувствительность обнаружения палладия. В условиях реакции кросс-сочетания в непрерывном режиме было бы механистически невозможно предотвратить выщелачивание палладия в реакционную смесь, собранную после пропускания раствора субстратов через иммобилизованный в картридже катализатор, так как формы Pd (II), которые образуются при окислительном присоединении арилгалогенидов к металлическому Pd (0) на носителе, должны быть отделены от носителя и унесены растворителем.

Библиографический список к главе 3

1. Davis, M.E. Fundamentals of Chemical Reaction Engineering / M.E. Davis, R.J. Davis. New York: McGraw-Hill, 2003. 384 p.
2. Klaewkla, R. A Review of Mass Transfer Controlling the Reaction Rate in Heterogeneous Catalytic Systems, Mass Transfer – Advanced Aspects / R. Klaewkla, M. Arend, W.F. Hoelderich // Dr. Hironori Nakajima (Ed.), Germany, InTech. 2011. P. 667–684.
3. Biardi, G. Three-phase catalytic reactors / G. Biardi, G. Baldi // Catalysis Today. 1999. Vol. 52. P. 223–234.
4. Duduković, M.P. Multiphase catalytic reactors: a perspective on current knowledge and future trends / M.P. Duduković, F. Larachi, P.L. Mills // Catal. Rev. 2002. Vol. 44. P. 123–246.

5. Al-Dahhan, M. High-Pressure Trickle-Bed Reactors: A Review / M. Al-Dahhan, F. Larachi, M.P. Duduković, A. Laurent // *Ind. Eng. Chem. Res.* 1997. Vol. 36. P. 3292–3314.
6. Kuzeljevic, Z. Hydrodynamics Of Trickle Bed Reactors: Measurements And Modeling / Z. Kuzeljevic // *All Theses and Dissertations (ETDs).* 2010. P. 892.
7. Dietz, A. Selective hydrogenation in trickle-bed reactor. Experimental and modelling including partial wetting / A. Dietz, C. Julcour-Lebigue, A.-M. Wilhelm, H. Delmas // *Catal. Today.* 2003. Vols. 79–80. P. 293–305.
8. Satterfield, C.N. Trickle-Bed Reactors / C.N. Satterfield // *AIChE Journal.* 1975. Vol. 21. P. 209–228.
9. Mousazadeh, F. Hot spot formation in trickle bed reactors / F. Mousazadeh // *PhD thesis.* 2013. 192 pp.
10. Jayaraman, V.K. Catalytic Reactors: A Review / V.K. Jayaraman, B.D. Kulkarni // *Chemical Engineering and Chemical Process Technology: in Encyclopedia of Life Support Systems.* 2010. Vol. III.
11. Ranade, V.V. Engineering reactors for catalytic reactions / V.V. Ranade // *J. Chem. Sci.* 2014. Vol. 126. P. 341–351.
12. Ruthiya, K.C. Engineering reactors for catalytic reactions, Mass Transfer and Hydrodynamics in Catalytic Slurry Reactors / K.C. Ruthiya // *Eindhoven: Technische Universiteit Eindhoven.* 2005. P. 238.
13. Datsevich, L.B. Multiphase fixed-bed technologies Comparative analysis of industrial processes (experience of development and industrial implementation) / L.B. Datsevich, D.A. Muhkortov // *Appl. Catal. A.* 2004. Vol. 261. P. 143–161.
14. Fukano, T. Characteristics of gas-liquid two-phase flow in a capillary / T. Fukano, A. Kariyasaki // *Nucl. Eng. Des.* 1993. Vol. 141. P. 59–68.
15. Serizawa, A. Two-phase flow in microchannels / A. Serizawa, Z. Feng, Z. Kawara // *Exp. Thermal Fluid Sci.* 2002. Vol. 26. P. 703–714.
16. Kawahara, A. Investigation of two-phase flow pattern, void fraction and pressure drop in a microchannel / A. Kawahara, P.M.-Y. Chung, M. Kawaji // *Int. J. Multiphase Flow.* 2002. Vol. 28. P. 1411–1435.
17. Чиннов, Е.А. Двухфазные течения в трубах и капиллярных каналах / Е.А. Чиннов, О.А. Кабов // *ТБТ.* 2006. Т. 44. № 5. С. 777–795.
18. Ghiaasiaan, S.M. Two-phase flow in microchannels / S.M. Ghiaasiaan, S.I. Abdel-Khalik // *Adv. Heat Transfer.* 2001. Vol. 34. P. 145–254.
19. Akbar, M.K. On gas-liquid two-phase flow regimes in microchannels / M.K. Akbar, D.A. Plummer, S.M. Ghiaasiaan // *Int. J. Multiphase Flow.* 2003. Vol. 29. P. 855–865.
20. Suzuki-Miyaura coupling reactions in aqueous microdroplets with catalytically active fluorinated interfaces / A.B. Theberge [et al.] // *Chem. Commun.* 2009. Iss.41. P. 6225–6227.

21. Instantaneous Carbon-Carbon Bond Formation Using a Microchannel Reactor with a Catalytic Membrane / Y. Uozumi [et al.] // *J. Am. Chem. Soc.* 2006. Vol. 128. P. 15994–15995.
22. Palladium on Carbon-Catalyzed Suzuki-Miyaura Coupling Reaction Using an Efficient and Continuous Flow System / T. Hattori [et al.] // *Catalysts*. 2015. Vol. 5. P. 18–25.
23. Luis, S.V. *Chemical Reactions and Processes under Flow Conditions* / S.V. Luis, E. Garcia-Verdugo. Cambridge, UK: RSC Publishing, 2010. P. 202.
24. Frost, C.G. *Heterogeneous Catalytic Synthesis Using Microreactor Technology* / C.G. Frost, L. Mutton // *Green Chem.* 2010. Vol. 12. P. 1687–1703.
25. Noël, T. *Cross-coupling in Flow* / T. Noël, S.L. Buchwald // *Chem. Soc. Rev.* 2011. Vol. 40. P. 5010–5029.
26. Gemoets, H.P.L. Recent example for the flow reaction using homogeneous catalyst / H.P.L. Gemoets, V. Hessel, T. Noël // *Org. Lett.* 2014. Vol. 16. P. 5800–5803.
27. *Systematic Evaluation of the Palladium-Catalyzed Hydrogenation under Flow Condition* / T. Hattori [et al.] // *Tetrahedron*. 2014. Vol. 70. P. 4790–4798.
28. *Green and Scalable Procedure for Extremely Fast Ligandless Suzuki-Miyaura Cross-Coupling Reactions in Aqueous IPA Using Solid-Supported Pd in Continuous Flow* / C. Mateos, J.A. Rincón, B. Martin-Hidalgo, J. Villanueva // *Tetrahedron Lett.* 2014. Vol. 55. P. 3701–3705.
29. Glasnov, T.N. *Toward a Continuous-Flow Synthesis of Boscalid* / T.N. Glasnov, C.O. Kappe // *Adv. Synth. Catal.* 2010. Vol. 352. P. 3089–3097.
30. Noël, T. *Suzuki-Miyaura Cross-Coupling of Heteroaryl Halides and Arylboronic Acids in Continuous Flow* / T. Noël, A.J. Musacchio // *Org. Lett.* 2011. Vol. 13. P. 5180–5183.
31. Cantillo, D. *Immobilized Transition Metals as Catalysts for Cross-Couplings in Continuous Flow – A Critical Assessment of the Reaction Mechanism and Metal Leaching* / D. Cantillo, C.O. Kappe // *ChemCatChem*. 2014. Vol. 6. P. 3286–3305.

4. МИКРОРЕАКТОРНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ

Микрореакторы представляют собой микрофлюидные устройства с размерами активной зоны в субмиллиметровом диапазоне, т.е. ширина – высота – диаметр – длина, находятся в диапазоне 10–1000 мкм. Как правило, микрореакторы, или микроструктурированные реакторы, отличаются от обычных реакторов и изготавливаются различными способами с использованием кремниевых, стеклянных или металлических материалов. Миниатюризация химико-технологических процессов и реакторов началась в конце 1980-х гг. с разработки микротопливных элементов. Появившиеся технологии привели к возникновению тенденции к миниатюризации в других областях химической промышленности. Синтез опасных химических веществ, а также фармацевтических субстанций с использованием микрореакторов может иметь серьезные конкурентные преимущества (по сравнению с синтезом в классических реакторах). Первая попытка претворить концепцию микрореакторов в жизнь была предпринята учеными компании DuPont в начале 1987 г. Был продемонстрирован прототип микрореактора, изготовленный с применением методов микроэлектромеханических систем. Исследование проведения различных химических процессов в микрореакторной системе продолжалось до 1990-х гг. Применение микрореакторов также может способствовать снижению скорости протекания побочных процессов в результате уменьшения диффузионных торможений. Большинство микрореакторов изготавливают из кремниевых материалов (в частности, пластин), керамики и металлических материалов с использованием традиционных методов микрообработки. Конструкция микрореакторов основывается на типе применяемого материала и его физико-химических свойствах.

4.1. Особенности применения и конструкции микрореакторов

Создание миниатюрного технологического блока со встроенной системой микрореакторов может считаться обоснованным только в том случае, если использование обычного реактора является технологически или экономически не обоснованным. Поэтому необходимо определить те реакции и процессы, которые можно успешнее и эффективнее проводить в микрореакторе (по сравнению с обычным). Перечислим некоторые преимущества и недостатки микрореакторов.

Достоинства микрореакторов:

1. Высокое отношение поверхности к объему.
2. Улучшенный тепломассоперенос.
3. Компактность.
4. Короткое время научно-технической проработки.

5. Повышенная безопасность.
6. Уменьшение скорости побочных реакций.
7. Высокая единичная скорость процессов.
8. Быстрое получение результатов.
9. Легкий вес.
10. Улучшенный контроль за процессом.
11. Высокий удельный выход и селективность.
12. Высокая конверсия.
13. Быстрый запуск и выключение.
14. Легкое масштабирование.
15. Выпуск малых партий продукции при обеспечении высокой рентабельности.

Недостатки:

1. Засорение или загрязнение каналов.
2. Проблемы увеличения производительности.
3. Дезактивация катализатора.
4. Неисправность распределителей потоков.
5. Низкая надежность в течение длительного времени в потоке.
6. Утечка из каналов.
7. Эффективность смешения.
8. Высокая стоимость.
9. Короткое время контакта реагентов требует высокой скорости реакции.

Таким образом, потенциальному применению микрореакторов стало уделяться больше внимания, поскольку реакции в микроструктурированных, или микроканальных, реакторах могут протекать в более безопасных условиях.

4.2. Особенности потоков жидкости в микрореакторе

Поток жидкости в микроструктурированных, или микроканальных, реакторах весьма отличается от такового в обычных системах макрореакторов из-за меньшего гидравлического диаметра каналов. Как правило, явления течения анализируются с использованием уравнений Навье – Стокса (уравнения конвекции – диффузии). Однако эти уравнения не всегда способны описать явления, происходящие в микрореакторах. В макромасштабных реакторах некоторыми параметрами процесса можно пренебречь, например молекулярным, межфазным натяжением, трением потока о стенки, шероховатостью поверхности, вязкостью жидкости и эффектами разрежения. Однако эти параметры играют важную роль в конструкции микрореакторов. Молекулярное влияние на передачу импульса в направлениях, отличных от направления потока, значительно возрастает, когда длина каналов потока уменьшается. Когда длина потока

уменьшается, поверхностные явления становятся более важными, а поверхностные эффекты (такие как смачивание и растекание и др.) становятся доминирующими, в то время как в макромасштабах эти явления можно игнорировать. Неоднократно отмечалось изменение свойств жидкости (например, вязкости) из-за изменения геометрических характеристик потока и перехода в микроструктурированные потоки. Для описания газовых потоков широко используется статистическое распределение Максвелла – Больцмана, но оно может нарушаться при течении газов в микроканалах, а также при высокой температуре или низких давлениях. Поток в микрореакторе является преимущественно ламинарным из-за малого гидравлического диаметра каналов, что делает число Рейнольдса (Re) очень небольшим. Диффузионные пути для тепломассопереноса также очень малы, что делает микрореакторы идеальными для проведения реакции с ограниченным тепломассопереносом или значительным тепловыделением. В обычных макромасштабных системах с проточными каналами большого диаметра в потоке преобладает влияние силы тяжести, тогда как в микромасштабных системах с проточными каналами малого диаметра в потоке преобладают сила трения потока о стенки, молекулярное взаимодействие и вязкость. Для газа стандартный режим непрерывного потока и его отклонение от идеального поведения описываются числом Кнудсена:

$$K_n = \frac{\lambda}{L},$$

где λ – средний свободный пробег молекулы, м;
 L – длина канала, м.

Длина свободного пробега молекулы может быть определена по формуле

$$\lambda = \frac{K_B T}{\sqrt{2} \pi p d_m^2},$$

где K_B – константа Больцмана, $1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К;
 T – температура, К;
 p – давление, Па;
 d_m – диаметр молекулы, м.

Когда $K_n > 1$, вероятно, что молекула газа сталкивается со стенкой канала, а не с другой молекулой, при этом поведение потока может резко измениться. Столкновение молекулы с каналом может происходить в случае течения газа через узкий канал, а также в широких каналах при высоких температурах и/или низких давлениях. На основе K_n можно выделить четыре различных режима потока: непрерывный без скольжения

с граничными условиями ($K_n \leq 10^{-2}$); сплошной со скольжением с граничными условиями ($10^{-2} < K_n \leq 10^{-1}$); переходный ($10^{-1} < K_n \leq 10$) и свободный молекулярный поток ($K_n > 10$). В микрореакторах коэффициент трения не зависит от шероховатости поверхности стенки, так как в основном он определяется молекулярным взаимодействием потока со стенкой. Кроме того, молекулярное взаимодействие со стенками увеличивается по сравнению с межмолекулярными взаимодействиями в макромасштабных потоках. В макромасштабных системах будут применяться два граничных условия: первое – нескользкий поток, при котором жидкость рядом со стенкой обладает скоростью жидкости в основном потоке; второе – скользящий, в котором скорость жидкости рядом со стенкой не равна нулю и зависит от трения потока о стенки и напряжения сдвига на слоя жидкости на стенке. В случае скользящего потока происходит значительное уменьшение падения давления трения и, следовательно, снижается потребляемая мощность, необходимая для подачи жидкости в микроканальный реактор. В большинстве случаев в микрореакторах применяется сплошной поток ($K_n \approx 0,1$) с ограниченным скольжением. Кроме того, перепад давления внутри микрореактора минимален по сравнению с падением давления в макромасштабных системах. Двумя основными безразмерными параметрами, используемыми для характеристики потока жидкости, являются коэффициент трения Re и коэффициент Дарси f . Re зависит от четырех величин: диаметра потока, вязкости, плотности и средней скорости движения жидкости:

$$Re = \frac{\rho U_m D_k}{\mu},$$

где ρ – плотность жидкости, кг/м³;

U_m – скорость жидкости, м/с;

D_k – гидравлический диаметр канала, м;

μ – динамическая вязкость жидкости, Па · с.

Гидравлический диаметр канала может быть определен по формуле

$$D_k = \frac{2a \cdot b}{a + b},$$

где a и b – характеристические длина и ширина канала соответственно.

Когда гидравлический диаметр уменьшается, перепад давления увеличивается в два раза. Одновременно происходят уменьшение критерия Re и увеличение коэффициента трения. Коэффициент трения Дарси f рассчитывается с помощью уравнения

$$f = \frac{2\Delta p D_{\kappa}}{\rho L \frac{2}{m}},$$

где ρ – плотность жидкости, кг/м³;

U_m – скорость жидкости, м/с;

D_{κ} – гидравлический диаметр канала, м;

Δp – перепад давлений, Па;

L – длина канала, м,

а перепад давления, который является функцией коэффициента трения, описывается уравнением

$$\Delta p = \frac{f \rho L U}{2 D_{\kappa}}.$$

Шероховатость стенок микроканала определяет коэффициент трения. Если шероховатость стенки увеличивается, коэффициент трения возрастает в соответствии с перепадом давления. Коэффициент трения $C_{\text{тр}}$ обуславливает соотношение между коэффициентом трения Дарси и критерием Re и может быть рассчитан по уравнению

$$C_{\text{тр}} = f Re.$$

Для однофазного потока (например, в прямоугольном канале) режим потока предполагается ламинарным и полностью развитым из-за малого гидравлического диаметра, что приводит к низким значениям критерия Re . В гофрированном канале может существовать переходный или даже турбулентный режим потока, что приводит к увеличению значений критерия Re . Кроме того, могут также возникать различные зоны разряженного потока при нормальных давлениях в микроканале, что приводит к отклонению от ламинарного режима. Что касается граничных условий скольжения потока в канале, то трехмерное уравнение Навье – Стокса является релевантным и может быть использовано для расчета потока в микроканалах. Однофазный поток в микромасштабном реакторе аналогичен такому же в макромасштабном, но при этом следует учитывать взаимодействия между жидкостью и поверхностью стенки микроканала. Граничные условия движения потока без проскальзывания не подходят для всех случаев движения жидкости в микромасштабных потоках. Двухфазный поток в микрореакторе гораздо сложнее анализировать, чем однофазный. Например, двухфазный поток типа «газ – жидкость» имеет много режимов и параметров, которые будут влиять на течение и схемы движения жидкости в микроканале. Скорости потока доминирующих жидкостей, режимы потока (пузырьковый, слизистый, слоистый, волнообразный и кольцевой) и принципы соприкосновения двух фаз являются наиболее значимыми факторами. Соотношение скоростей потока

каждой фазы является критическим и определяет области протекания потока. Как правило, двухфазные потоки в микроканальном реакторе представляют собой поток типа «газ – жидкость», причем две фазы подаются отдельно с различными типами смешивания. Режимы движения потока зависят от многих факторов (таких как геометрия микроканалов, скорость потока и принцип смешивания или контактирования). В случае круглых каналов могут наблюдаться режимы слизистых, кольцевых, пузырьковых потоков, тогда как для каналов прямоугольной формы наблюдается нерегулярное поведение потока. В случае если структура потока состоит из чередующихся пузырьков, межфазный массоперенос между двумя фазами крайне высок как в потоках «газ – жидкость», так и «жидкость – жидкость». Понимание сути режимов потока или механизмов функционирования в микрореакторе играет важную роль в их разработке. Структуры коллекторов для распределения потоков, а также соединений/потоков внутри микроканалов должны быть тщательно рассчитаны, чтобы обеспечить равномерный ток жидкости и газа и эффективный тепломассоперенос. Для жидкофазного потока в микрореакторе смешение различных потоков является критической конструкторской проблемой из-за малых значений Re и преимущественного диффузионного смешения.

4.2.1. Особенности жидкостей и полей в микроструктурированных условиях

Основное назначение систем типа «лаборатория в чипе» – проведение реакций типа «жидкость – жидкость», «жидкость – газ», «жидкость – газ – твердое тело». При этом жидкость или газ в микрофлюидных условиях будут непрерывно и легко деформироваться под действием внешних сил. Жидкость не имеет предпочтительной формы, и различные ее части могут свободно перестраиваться без влияния на макроскопические свойства жидкости. При этом в условиях микроструктурированных потоков присутствуют значительные силы сдвига, пусть и малые по величине, однако приводящие к большим изменениям свойств слоя жидкости. Изменения в относительных положениях атомов в твердом теле остаются небольшими под действием любой малой внешней силы. Если приложенные внешние силы перестают воздействовать на жидкость и силы сдвига меньше сил поверхностного натяжения жидкости, то жидкость может вернуться к своей первоначальной форме.

Жидкости и газы отличаются главным образом плотностями и степенью взаимодействия между составляющими их молекулами. Плотность идеального газа как минимум в 1000 раз меньше плотности твердого тела, так что молекулы движутся в основном в виде свободных

частиц, которые взаимодействуют только путем прямых столкновений на атомных расстояниях около 0,1 нм. Относительно большое расстояние между молекулами газа (3 нм) делает газ сжимаемым. Плотность жидкости сравнима с плотностью твердого тела, т.е. молекулы упакованы настолько плотно, насколько это возможно, при этом типичное межмолекулярное расстояние составляет 0,3 нм; жидкость для многих практических целей может считаться несжимаемой. Межмолекулярные силы в жидкости имеют довольно сложную квантовую и электрическую природу, поскольку каждая молекула всегда окружена рядом молекул на атомных расстояниях.

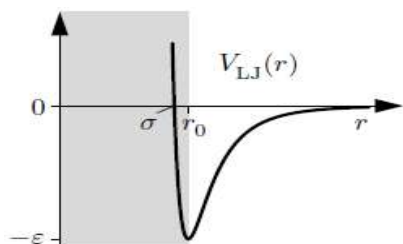


Рис. 4.1. Потенциал Леннарда-Джонса между парой молекул

В модельных расчетах простых жидкостей можно воспроизвести зависимости вязкости, давления, поверхностного натяжения от скорости движения жидкости, используя простой потенциал парного взаимодействия Леннарда-Джонса между любой парой молекул (рис. 4.1).

Потенциал парного взаимодействия Леннарда-Джонса часто применяется для описания потенциала взаимодействия между двумя молекулами. На малых расстояниях ($r < 0,3$ нм) силы взаимодействия являются сильно отрицательными, а на больших расстояниях присутствуют силы слабого взаимодействия.

4.2.2. Гипотеза неразрывности потока жидкости в условиях микроструктурированного потока

Хотя жидкости могут быть разделены по шкале межмолекулярных расстояний и взаимодействий, гипотеза о неразрывности потока может быть применена к ним, следовательно, макроскопические свойства жидкости могут считаться одинаковыми. Физические величины (такие как масса, импульс и энергия), связанные с небольшим объемом жидкости, содержащей достаточно большое количество молекул, должны быть взяты как сумма соответствующих величин для молекул в объеме. Гипотеза неразрывности потока приводит к нескольким допущениям. Жидкая частица, в отличие от идеальной точечной частицы или молекулы в обычной или квантовой механике, имеет в механике жидкости конечный размер. В атомном масштабе (используя, скажем, современную атомно-силовую микроскопию) мы можем столкнуться с большими флуктуациями из-за молекулярной структуры жидкости, но по мере увеличения объема зонда можно получить размер, при котором будут сделаны устойчивые и воспроизводимые измерения. Это происходит, когда объем зонда становится достаточно большим, чтобы содержать достаточно большое количество молекул. Таким образом, типичные размеры флюидной

частицы должны составлять 10 нм – 10 мкм. Такая частица содержит приблизительно 40000 молекул и имеет флуктуации свойств порядка 0,5 %. Если размер частицы жидкости слишком велик, то объем зонда может начать отбирать области жидкости с изменениями физических свойств из-за внешних сил. В этом случае мы выходим за пределы концепции жидкостной частицы. Таким образом, частицы жидкости должны иметь размер в мезоскопическом диапазоне. Он должен быть больше, чем микроскопические длины радиусов молекул, чтобы содержать достаточно большое количество молекул. Конечно, это не определяет точный размер ячейки жидкости, поэтому в механике жидкости естественно работать с физическими свойствами (такими как объем, плотность массы, плотность энергии, плотность силы и плотность импульса). При таких соображениях объем доводится до минимально возможного, но конечного объема частиц жидкости, а не до предела бесконечно малого объема. При этом нужно иметь в виду неприменимость гипотезы неразрывности потока, если рассматриваемая система приближается к молекулярному масштабу, а это зачастую происходит в наноструктурированных системах (например, при транспортировке жидкости через нанопоры в клеточных мембранах или в искусственно сделанных наноканалах).

Как только концепция кластеров жидкости в непрерывном потоке была установлена, стало возможно описание свойств жидкости в терминах поля свойств. Как правило, это можно сделать несколькими способами (на рис. 4.2).

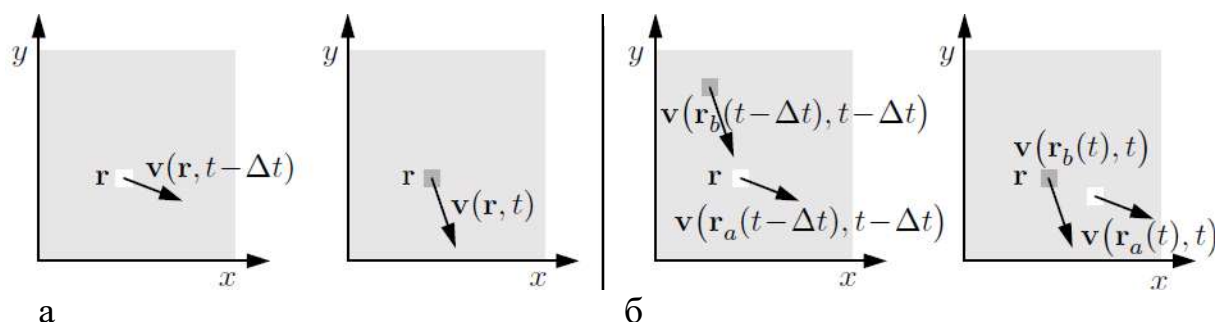


Рис. 4.2. Поле скоростей $v(r; t)$ в эйлеровом пространстве:
а – пространственная координата r не зависит от временной координаты t + лагранжево поле скоростей частицы;
б – координаты частицы r зависят от t

При этом возможно использование эйлерова описания пространства (см. рис. 4.2а), в котором основное внимание уделяется неподвижным точкам r в пространстве. При этом r и время t являются независимыми переменными. Альтернативой этому описанию является описание Лагранжа (см. рис. 4.2б), где возникает история отдельных частиц

жидкости во время движения в системе, т.е. координата $r_a(t)$ частицы зависит от времени.

В эйлеровом описании значение любой переменной поля определяется как среднее соответствующей молекулярной величины для всех молекул, содержащихся в некоторой жидком кластере с объемом V . Переменные поля могут иметь скаляры (такие как плотность, вязкость, давление, температура и свободная энергия), векторы (такие как скорость, плотность тока, градиент давления, плотности сил, электрические поля) и тензоры (такие как тензор напряжений и градиент скорости). Чтобы получить полное описание состояния движущейся жидкости, необходимо знать три компонента поля скорости $v(r; t)$ и любые две термодинамические переменные жидкости, например поле давления и поле плотности. Все другие термодинамические величины могут быть получены на основе этих полей вместе с уравнением состояния жидкости.

4.2.3. Уравнение Навье – Стокса

Второй закон Ньютона для жидких частиц называется уравнением Навье – Стокса. Оно представляет собой уравнение движения частиц для поля скоростей Эйлера $v(r; t)$. Для обычной частицы массы m под влиянием внешних сил второй закон Ньютона приводит к уравнению

$$m \, d_t v = \sum_j F_j.$$

В механике жидкости объем жидкости делится на элементарные объемы, следовательно, необходимо применять средние значения плотностей и плотностей сил вместо сосредоточенной силы. Чтобы получить физически правильное уравнение движения, для эйлерова пространства полей скоростей вводится специальная производная по времени (так называемая материальная производная по времени). Таким образом, уравнение Навье – Стокса принимает вид

$$\rho D_t v = X \sum f_j.$$

4.3. Структура микрореакторов и способы их изготовления

4.3.1. Структура микрореакторов

Конструирование микрореакторов требует обширных знаний о материалах, методах изготовления, кинетике происходящих процессов, скорости транспорта, нанесении покрытия и загрузки катализатора, расположении датчиков автоматизации. Вычислительная динамика жидкости является одним из возможных методов проектирования и оптимизации параметров микрореактора. Последние достижения в

моделировании потоков жидкости позволили добиться относительно точных расчетных данных о расходе, температуре и распределении давления без проведения натуральных экспериментов.

Существуют различные типы и формы микрореакторов для однофазных и многофазных систем. Выбор подходящего типа и формы смесителя и/или реактора для определенного процесса зависит от множества характеристик реакции. Для гетерогенных газофазных реакций можно выбрать микроканальное устройство (с нанесенным катализатором в тонком покрытии) со встроенным теплообменником, датчиками и регуляторами температуры. В случае эндотермических реакций канальная конструкция, способная снимать энергитический поток, интегрированный с реакционным каналом, является наиболее оптимальной (например, для микротопливного элемента). Микрореакторы с каталитической стенкой и уплотненным слоем подходят для однофазных реакций, тогда как микрореакторы с капиллярной и падающей пленкой, а также микроконтакты используются для многофазных реакций. При разработке реакторов важно понимать, как вводить два отдельных потока в один микроканал. Кроме того, относительные скорости потоков оказывают существенное влияние на результирующую картину многофазного потока. Другой важный аспект заключается в том, как ввести активную фазу катализаторов для гетерогенной реакции, когда твердый катализатор нанесен на стенку и/или размещен в виде уплотненного слоя внутри реактора. Даже несмотря на то, что реакторы с уплотненным слоем легче изготовить, чем каталитические, в большинстве случаев микроструктурированные реакторы по-прежнему выбирают из-за более низкого перепада давления и более высокой скорости теплопередачи. Геометрия и структура микроканалов также являются важными характеристиками микрореактора. Многоканальные микрореакторы используются достаточно часто и обладают множеством преимуществ по сравнению с обычными реакторами, помогают преодолевать потенциальные ограничения, связанные с объемными расходами и масштабированием для микроканальных блоков. Размеры микрореактора и его каналов должны быть определены на основе пропускной способности, а оптимальные размеры – максимизировать наиболее важные характеристики технологического процесса. Распределение времени пребывания в микроканале с ламинарным профилем течения жидкости сильно зависит от коэффициентов диффузии потока реагента, а также от размеров канала. Оптимальная конструкция пластинчатого микрореактора обычно включает в себя параллельные микроканалы с впускным и выпускным коллекторами. Два основных конструктивных параметра – это обеспечение достаточного теплосъема с поверхности микроканалов и сохранение равномерности подаваемого потока жидкости в канал. В случае оптимизации тепловых режимов работы микрореактора основным нормализуемым параметром является

температура жидкости. При этом возможна оптимизация таких переменных, как форма микроканала, скорость потока, температура охлаждающей жидкости и граничные условия (максимальное падение давления, температура реакции и выход/селективность реакции по основным продуктам и компонентам).

При проектировании равномерного режима подачи жидкости в каналы реактора производится минимизация общего распределения времени пребывания, формы коллектора и количества микроканалов. Кроме того, пропускная способность и максимальный перепад давления являются существенными параметрами, которые необходимо учитывать при расчете реактора. Равномерное распределение температуры при отсутствии горячих точек достигается даже для экзотермических реакций при выборе подхода к конструированию микрореактора в соответствии с условиями обеспечения достаточного теплосъема и изменения ширины канала в продольном направлении. Для изготовления микрореакторов обычно используют пять типов материалов: керамику, стекло, пластик, кремний и нержавеющую сталь. Наиболее распространенными методами изготовления являются стереолитография, лазер и электроэрозионная обработка (для керамики); фотолитография (для стекла и кремния); мягкая литография, микрообработка, тиснение (для пластика); порошковое и литьевое формование (для керамики и пластика); влажное и сухое травление (для стекла и кремния); ультраобработка (для стекла); электроосаждение и микрообработка (для нержавеющей стали); с помощью 3D-принтеров. Каждый материал имеет свои преимущества и недостатки, и выбор подходящих материалов для микрореактора зависит от характеристик реакции, а также от химических свойств и совместимости реагентов. Например, для высокотемпературных реакций подойдет керамика, так как она характеризуется низкими потерями тепла и высокой химической стойкостью. Однако стоимость керамики крайне высока. При высоких давлениях и температуре используют кремниевые микрореакторы и микрореакторы из нержавеющей стали. Пластик предпочтителен для быстрой и недорогой разработки микрореактора, но обычно его нельзя применять одновременно с органическими растворителями, он не подходит для высоких температур и давлений. Большинство микрореакторов, сделанных из кремниевых или стеклянных пластин, имеют различные микроструктуры или каналы для подвода реагентов, нагреватели, датчики для измерения температуры и давления, а также зоны каталитической реакции.

4.3.2. Методы изготовления микрореакторов

Методы микрообработки широко используются при проектировании микрохимических систем, в том числе микрореакторов, в которых реакция и разделение продуктов реакции выполняются на одном устройстве. Методы микрообработки стали активно применяться для получения микроустройств (в особенности при разработке микромеханических устройств, электронных схем, элементов микроэлектроники, полупроводников и микроэнергетических систем). Методы микроконструирования и микрообработки способствуют появлению новых возможностей для химической технологии и созданию компактных и эффективных микрореакторных систем. Микрореакторные устройства обладают многими преимуществами, в том числе снижают потребление дорогих реагентов, способствуют интеграции контролирующих процесс датчиков, предоставляют возможность единичного производства, компактны.

Кроме того, миниатюризация химико-технологических процессов обуславливает увеличение скорости тепломассопереноса и позволяет создавать более компактные и эффективные реакционные блоки. Применяя микрофлюидную технику и изменяя толщину и теплопроводность стенки, можно контролировать температуру реакции. При этом геометрические параметры и конструкционные материалы являются ключевыми критериями выбора при проектировании микрореакторных систем.

Как правило, химически устойчивые материалы (такие как Si) предпочтительны; многие микрофлюидные устройства, таким образом, строятся на кремниевых подложках (наряду с другими: кристаллическими и аморфными Si, стеклом, нержавеющей сталью, полимерами). Подложки из монокристаллического Si используются во многих микросистемах из-за форм и рисунков, которые могут быть воспроизведены с высокой точностью методами объемной и поверхностной микрообработки. Кроме того, Si и SiO₂ являются химически и термически стабильными, а также широко используются в электронной промышленности (например, в интегральных схемах). Микрореакторы могут быть изготовлены с использованием больших объемов и недорогих методов, но окончательная цена микрореактора зависит от многих факторов (параметров конструкции, материалов, стоимости изготовления и др.).

Перечислим некоторые из методов получения микроустройств, применяемых при создании микроструктурированных реакторов:

микролитографические (фотолитография, мягкая литография, стереолитография, микроконтактная печать, формование органических полимерных пленок);

сочетание глубокой литографии, электроформования, литья, микрообработки с лазерным излучением;

микропомол;
лазерная абляция;
микроформовка;
мокрое и сухое химическое травление (на кремниевых, стеклянных материалах);
электроразрядная микрообработка;
различные передовые методы (такие как токарная обработка, резание, штамповка, тиснение, сверление, лазерная микрообработка и т.д.);
методы склеивания (прокладки, сварка, спекание, электронно-лучевая сварка, диффузионное соединение, пайка и лазерная сварка);
3D-печать.

4.4. Микромембраны микрореакторов

В разделе 4.4 обсуждаются способы изготовления и осаждения микрореакторных подложек на основе Pd и цеолита, а также применения их в гидрировании, реакциях частичного окисления и химическом синтезе. Исследования микроструктурированных реакторов на основе Pd для разделения, очистки и производства водорода путем дегидрирования выделяются в качестве крайне важных; в них показано, как повысить энергоэффективность переносных источников тока [1].

Обычные мембраны на основе Pd подразделяются на самоподдерживающиеся на основе Pd и композитные с тонким слоем Pd, нанесенным на пористые подложки. Самонесущие мембраны на основе Pd способны обеспечить достаточную механическую прочность и могут быть легко интегрированы в установку реактора; как правило, имеют большую толщину (50 мкм или более) и демонстрируют низкую адсорбционную емкость по водороду. Однако стоимость Pd в последние годы экспоненциально растет, поэтому необходимо значительно уменьшить толщину мембраны. Для того чтобы уменьшить толщину (т.е. увеличить потоки) и иметь лучшую механическую и термическую стабильность, тонкие пленки Pd наносят на различные подложки (такие как пористая нержавеющая сталь). Тонкопленочного покрытия пор подложки может быть недостаточно, и стенки пор могут быть не полностью покрыты металлической пленкой. Так, тонкая пленка на основе Pd с наноструктурной мембраной была нанесена на пористые стеклянные диски. При воздействии водорода мембрана может трескаться из-за знакопеременного расширения и сжатия пленки Pd. Чтобы нанести соответствующую тонкую пленку Pd и избежать поверхностных дефектов подложки и покрытия пленки, следует использовать более совершенные методы для изготовления прочных и экономичных мембран для разделения водорода на основе Al_2O_3 , керамики и ZrO_2 . Так, тонкий слой Pd толщиной 20 мкм был нанесен методом электронного распыления на

мембранный модуль. Подготовленную мембрану исследовали в реакциях синтез-газа и пришли к выводу, что она обладает хорошей селективностью и высокой скоростью поглощения водорода по сравнению с плотным слоем Pd толщиной 50 мкм [2]. При использовании мембраны на основе Pd субмикронной толщины не только снижается стоимость, но и увеличивается скорость пропускания водорода. Однако трудно получить бездефектную разделительную водородную мембрану, включающую как пленку Pd, так и пористую подложку. Коммерчески доступные пористые подложки не являются материалами, лишенными дефектов или пустот; они имеют дефекты поверхности (такие как неоднородные размеры пор), которые не позволяют металлическим пленкам полностью покрывать подложку, что приводит к дефектам мембраны и трещинам. Кроме того, подложки могут быть толстыми; в этом случае они обладают значительно более высоким сопротивлением массопереносу, что отрицательно влияет на пропускание водорода.

Высокотемпературные микроструктурированные пленки на основе Pd имеют потенциал для применения в миниатюрных микрореакторах. Эти мембраны могут быть селективными по отношению к водороду и, кроме того, к CO₂ во время работы при высоких давлениях. Были получены микроструктурированные мембраны с использованием Si-пластин и подложек с высокой проницаемостью по водороду и углекислому газу [3]. Свойства проницаемости микрореакторов сильно зависят от геометрии, морфологии, методов подготовки подложки и равномерности нанесения пленки. Подложка с высоким сродством к водороду гораздо эффективнее из-за устойчивости к водородным разрушениям или трещинам. Как правило, тонкие мембраны демонстрируют более высокий поток водорода (2–10 моль/м² · с), но снижают селективность. Методы микрообработки позволили получить микропористые мембраны Pd-Ag на подложках (таких как кремниевые пластины) с толщиной менее 20 мкм Pd, осажденных с использованием различных технологий изготовления. Микроструктурированные Pd-мембраны с толщиной 2,5 мкм и 0,7 мм, изготовленные на кремниевой пластине для разделения водорода, по технологии были синтезированы с использованием метода электрораспыления. Испытания на проницаемость проводились с использованием смесей чистого водорода и CO₂ в диапазоне температур 200–400 °С. Водородопроницаемость для этой мембраны из Pd толщиной 2,5 мкм составляла 50–60 % от той, которая была достигнута для мембраны с толщиной слоя 0,7 мм. На рис. 4.3а–д показана процедура изготовления тонких структурированных Pd мембран со слоем Ni 50 мкм в качестве подложки, а на рис. 4.3е, ж даны изображения, полученные на сканирующем электронном микроскопе.

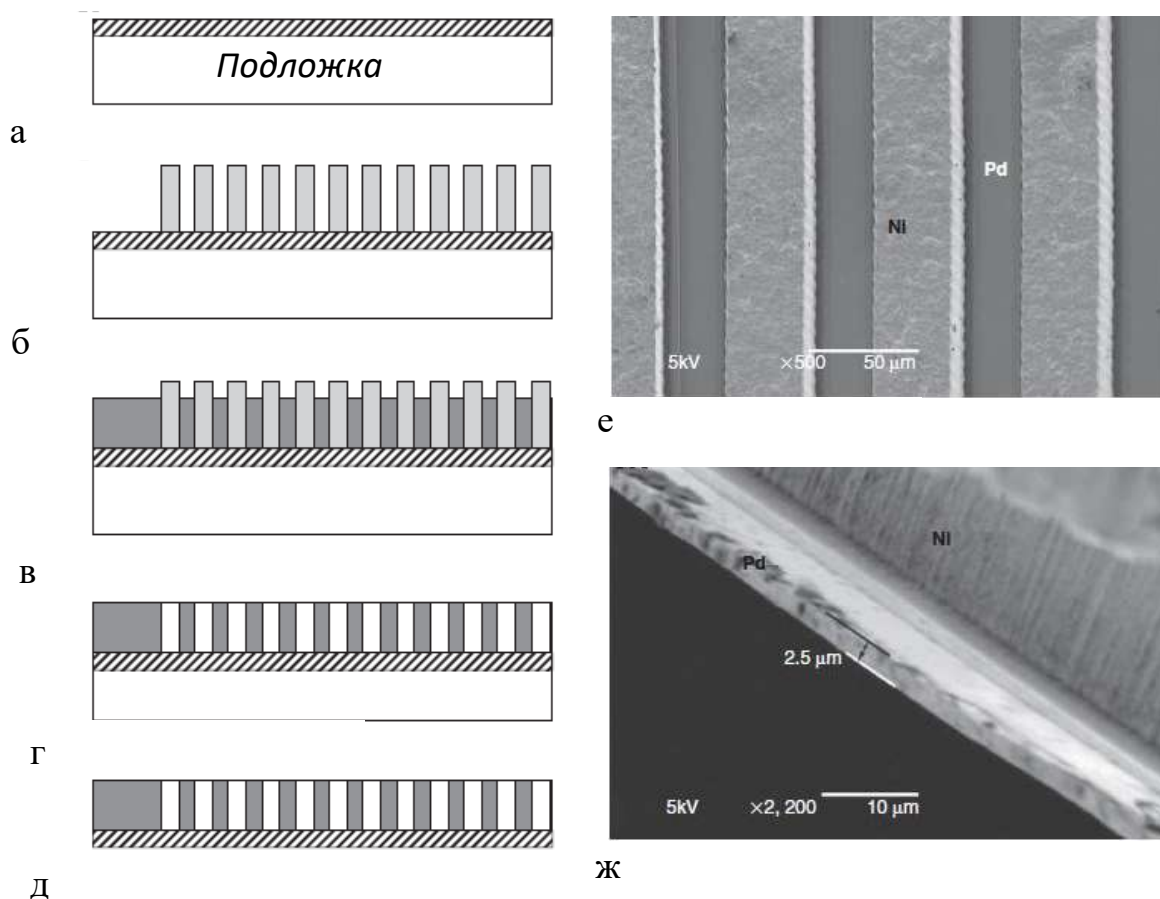


Рис. 4.3. Процедура получения тонкой Pd-мембраны:

- а – получение тонкой микромембраны Pd на кремниевой пластине путем распыления Pd постоянным током;
- б – приготовление негатива толщиной 65 мкм;
- в – осаждение слоя Ni толщиной около 50 мкм методом гальванического покрытия;
- г – удаление отрицательного слоя;
- д – удаление Si пластины с помощью влажного травления в KOH;
- е, ж – фотографии микрореакторной подложки

Во время разделения газов ингибирующее воздействие CO_2 и водяного пара на поток водорода для тонких мембран Pd (толщиной 1 мкм и 0,5 мкм) сильнее, чем для более толстых (толщиной более 10 мкм). Кроме того, было установлено [4], что CO_2 и CO хемосорбируются на поверхности Pd, что может оказывать негативное влияние на проницаемость водорода. Сообщалось [5] также об очень высоком значении водородной проницаемости (по сравнению с другими исследованиями) при толщине подложки более 2,5 мкм. Новый тип ультратонкой гидротермически стабильной водородоселективной мембраны на основе молекулярного сита был изготовлен на основе тонкой пленки палладия. Достигнутая проницаемость микроструктурированной

мембраны была выше 10^{-7} моль/м²с с селективностью H₂/CO₂ более 100 при температурах в диапазоне 500–700 °С и давлении 20 бар. Новые микроструктурированные мембраны на основе Pd с контролируемой селективной проницаемостью к водороду были синтезированы с помощью микрометодов, последовательность которых приведена на рис. 4.4.

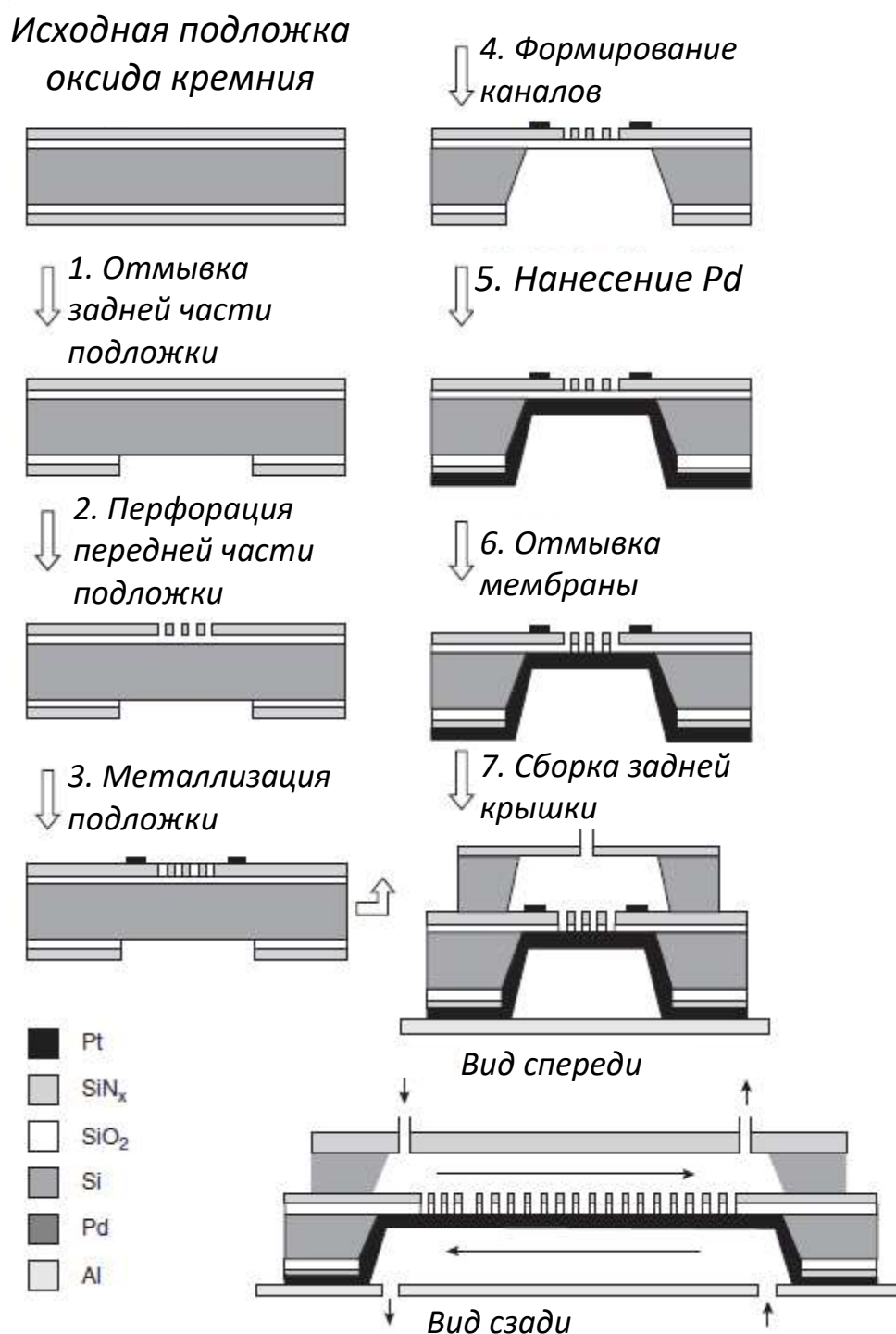


Рис. 4.4. Стадии микропроизводства подложки микрореактора с палладиевой мембраной

4.5. Цеолитсодержащие мембраны микрореакторов

Цеолиты представляют собой кристаллические алюмосиликаты, характеризующиеся сложной структурой и включающие в себя трехмерную систему пор и регулярный каркас, который образован связанным тетраэдром TO_4 ($T = \text{Si}, \text{Al}$) с различными морфологическими и физико-химическими характеристиками. Благодаря впечатляющей селективности и однородной структуре пор цеолиты обладают очень эффективными молекулярными свойствами и способны разделять молекулы в зависимости от размера и формы. Цеолиты, пленки на их основе и мембраны широко используются в катализе и адсорбционном разделении (рис. 4.5; изображения на этом рисунке получены на сканирующем электронном микроскопе).

Цеолиты дешевы и доступны широко из-за их обилия как в естественных, так и в синтетических формах. Включение цеолита в микрореакторы сопряжено с рядом проблем, в том числе с трудностями при получении однородных слоев, достаточного количества слоев, их адгезии к поверхности и воспроизводимости их толщины.

Сам цеолит может действовать как катализатор или мембранный разделительный слой в микрореакторах. Пленка цеолита может быть непосредственно выращена на микроканалах. Таким образом, во время синтеза можно регулировать толщину и ориентацию кристаллов.

На цеолитные покрытия внутри микрореактора могут влиять многие факторы, в том числе состав исходного геля, время выдержки, качество обработки подложки, ориентация кристаллов, температура, процедура синтеза и соотношение Si/Al в цеолите. Названные факторы можно использовать для получения желаемых характеристик и обеспечения высокой эффективности выбранной реакции.

Был показан [6] способ выращивания равномерного слоя цеолита на пластине Si с использованием различных процедур. Изменялось соотношение алюминия и кремния, покрытие выращивалось на местах фотолитографического травления, после чего его подложку подвергали воздействию буферного оксидного травления. При альтернативном подходе нанокристаллы цеолита выращивали непосредственно на поверхности пленки кремния, для чего применялись различные типы цеолита SiI-1 и ZSM-5 . Эти цеолитные микромембраны были подвергнуты испытаниям на газопроницаемость для водорода, He , CH_4 , CO_2 и смесей этих газов. Характеристики газопроницаемости зависят от морфологии, отношения Si/Al и условий синтеза цеолита. В аналогичном исследовании [7] были изготовлены микроструктурированные пластины на кремниевой подложке, а испытания на газопроницаемость были проведены для чистых газов и газовых смесей.

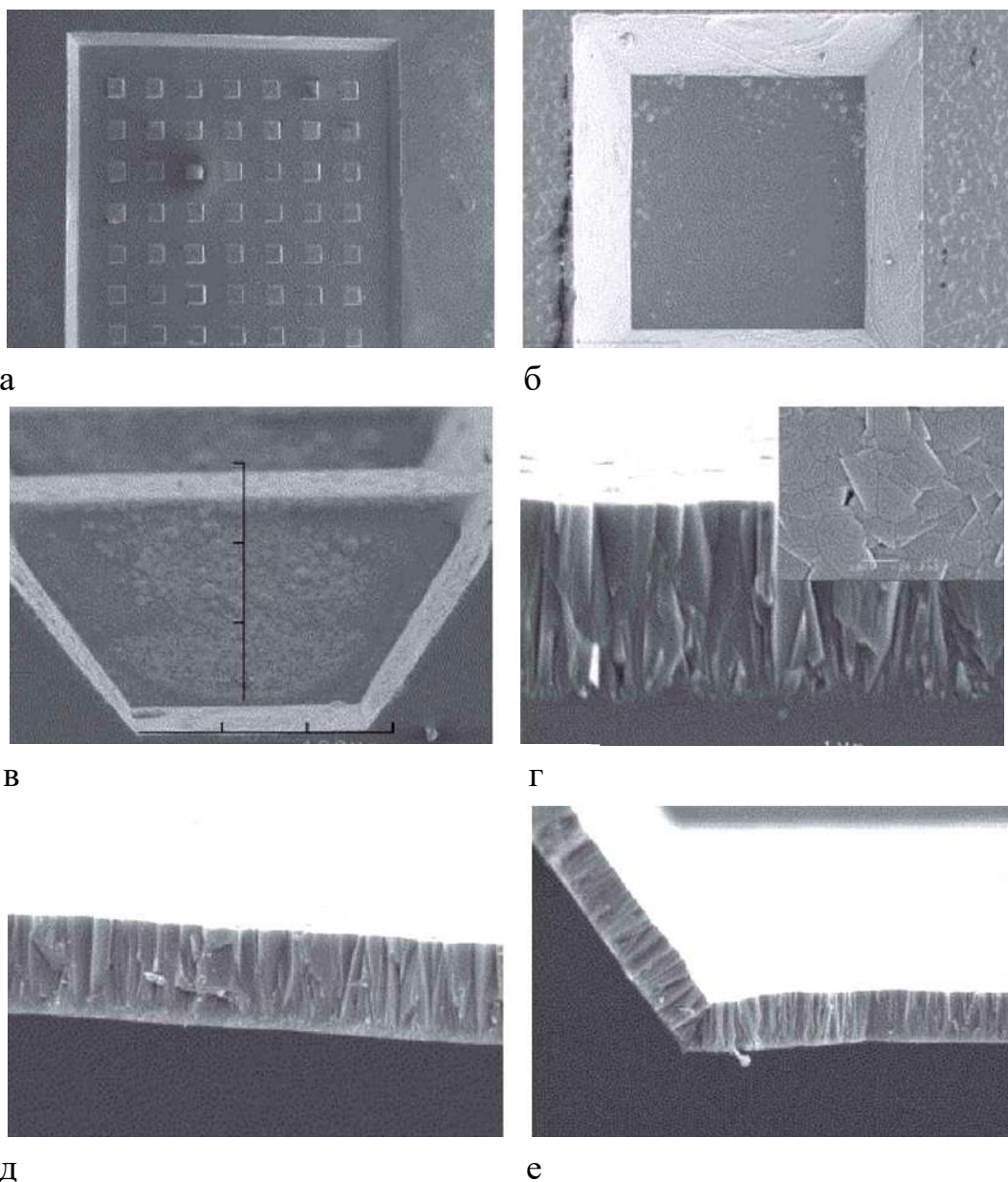


Рис. 4.5. Цеолитные покрытия: а – цеолит микромембранных единиц; б – изображение одного блока; в – вид в поперечном сечении опорной конструкции после роста цеолита перед травлением; г – подложка цеолитного слоя, нанесенная внутри микрополости, которая была вытравлена на кремнии; д – отдельно стоящий цеолитный микромембранный слой после травления; е – слой, образованный в результате чрезмерного травления

Параметры синтеза (такие как состав, толщина, ориентация, размер зерен кристаллов, срастание и морфология) были скорректированы для получения гомогенного молекулярного слоя. При этом поверхностная диффузия является доминирующим механизмом при низкой температуре, а влияние алюминия на проницаемость газа для отдельных компонентов газа больше, чем диффузия Кнудсена.

4.6. Определение концентраций веществ в условиях микропотоков микрореакторов

Определение концентраций веществ в условиях микропотока микрореактора является сложной задачей, которая тяжело решается традиционными аналитическими методами. Для устранения этой проблемы применяются сенсоры различной конструкции. Электронные системы определения концентраций реагирующих веществ представляют собой более или менее современные аппаратные средства с датчиками, электроникой, насосами, регулятором потока. Все типы сенсоров, используемых в системах определения концентраций, показывают взаимодействия с газом, концентрация которого измеряется в результате серии физических и/или химических контактов, происходящих при соприкосновении летучих соединений с поверхностью датчика. Динамическое равновесие изменяется, поскольку летучие соединения постоянно адсорбируются и выделяются на поверхности датчика.

Системы электронных сенсоров являются многообещающими по ряду причин. Главная: эти системы основаны на недорогих неспецифических твердых сенсорах, которые чувствительны как к газам, так и к жидкостям. Кроме того, как только электронная система откалибрована, исчезает необходимость в опытным операторе и появляется возможность быстрого получения результатов. В системе электронного определения концентраций алгоритм распознавания образов позволяет проанализировать огромное количество данных, относящихся к сигналам датчика.

Работа существующих устройств электронного определения концентраций в микропотоках зависит от старения сенсора и особенно от замены сенсора, часто требуется перекалибровка. Кроме того, текущие конструкции подобных устройств, основанные на металл-оксидных полупроводниках или проводящих полимерах, которые идентифицируют газообразные вещества, являются дорогими. Применение нанотрубок, полупроводниковых оксидов в качестве твердых химических сенсоров в этой технологии выглядит весьма многообещающе. В настоящее время внимание исследователей сосредоточено на понимании основных принципов поверхностной реакционной способности малоразмерных наноструктур. В случае определения концентраций электронной системой необходимо использовать множество сенсоров, которые дают несколько различных откликов на одно и то же определяемое вещество.

Существуют различные виды сенсорных систем определения концентраций, но только четыре в настоящее время распространены в коммерческих электронных микрореакторных системах: сенсоры на основе полупроводниковых оксидов металлов (MOS); металлические окисные полевые транзисторы с эффектом полупроводника (MOSFET); проводящие

органические полимеры (CP); пьезоэлектрические кристаллы (масса акустической волны = BAW). Другие сенсоры (такие как стекловолоконный, электрохимический и биметаллический) находятся все еще в стадии развития и могут быть применены в следующем поколении электронных сенсоров концентраций.

Датчики могут быть разделены на два основных класса: работающие при повышенной температуре (MOS, MOSFET) и при температуре окружающей среды (CP, SAW, BAW). Первые не так чувствительны к влажности и обладают меньшим количеством переноса от одного измерения до другого. Таким образом, они имеют лучшее отношение дрейфа и длительности работы к чувствительности.

4.6.1. Сенсоры на основе полупроводниковых оксидов металлов

Сенсоры на основе MOS известны с 1960-х гг. и используются в качестве домашних газовых сенсоров в Японии (наиболее распространены бренды Taguchi (имя изобретателя) и «Фигаро» (наименование компании)). Все виды MOS-сенсоров, называемые также окисными или керамическими газовыми датчиками, базируются на изменении проводимости, вызванной адсорбцией газов и последующими поверхностными реакциями.

Коммерчески доступные MOS-сенсоры состоят из керамической подложки (круглой или плоской), нагреваемой с помощью микропроводов, и покрытия из металлической пленки полупроводникового оксида. Схемы устройства MOS-сенсоров представлены на рис. 4.6.

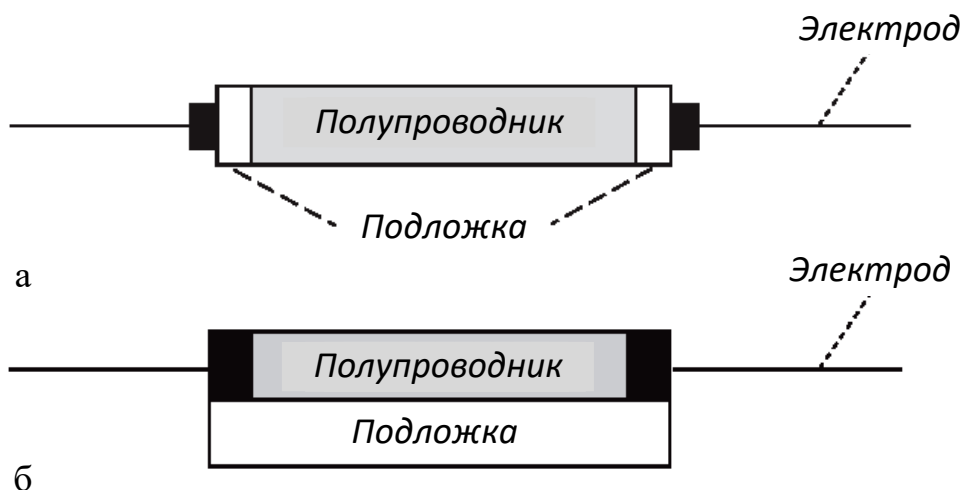


Рис. 4.6. Схемы MOS-сенсоров: а – круглого; б – плоского

Пленка оксида металла может быть или *n*-типа (главным образом у окисей цинка, олова, двуокиси титана или окиси железа (III)), который отвечает на окисляющиеся составы, или *p*-типа (главным образом окись никеля или окись кобальта), который отвечает на восстанавливающие

составы газов. Тепловое или фотолитическое возбуждение *n*-типа (*n* = отрицательный электрон) или наличие донора-полупроводника приводят к избытку электронов в его зоне проводимости, что увеличивает реакцию поверхности с окисляющимися молекулами. *P*-тип, или акцептор-полупроводник, показывает электронный дефицит в своей валентной зоне, которая способствует реакциям с уменьшением потенциала поверхности. Селективность можно изменить, варьируя состав поверхностного активного слоя, рабочую температуру датчиков, тип пленки, количество металлосодержащего катализатора во время процесса производства. В этих сенсорах также применяются металлические окислы (например, SnO_2 , ZnO , Fe_2O_3 и WO_3), они соответствуют полупроводнику *n*-типа. Этот тип металлоксидных полупроводников отвечает на вещества, способные к детекции (такие как H_2 , CH_4 , CO , C_2H_6 или H_2S , которые увеличивают проводимость поверхностного слоя). Напротив, полупроводники *p*-типа (например, CuO , NiO и CoO) отвечают на газы-окислители (такие как O_2 , NO_2 и Cl_2); в этом случае проводимость поверхностного слоя уменьшается.

Техника получения поверхностной активной пленки делит каждый тип датчика на тонкие (6–1000 нм) и толстые (10–300 мкм) пленочные MOS-датчики. Получение пленки включает в себя физическое или химическое осаждение пара металлов, их испарение. Устройства с тонкой пленкой дают более быстрый ответ и гораздо более чувствительны, но имеют сложности с воспроизводимостью данных, поэтому используемые в промышленности MOS-сенсоры часто основаны на технологии толстой пленки.

Из-за высокой рабочей температуры (обычно 200–650 °C), органические летучие компоненты, переданные сенсорам, полностью окисляются до углекислого газа и воды на поверхности металлической окиси, что приводит к изменению его сопротивления. Двухступенчатый механизм реакции основан на кислородном обмене между изменчивыми молекулами и металлической пленкой. Кислород из газа-носителя адсорбируется на поверхности и внутри металлического слоя, заполняет дефекты в поликристаллической решетке металла. Электроны, привлеченные нагруженным кислородом, уменьшают проводимость датчика.

Поверхностные взаимодействия происходят между адсорбированными изменчивыми молекулами и металлической пленкой на основании основных механизмов:

- 1) при относительно низких температурах наблюдается обратимая адсорбция веществ на активном слое датчика;

2) при более высоких температурах кислород решетки реагирует с адсорбированными летучими соединениями, изменяя концентрацию дефектов в кристалле.

Различие между обоими механизмами не очевидно, и оба явления могут происходить одновременно в зависимости от нуклеофильных свойств связанного кислорода решетки O_2 или от того, насколько электроотрицателен хемосорбированный кислород (O_{2ads} и O_{ads}).

4.6.2. Сенсоры из проводящих органических полимеров

Сенсоры из СР разрабатывались так же долго, как MOS-сенсоры; они также реагируют на изменения сопротивления поверхностного слоя при адсорбции газа. Однако их механизм работы более сложен и еще недостаточно хорошо изучен.

Сенсоры из СР включают в себя основание (например, стекловолокно или кремний), пару металлизированных электродов и слой проводящего органического полимера (например, полипиррола, полианилина или политиофена) в качестве чувствительного элемента (рис. 4.7).



Рис. 4.7. Схема СР-сенсора

Полимерная пленка заряжается в результате электрохимического взаимодействия между электродами и полимером. Поскольку проводящий полимер выращен из раствора, пленка, полученная осаждением, содержит катионы, уравновешенные анионами от электролита и растворимого остатка. Сайты катионов, вероятно, состоят из поляронов или биполяронов; последние являются небольшими областями положительного заряда в цепи полимера и обеспечивают условия для переноса электронов.

Когда напряжение передано через электроды, ток проходит через проводящий полимер. Добавление летучих соединений на поверхность изменяет электронный ток в системе и сопротивлении сенсора. Летучие компоненты могут взаимодействовать, с самим полимером, противоионом или растворителем. Поэтому хорошая селективность в СР-датчиках может быть достигнута при изменении одного из этих параметров или посредством электрического роста покрытия полимера.

СР-сенсоры показывают хорошую чувствительность (особенно для полярных соединений). Однако их низкая рабочая температура ($< 50\text{ }^{\circ}\text{C}$)

делает их чрезвычайно чувствительными к необратимой адсорбции. Хотя такие датчики являются стойкими к отравлению, их срок службы составляет приблизительно 9–18 месяцев. Быстрый износ может произойти из-за окисления полимера или при воздействии сенсора с различными химикатами, которые могут способствовать увеличению сопротивления при контакте между полимером и электродами.

Сенсоры на основе проводящих полимеров, в отличие от MOS-сенсоров, еще не получили широкого распространения на рынке, их производство в лаборатории и калибровка являются дорогими. Трудности производства, отсутствие хорошей воспроизводимости от партии к партии и наличие явного дрейфа ответа являются их главными недостатками.

4.6.3. Пьезокристаллические сенсоры

Пьезоэлектрические (пьезокристаллические) сенсоры основаны на варьировании массы, которая может быть измерена по изменению в резонансной частоте кристалла. Эти датчики сделаны из крошечных дисков (обычно кварцевых), из ниобата лития (LiNbO_3) или танталата лития (LiTaO_3), покрытых такими материалами, как хроматографические постоянные фазы, липиды или любые энергонезависимые составы, которые являются химически и теплоустойчивыми.

Когда переменный электрический потенциал снимается при комнатной температуре, кристалл вибрирует в очень устойчивом диапазоне частот, зависящем от его механических свойств. При воздействии веществ покрытие адсорбирует определенные молекулы, которые увеличивают массу чувствительного слоя и, следовательно, уменьшают резонансную частоту кристалла. Это изменение может наблюдаться и быть связано с адсорбцией веществами на активной поверхности датчика.

Кристаллы могут быть сделаны так, чтобы могла возникнуть вибрация внутри акустической волны (BAW) или на ее поверхности (SAW), что достигается при выборе соответствующей комбинации кристалла и типа конфигурации электрода. BAW- и SAW-сенсоры отличаются по своей структуре. BAW-сенсоры определяют трехмерные волны, проходящие через кристалл, в то время как SAW – двумерные волны, которые распространяются вдоль поверхности кристалла на глубину приблизительно одной длины волны.

Принцип работы BAW-сенсоров был озвучен Кингом в 1964 г. Он также представил пьезоэлектрический сорбционный датчик. Схема сенсора BAW дана на рис. 4.8. Этот сенсор также называют «кварцевым микровесом» (QCM или QMB), потому что, подобно весам, их ответы изменяются в пропорционально адсорбированной массе. Сенсоры BAW вибрируют с частотой 10–30 МГц. Их тонкое покрытие (1 $\mu\text{м}$ –10 нм) депонировано методами покрытия при вращении, ретуши или струйной печати.

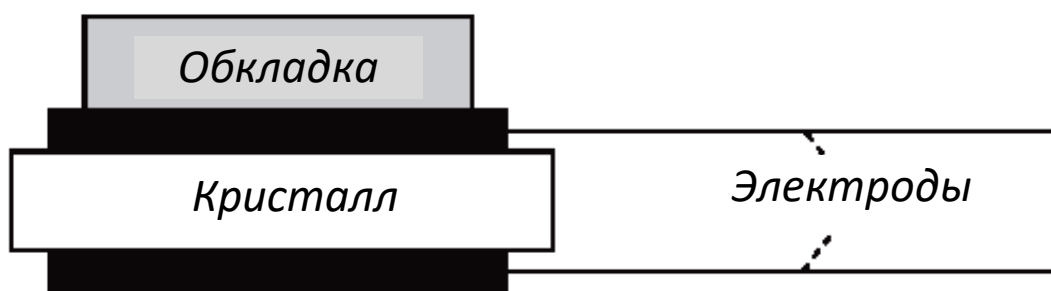


Рис. 4.8. Схема BAW-сенсора

В 1979 г. был создан и представлен первый сенсор, основанный на SAW-генерировании. Эти устройства работают в более высоком частотном диапазоне, чем BAW-датчики (100 МГц – 1 ГГц). Технология производства сенсора включает в себя фотолитографию и ретуширование и полностью совместима с изготовлением плоских интегральных схем и микрореакторов (особенно изготовленных по плоской кремниевой технологии). Это позволяет объединить SAW-структуры с помощью силиконовой подложки, результатом чего будет сборка недорогих и надежных SAW-сенсоров. Устройство SAW-сенсора показано на рис. 4.9.



Рис. 4.9. Схема SAW-сенсора

Поскольку пьезоэлектрические сенсоры могут быть покрыты неограниченным числом материалов, они обладают наилучшей селективностью к различным органическим и неорганическим соединениям. Однако технология покрытия таких сенсоров еще хорошо не отработана, что приводит к плохой воспроизводимости чувствительности от партии к партии. SAW-сенсоры, хоть и имеют ограничения в связи с высоким шумом, вызванным их высокой рабочей частотой, являются более чувствительными (по сравнению с BAW-датчиками). Однако оба типа сенсоров требуют для возникновения сигнала достаточно высокой концентрации летучих соединений, сопоставимых с другими типами сенсоров.

Трудность объединения BAW- и SAW-датчиков в одном блоке заключается во взаимном отрицательном влиянии друг на друга.

4.6.4. Сенсоры на основе металлических окисных полевых транзисторов с эффектом полупроводника

Чувствительный к водороду Pd-MOS (окисный полупроводник с включением палладия) был разработан в 1973 г. Сенсоры на основе металлического окисного полевого транзистора с эффектом полупроводника (MOSFET) базируются на изменении электростатического потенциала системы (рис. 4.10).

MOSFET-сенсор состоит из трех слоев: кремниевого полупроводника, кремниевого окисного изолятора и каталитического металла (обычно палладия, платины, иридия или родия), также называемого сенсорными воротами.

Нормальный транзистор работает посредством трех контактов: два пропускают ток внутрь (источник) и наружу (утечка), а третий действует как контакт ворот, регулирует протекание тока через транзистор. В MOSFET-транзисторе ворота и контакты утечки являются коротким путем, делая удобным диодный режим транзистора с электроникой для операций, характеризуемой IV кривой переходного режима.

Прикладываемое напряжение на воротах и контакте утечки создает электрическое поле, которое влияет на проводимость транзистора. Когда полярные соединения взаимодействуют с этими металлическими воротами, электрическое поле и, следовательно, ток, текущий через датчик, изменяются. Зарегистрированный ответ датчика соответствует перепаду напряжения, необходимому, чтобы держать постоянный заданный ток утечки. Как в покрытии датчиков MOS, структура ворот MOSFET-датчика является толстой плотной металлической пленкой с толщиной 100–200 нм или тонкой пористой металлической пленкой толщиной 6–20 нм. Толстые непрерывные металлические ворота почти исключительно отвечают на молекулы водорода с поверхности каталитического металла. Неявно предполагается, что изолятор не воздействует на окружающие молекулы. Отделенные водородные атомы распространяются в течение микросекунд через металл, являющийся дипольным слоем в интерфейсе металлического изолятора, что приводит к потенциальному изменению в транзисторе. Обнаружение молекул, таких как аммиак или угарный газ, невозможно с таким слоем, так как невозможна их диффузия внутрь слоя.

Однако выяснилось, что последние палладийсодержащие составы работают хорошо в случае разряженной плотности.

Самым часто встречающимся механизмом измерения концентраций является изменение напряжения в процессе адсорбции активных газов:

- 1) в поверхности металла (из-за адсорбции и химических реакций);
- 2) интерфейсе металлического изолятора (из-за распространения водорода через металл);
- 3) поверхности изолятора (из-за реакций на окисной металлической поверхности полярных молекул или соединений, которые непосредственно реагируют с оксидом металла или распространяются на этой поверхности).

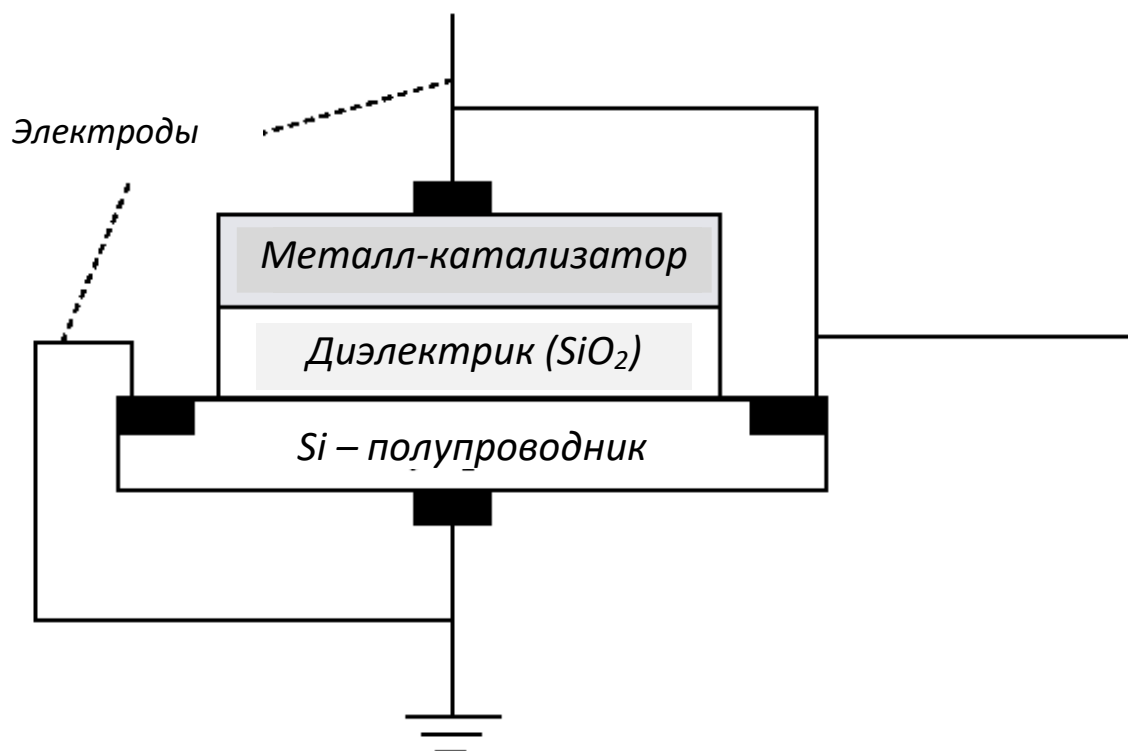


Рис. 4.10. Схема MOSFET-сенсора

Селективность и чувствительность MOSFET-датчиков могут зависеть от влияния рабочей температуры (в пределах 50–200 °С), состава металлических ворот и микроструктуры металла-катализатора. MOSFET-датчики, как MOS-датчики, имеют относительно низкую чувствительность и недолгий срок службы.

4.6.5. Оптические сенсорные системы

Применение оптической чувствительной техники, основанной на ослаблении световых волн, может быть одним из наиболее эффективных способов определения концентрации реагирующих веществ в микрореакторе. В оптических химических сенсорах обычно используются оптические методы трансдукции для получения информации в ходе анализа. В конструкции этих типов сенсоров часто используется волновод (или оптоволокно). Когда анализируемое вещество помещено в промежуток волокна и корпуса микрореактора, оно взаимодействует со

светом. Экспериментальный сигнал для количественного и/или качественного анализа может, таким образом, быть зарегистрирован благодаря поглощению или явлению эмиссии излучения. С помощью таких оптических сенсорных систем возможно определение газов, жидкостей и твердых веществ, образующихся в результате химического превращения в микрореакторе.

Оптические химические сенсоры могут вообще быть классифицированы на два типа (прямой и опосредованный). В случае прямого измерения анализируемое вещество обнаруживается непосредственно из собственных оптических свойств (например, поглощение или люминесценция). Для определяемых датчиком реагентов также возможно изменение оптического ответа промежуточной среды (например, с помощью дополнительно вводимого красителя, используемого для измерения).

Методы, применяемые для прямого определения анализируемых веществ, подразумевают измерение инфракрасного (IR) спектра пропускания, инфракрасного спектра пропускания с использованием Фурье-преобразователя (FTIR), отраженного инфракрасного спектра (NDIR), а также ультрафиолетового (UV) поглощения.

Косвенная техника получения оптического сигнала требует, чтобы реагент (промежуточная среда, необходимая для модуляции оптического ответа на анализируемое вещество) был иммобилизован в твердой или жидкой матрице. Хотя оба типа матрицы могут использоваться, оптическое определение обычно осуществляется с твердой фазой иммобилизованных матриц. Например, миниатюрная газовая система анализа (IGAS), основанная на обнаружении флуоресценции, была разработана для локального непрерывного измерения газов в следовых количествах с высокой чувствительностью.

Техника измерения диодным детектором газа – наиболее простой метод, в котором происходит химическая реакция между анализируемым веществом и реагентом системы (в результате получают окрашенные составы).

Оптические сенсоры и их системы обладают большим количеством достоинств: высокой точностью и воспроизводимостью результатов; возможностью работы при температуре окружающей среды; малым временем отклика датчика; возможностью определения веществ в низких диапазонах концентраций. Однако из-за высокой стоимости они не могут использоваться в микрофлюидной технике. В тех же случаях, когда удастся существенно снизить стоимость устройств, возрастает время отклика сенсора, что делает невозможным его применение при работе в режиме онлайн.

4.7. Методы статистического анализа, используемые в сенсорах вкуса и запаха

Необработанные отклики, полученные сенсорами, анализируются с помощью различных статистических методов.

Три категории коммерчески доступных методов:

графические исследования: построение гистограмм, профилей, полярных графиков;

многомерные исследования: анализ основных компонентов (PCA), канонический дискриминантный анализ (CDA), надбавка особенности (FW) и кластерный анализ (CA);

сетевые анализы: искусственная нейронная сеть (ANN) и радиальная базисная функция (RBF).

Выбор метода зависит от доступных данных и типа требуемого результата (таблица).

Главные статистические методы, используемые в сенсорах концентраций

Метод распознавания образа (PARC)	Линейность	Контролируемость
Анализ основных компонентов (PCA)	Да	Нет
Кластерный анализ (CA)	Да	Нет
Канонический дискриминантный анализ (CDA)	Да	Да
Надбавка особенности (FW)	Да	Да
Искусственная нейронная сеть (ANN)	Нет	Да
Радиальная базисная функция (RBF)	Нет	Да

4.7.1. Графический анализ

Графический анализ – самая простая форма анализа данных, которая может использоваться при работе с электронными датчиками концентраций веществ в микрореакторе. Этот анализ также подходит, когда образцы визуально сравниваются с единственным указанным базисом. Однако при применении нескольких базисов анализ становится более сложным, поэтому необходим более сложный подход.

4.7.2. Многомерный анализ

Многомерный анализ данных обычно включает в себя сжатие данных для уменьшения большого количества измерений с целью решения многомерных задач, в которых переменные частично коррелированы

(например, сенсоры с накладывающейся чувствительностью). Применение этого анализа позволяет информации уменьшить количество измерений в два или три раза. Возможно получение выборки из многомерного массива. Искомое подмножество может быть определено методом распознавания образов.

4.7.3. Воспроизводимость результатов измерений

Способы получения откликов подразделяются на линейно воспроизводимые и невоспроизводимые. Линейно невоспроизводимые способы определения концентраций обычно используются для исследовательского анализа данных и предоставляют возможность идентифицировать вещества в смеси без наличия предшествующей информации о природе образцов. И линейно воспроизводимые, и линейно невоспроизводимые методы включают в себя многомерные вычисления и полезны при наличии типовых групп веществ. При этом анализируемые образцы оцениваются с помощью базы данных, посредством которой относятся к определенному классу. Эти методы позволяют системе проводить установление концентраций реагирующих веществ без калибровки.

4.7.4. Линейность/нелинейность датчиков

При многомерном анализе используются сборки сенсоров, которые могут иметь как линейный, так и сложный отклик. Большинство сенсоров дает нелинейный ответ на концентрацию. Однако можно достаточно точно определить концентрации при низкой концентрации летучих веществ. Кроме того, использование алгоритмов предварительной обработки (таких как усреднение, линеаризация или нормализация) существенно улучшает возможность определения концентраций веществ в потоке.

При измерении высоких концентраций возможно использование нелинейной техники (например, PARC, ANN или RBF). Нелинейные модели обычно нуждаются в большем количестве измерений или измеряющих датчиков, так как некоторые из них используются для описания формы нелинейности. Главным преимуществом такого подхода является гибкость, т.е. способность приспособиться к более сложным измерениям данных. Однако необходимо соблюдать осторожность при выборе модели измерения; в этом может помочь выбор концентрации измеряемых параметров.

4.7.5. Использование искусственной нейронной сети

Нейронная сеть состоит из ряда связанных алгоритмов обработки, функционирующих параллельно. На очень упрощенном и абстрактном уровне система многомерного определения концентраций ANN основана на познавательном процессе. Математические функции в нейронных сетях соединяют, чтобы построить сеть, которая похожа на человеческую нервную систему. Вес беспорядочно назначается на каждый нейрон, а затем производится приспособление системы посредством повторяющихся измерений. Нейронные методы включения датчиков концентраций CDA, ANN являются контролируемыми и нуждаются в минимуме известных данных, чтобы система была правильно обучена. Если числа доступных данных не будет достаточно, то получим неустойчивый результат. В методе PARC, в отличие от других методов, используется динамическая нейронная сеть, которая может изменить свой состав на основе предыдущего опыта. Эта сеть предлагает более гибкий механизм и более быстрый алгоритм анализа. Кроме того, функционирование метода ANN сходно с обработкой информации нейронами. Хорошая обучаемость этого метода крайне эффективна (по сравнению с другими методами анализа концентраций образцов со многими известными эталонами).

4.8. Биосенсоры для определения концентрации реагирующих веществ

За последние два десятилетия конструкция биосенсоров значительно улучшилась и они стали широко применяться как в традиционном анализе, так и в анализе единичных молекул в микрореакторах.

Биосенсором считается аналитическое устройство, которое преобразовывает биологический ответ в измеряемый и отвечающий протеканию процесса сигнал.

На рис. 4.11 показаны части типичного биосенсора:

- 1) биорецепторы, связывающиеся с анализируемым веществом;
- 2) интерфейсная архитектура, в которой биологическое взаимодействие дает электрический сигнал;
- 3) элемент преобразователя, преобразующий исходный сигнал в электронный;
- 4) программное обеспечение, которое преобразует сигналы в требуемые единицы, описывающие исследуемый процесс;
- 5) интерфейс для оператора.

Биосенсоры могут быть использованы для анализа большого количества веществ различной природы.

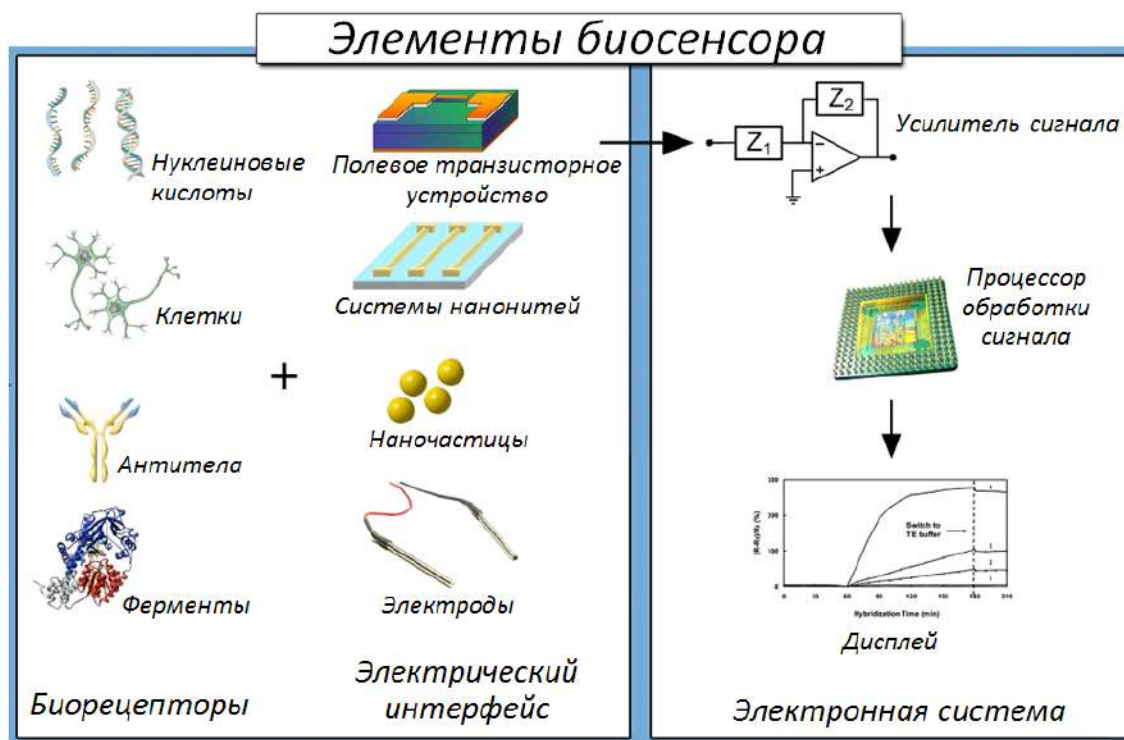


Рис. 4.11. Элементы биосенсора и анализируемые им образцы

При изготовлении биосенсора необходимо соблюдать много условий:

1) биокатализатор должен быть высокоспецифичным для проведения анализа, сохранять устойчивость при хранении в нормальных условиях, результаты между периодами работы должны изменяться незначительно;

2) реакция биосенсора должна быть одновременно и независима, и управляема такими физическими параметрами, как перемешивание, рН-фактор и температура. Это позволит выполнять анализ образцов с минимальной предварительной подготовкой. Если в реакцию вовлекаются кофакторы или коферменты, они должны быть иммобилизованы вместе с ферментами;

3) ответ сенсора должен быть точным, ясным, восстанавливаемым и линейным в интересующем диапазоне концентрации без разбавления. Не должно быть также электрических либо других преобразователей, вызывающих шум;

4) если биосенсор используется для постоянного контроля концентрации вещества, он должен иметь микроструктурированную архитектуру. Кроме того, биосенсор не должен подвергаться инактивации или протеолизу;

5) для быстрых измерений анализируемых веществ в биоматериале человека желательно, чтобы биосенсор мог обеспечивать анализ в реальном времени;

6) биосенсорное устройство должно быть дешевым, маленьким, портативным и простым.

4.8.1. Устройство микроструктурированного биосенсора

При измерении электрических свойств для извлечения информации из биологических систем необходимо получить электрохимический сигнал; биоэлектрохимический компонент служит основным элементом трансдукции. Хотя в биоизмерительных сенсорах используется множество элементов распознавания, в электрохимических методах обнаружения в основном применяют ферменты. Применение ферментов обусловлено главным образом из-за их способности изменять потенциал в результате реакции. Существуют различные элементы биораспознавания (такие как антитела, нуклеиновые кислоты, клеточные культуры и микроорганизмы). Например, иммуносенсоры используют антитела, фрагменты антител или антигены, чтобы отследить биоэлектрохимические реакции.

Как правило, в ходе протекания биоэлектрохимической реакции производится измерение тока (амперометрия), потенциала (потенциометрия) или количества накопленного заряда, измерение проводящих свойств среды между электродами (кондуктометрия). Существуют также другие электрохимические методы обнаружения, такие как импедансометрия, которая измеряет импеданс (активное и реактивное сопротивление), транзистор с полевым эффектом, который измеряет ток в результате потенциометрического эффекта в воротах электрода.

Поскольку реакции локализованы только в непосредственной близости от поверхности электрода, сами электроды играют важную роль в работе биосенсоров. Основываясь на чувствительности определенного электрода, выбирают материал с требуемыми свойствами и модифицируют его поверхность для увеличения способности обнаружения искомых молекул. Электрохимическое определение обычно требует наличия электрода сравнения, эталона или пары вспомогательного и рабочего электродов, также известной как редокс-электрод. Электрод сравнения, обычно имеющий состав Ag/AgCl , находится на небольшом расстоянии от места поверхностной реакции для поддержания известного и устойчивого потенциала сравнения. Рабочий электрод служит элементом трансдукции в биохимической реакции, в то время как электрод сравнения взаимодействует с раствором электролита так, чтобы ток протекал к рабочему электроду. Эти электроды должны быть и проводящими, и химически устойчивыми. Поэтому платина, золото, углерод (например, графит) и кремниевые составы обычно используют в зависимости от определяемого вещества.

Во время совместных исследований в областях нанотехнологий и биоэлектроники выяснилось, что новые способы производства микроустройств позволили уменьшить и оптимизировать существующие устройства. Устройства, сделанные на основе новых способов, позволяют

измерять определенные электрические свойства. Более развитый объем поверхности нано- и микрообъектов делает их электрические свойства все более и более восприимчивыми к внешним влияниям, особенно при уменьшении этих структур к атомному пределу. Наноструктуры являются важными компонентами в электрохимических биосенсорах (например, наночастицы используются как электрохимические маркеры для определения ДНК). Наноструктуры могут стать отличными ключевыми элементами будущих биоэлектронных устройств и биосенсоров.

4.8.2. Амперометрические биосенсоры

Амперометрические сенсорные устройства непрерывно измеряют ток на основе окисления или уменьшения концентрации электроактивных соединений в биохимической реакции. Кислородные электроды Кларка, на которых ток производится пропорционально концентрации кислорода, служат базой для самых простых форм амперометрических биосенсоров. Было зафиксировано уменьшение кислорода на платиновом рабочем электроде относительно электрода сравнения Ag/AgCl с учетом потенциала. Как правило, если ток измеряется при постоянном потенциале, то метод называется амперометрией. Если ток измеряется при изменяющемся потенциале, то используется метод вольтамперометрии. Кроме того, амплитудное значение тока, измеренного в линейном диапазоне потенциала, непосредственно пропорционально объемной концентрации анализируемого вещества, т.е. его электроактивным формам. Далеко не все анализируемые вещества белковой природы способны проявлять окислительно-восстановительные свойства в электрохимических реакциях, поэтому амперометрические устройства регистрируют изменения, происходящие в результате электрохимической реакции анализируемого вещества на рабочем электроде. Несмотря на это, часто косвенная амперометрическая система измерения показывает большую чувствительность, чем потенциометрические устройства. В качестве примера амперометрического биосенсора можно привести глюкозный биосенсор, принцип действия которого основан на амперометрическом обнаружении перекиси водорода. Имеются сведения об использовании амперометрии в комбинации с методами иммунного анализа и применении биосенсоров для обнаружения биологически активных веществ [8]. Образец кривой, полученной в результате амперометрического измерения, представлен на рис. 4.12.

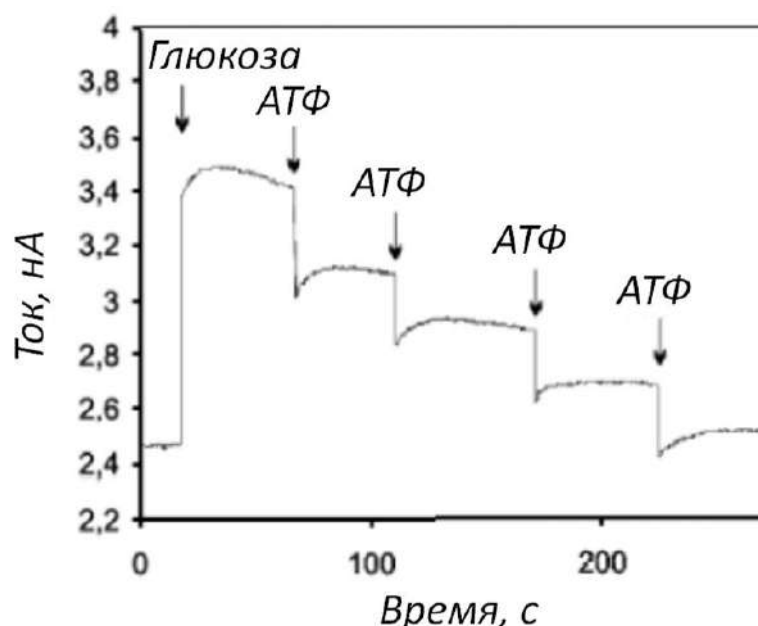


Рис. 4.12. Образец кривой, полученной в результате амперометрического измерения на примере глюкозного биосенсора

4.8.3. Потенциометрические биосенсоры

Потенциометрические устройства измеряют степень накопления заряда потенциала на рабочем электроде (по сравнению с электродом сравнения в электрохимическом элементе) при условии, что ток между ними отсутствует или равен нулю. Другими словами, потенциометрия предоставляет информацию об активности ионов в электрохимической реакции.

Связь между концентрацией и потенциалом при потенциометрических измерениях отражает уравнение Нернста, в котором E_{cell}^0 — измеряемый потенциал клетки:

$$E_{cell} = E_{cell}^0 - \frac{RT}{nF} \ln Q,$$

где R — универсальная газовая постоянная;

T — абсолютная температура, К;

n — число электронов, участвующих в реакции на электроде;

F — постоянная Фарадея;

Q — отношение концентрации иона на аноде к концентрации иона на катоде.

Прямое определение концентрации исследуемого иона с помощью уравнения Нернста называется прямой потенциометрией.

Самые низкие пределы обнаружения для потенциометрических устройств в настоящее время часто достигаются при использовании ион-селективных электродов. Предел обнаружения анализируемых веществ всегда точно известен: у современных устройств он находится в диапазоне 10^{-11} – 10^{-8} М.

Потенциометрические сенсоры идеально подходят для измерения низких концентраций в крошечных типовых объемах, так как сами сенсоры не оказывают химического воздействия на образец.

Количество ионов, для которых возможны низкие пределы обнаружения, весьма разнообразно, но в настоящее время технологии позволяют их ограничить и не анализируют такие важные вещества:

никель,
марганец,
ртуть,
ионы арсената.

Потенциометрия также используется в качестве альтернативного электрохимического метода определения точки равновесия в процессе реакции. Измерение конечной точки титрования с помощью потенциометрии называется потенциометрическим титрованием. Многие потенциометрические устройства базируются на различных формах транзисторов с полевым эффектом (ТПЭ) и применяются для измерения рН-фактора, концентраций ионов и кинетики биокаталитических реакций с участием ферментов.

Один из примеров потенциометрических сенсоров – легкий адресуемый потенциометрический. Он имеет кремниевую основу, которая дает возможность с помощью фотогальванического эффекта селективно определить область измерения. В качестве примера рассмотрим потенциометрический биосенсор Шишкановой (рис. 4.13).

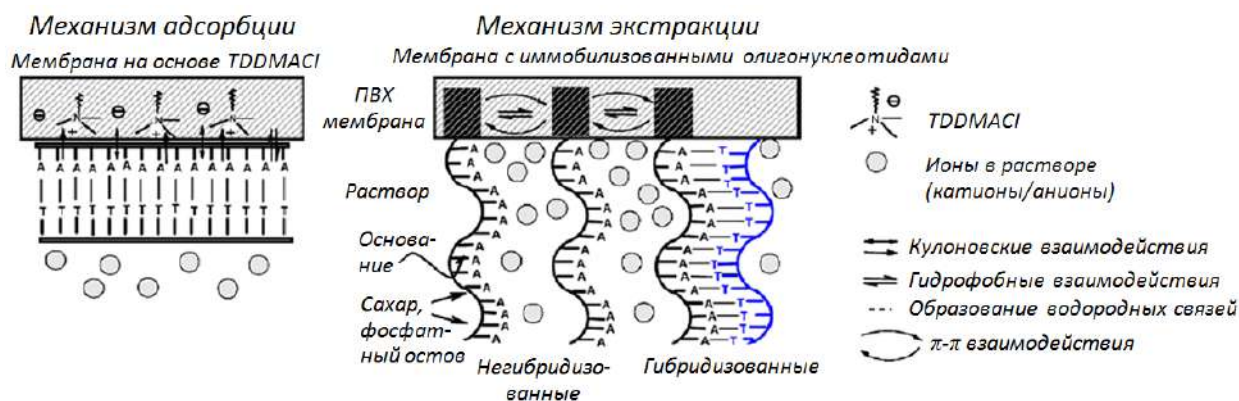


Рис. 4.13. Механизмы экстракции и адсорбции на поверхности потенциометрического сенсора

Принцип обнаружения основан на процессе скрещивания одноцепочечных олигонуклеотидов вблизи мембраны из ПВХ, что вызывает измеримое перераспределение концентрации иона в межмолекулярных областях.

4.8.4. Кондуктометрические биосенсоры

Кондуктометрические устройства измеряют способность анализируемого вещества (например, раствора электролита) или среды к проводимости электрического тока между электродами или регистрационными узлами. В большинстве случаев кондуктометрические устройства связывают с ферментами, в которых высока ионная сила. Поэтому проводимость между двумя электродами изменяется в результате ферментативной реакции. Таким образом, кондуктометрические устройства могут использоваться для изучения ферментативных реакций, определения концентраций реагирующих веществ, основанных на изменениях в концентрации заряженных частиц раствора. Кондуктометрические устройства с ферментами (благодаря своей высокой чувствительности) могут использоваться в качестве биосенсоров в микрореакторах.

Изменения в проводимости электрода в результате взаимодействия, например, ферментов, дополнительных пар антиген-антитела и тому подобного должны непосредственно наблюдаться на поверхности электрода.

Создание мультианалитических биосенсоров на основе полупроводящих и проводящих полимеров стимулировало быстрое развитие полупроводниковой технологии и интеграцию датчика с микроэлектронными устройствами (такими как FET). Есть примеры успешной разработки FET-устройств для практического применения (например, обнаружения реагентов и препаратов в потоке). Целые клетки могут быть использованы в качестве чувствительного биоэлемента в кондуктометрических биосенсорах для анализа токсичности.

4.8.5. Циклическая вольтамперометрия

Вольтамперометрия относится к категории электроаналитических методов, в которых информацию об анализируемом веществе получают, изменяя потенциал и затем измеряя значения получающегося тока. Эта техника получила название амперометрической. Существует масса способов изменения потенциала, а следовательно, и много форм вольтамперометрии: полярография (напряжение постоянного тока); линейная дуга; дифференцирование по ступеням; нормальный импульс; обратный импульс; отличительный импульс и др. Циклическая

вольтамперометрия является одной из наиболее часто используемых форм и позволяет получить информацию об окислительно-восстановительном потенциале и показателях электрохимической реакции (например, о химической постоянной скорости) для анализируемого вещества. Во время анализа вещества при вольтамперометрии величина напряжения находится между двумя границами в фиксированном диапазоне. Однако, когда напряжение достигает V_2 , сканирование изменяется и напряжение возвращается назад к V_1 . Диапазон сканирования $(V_2 - V_1) / (t_2 - t_1)$ является критическим фактором, определяющим продолжительность сканирования для обеспечения достаточного количества времени и фиксации изменений значащей химической реакции. Изменение темпа сканирования соответственно приводит к различным результатам.

Напряжение измеряется между электродом сравнения и рабочим электродом, в то время как ток – между рабочим и встречным электродами. Полученные измерения образуют зависимость от напряжения, также известную как вольтамограмма. Поскольку напряжение увеличивается одновременно с электрохимическим потенциалом анализируемого вещества, ток также возрастает. С увеличением напряжения к V_2 , помимо этого восстановительного потенциала, концентрация анализируемого вещества около поверхности электрода уменьшается, так как окислительный потенциал повышается. Данный процесс формирует первый пик. Когда напряжение полностью изменяется, чтобы просмотр вблизи V_1 был закончен, реакция начинает повторно окислять продукт начальной реакции. В результате происходит увеличение тока противоположной полярности (по сравнению с отправной точкой). Затем, сформировав второй пик, она снова уменьшается, в то время как сканирование напряжения продолжается к V_1 . Обратный просмотр также предоставляет информацию об обратимости реакции при данном темпе просмотра.

Форма вольтамограммы для состава зависит не только от темпа просмотра и поверхности электрода, которая отличается после каждого адсорбционного шага, но и от концентрации катализатора. Например, увеличение концентрации определенных ферментов в реакции при данном темпе просмотра приведет к более высокому току по сравнению с некатализированной реакцией.

4.8.6. Хроноамперометрия и хронопотенциометрия

Другая амперометрическая техника – хроноамперометрия. В ней потенциал прямоугольной волны идет к рабочему электроду, ток динамического равновесия измеряется как функция времени. Изменения

тока являются результатом расширения или сокращения диффузионного слоя в электроде. Понятие диффузионного слоя было введено В.Г. Нернстом. Суть понятия: есть постоянный тонкий слой раствора в контакте с поверхностью электрода. Локальная концентрация анализируемого вещества опускается до нуля вблизи поверхности электрода и осуществляется контроль диффузии и изменения концентрации в растворе. Определяется градиент концентраций далеко от поверхности электрода. В объеме раствора концентрация анализируемого вещества сохраняется в диапазоне от концентрации анализируемого вещества c_0 , моль/см³, до конвективной передачи.

Техника хроноамперометрии тесно связана с уравнением Коттрелла, которое определяет зависимость тока от времени для контроля за распространением тока в плоском электроде:

$$I = nFAc_0 \sqrt{\frac{D}{\pi \cdot t}},$$

где n – количество электронов, участвующих в элементарном акте окисления/восстановления;

F – постоянная Фарадея (96 485 К/моль);

A – площадь рабочей поверхности, см²;

D – коэффициент диффузии, см²/с;

t – время, с.

4.8.7. Электрохимическая импедансная спектроскопия

Первая публикация данных по электрохимической импедансной спектроскопии относится к 1975 г. Применяя небольшой синусоидально-переменный потенциал U , измеряют получающийся текущий ответ тока I . Изменяя частоту возбуждения f потенциала по диапазону частот, можно установить сложный импеданс, сумму реальных и воображаемых компонентов импеданса, систему как функцию частоты (т.е. угловую частоту ω). Поэтому электрохимическая импедансная спектроскопия (ЭИС) объединяет анализ и реальных, и воображаемых компонентов импеданса, а именно электрическое сопротивление и реактанс, как показано в уравнении

$$Z(j\omega) = \frac{U(j\omega)}{I(j\omega)} = Z_r(\omega) + jZ_i(\omega); \quad \omega = 2\pi f,$$

где $Z(j\omega)$ – полное значение электрохимического импеданса, Ом;

$U(j\omega)$ – напряжение, В;

$I(j\omega)$ – сила тока, А;
 $Z_r(\omega)$ – реальная составляющая электрохимического импеданса, Ом;
 $jZ_i(\omega)$ – мнимая составляющая электрохимического импеданса, Ом.

В ЭИС заложена способность изучить любую внутреннюю материальную особенность или определенные процессы, которые могут влиять на проводимость/удельное сопротивление или удельную емкость электрохимической системы. Поэтому ЭИС является полезным инструментом в развитии и анализе материалов для трансдукции биосенсоров, исследовании деградации полимера. Так, прямое или косвенное ухудшение покрытия полимера может быть изучено, если применить электроды с изолированием полимеров в процессе ферментативной реакции. Если во время реакции существующие свободные ионы были бы в состоянии проникнуть в полимер, то изолированная природа полимера находилась бы под угрозой и результат был бы показан в изменении особенностей импеданса преобразовательного элемента. Пример использования ЭИС – описание процесса фальсификации перекиси водорода (HRP) с помощью биосенсора.

Изменения в проводимости электрода могут быть измерены в результате взаимодействия белка и антиген-антитела реакции на поверхности электрода. Дополнительные измерения изменений в процессе ЭИС иногда называют спектроскопией импеданса Фарадея. По одной схеме, предложенной Кацем и Виллнером, устройство должно иметь множество зажатых между «пальцами» электродов и контролировать реакции антиген-антитела в промежутках между электродами (рис. 4.14).

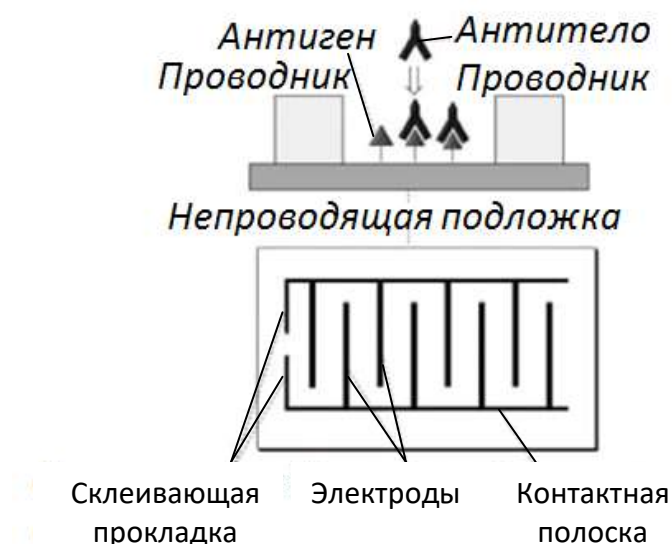


Рис. 4.14. Иммуносенсор
 для измерения полного сопротивления
 в промежутке между проводящими электродами

Особенностью взаимодействия антитело-антиген является изменение электрических свойств в промежутке между двумя электродами (рис. 4.15), где изменения в проводимости промежутка соответствуют изменениям реальной компоненты импеданса и мнимой компоненты импеданса.

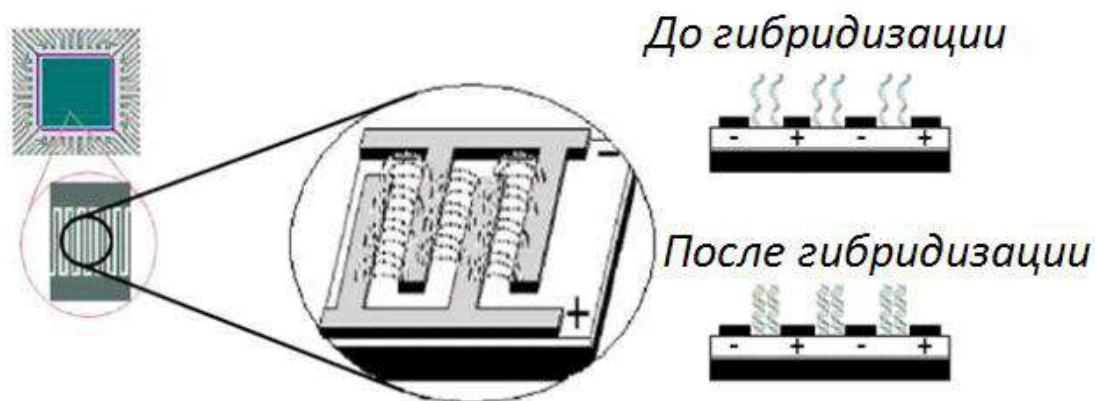


Рис. 4.15. Зажатый между «пальцами» электрод для импеданса в иммуночувствительном промежутке

Интересно также использование импедансометрии для обнаружения обязательных участков ДНК. Одноцепочечная ДНК (ssДНК) иммобилизуется на модифицированную поверхность между электродами в качестве биочувствительного элемента. Иммобилизованная ssДНК связана с противокатионами, которые первоначально поддерживают ионную проводимость. Однако на гибридизации ssДНК с дополнительными нитями ДНК сказывается снижение концентрации этих катионов. Указанное снижение ингибирует дальнейшее свободное смещение ионов около поверхности и приводит к соответствующему увеличению полного электрического импеданса между зажатými «пальцами» (электродами).

В зарубежной литературе сокращением EIS, кроме электрохимической импедансной спектроскопии, обозначают также чувствительную систему, известную как полупроводник с изолированным электролитом. Такая EIS используется для определения изменений в емкостном импедансе в результате гибридизации ДНК. Обнаружение происходит, когда толщина слоя диэлектрика увеличивается в результате гибридизации ДНК на поверхности раздела электрода. Впоследствии измеренная емкость C уменьшается согласно уравнению

$$C = \varepsilon \varepsilon_0 \frac{A}{d},$$

где ε – диэлектрическая постоянная в вакууме;

ε_0 – диэлектрическая постоянная слоя;
 A – активная область;
 d – толщина слоя диэлектрика.

4.8.8. Биосенсоры на основе полевых транзисторов

FET является типом транзистора, который использует электрическое поле, чтобы управлять проводимостью канала (т.е. областью, заполненной проводниками) между двумя электродами (источником и утечкой) в полупроводниковом материале. Контроль проводимости достигается изменением потенциала электрического поля относительно источника и электрода утечки в третьем электроде, известном как ворота. В зависимости от конфигурации и легирования полупроводника присутствие достаточного положительного или отрицательного потенциала в «воротах» притягивает переносчиков зарядов (например, электроны) или отталкивает их в канал проводимости. В результате заполняется или освобождается область истощения переносчиков заряда. Следовательно, формируются или искажаются эффективные электрические размеры канала проводимости. Таким образом, осуществляется управление проводимостью между источником и утечкой. В линейном режиме, когда напряжение утечки к источнику намного меньше, чем напряжение ворот к источнику, FET работает во многом как варистор, чтобы переключаться между проводящими и непроводящими формами. Однако в режиме насыщения FET действует как постоянный источник тока и часто используется в качестве усилителя напряжения. В этом режиме уровень постоянного тока определен напряжением «ворот» к «источнику». Устройства FET предпочтительны для усиления слабого сигнала и/или приложения импеданса, следовательно, области их использования в биосенсорной технике расширяются.

Хотя существует множество различных типов устройств FET (MOSFET, JFET, MESFET, CHEMFET и т.д.), ведущее место среди них занимают ISFET (ион-селективный полевой транзистор) и EnFET (полевой транзистор с иммобилизованным ферментом). Преобразование FET в измерительный датчик обычно приводит к замене металлического электрода «ворот» биохимически чувствительной поверхностью (например, мембраной, высокоселективной к определяемому веществу, или проводящим ионы раствором), которая взаимодействует с анализируемым раствором. Для анализируемого раствора также используется электрод сравнения, который заканчивает кругооборот через смещение напряжения ворот.

Одним из самых популярных методов изготовления основанных на FET биочувствительных устройств является иммобилизация ферментов на поверхности ворот устройств ISFET, чувствительных к pH, что приводит к получению устройств EnFET. Биокаталитические реакции влияют на присутствие накопленных переносчиков заряда на поверхности «ворот» в пропорции к действительной концентрации определяемого вещества. В результате возникает электрический сигнал в форме измеримой утечки тока. Большинство областей использования EnFET включает в себя анализ пенициллина, глюкозы и мочевины. Появляется все больше сведений о расширении перечня анализируемых веществ. Принцип работы чувствительного к пенициллину EnFET иллюстрирует рис. 4.16 (фермент пенициллиназа иммобилизован на чувствительной к pH поверхности Ta_2O_5 ; электрод сравнения обозначен как RE).

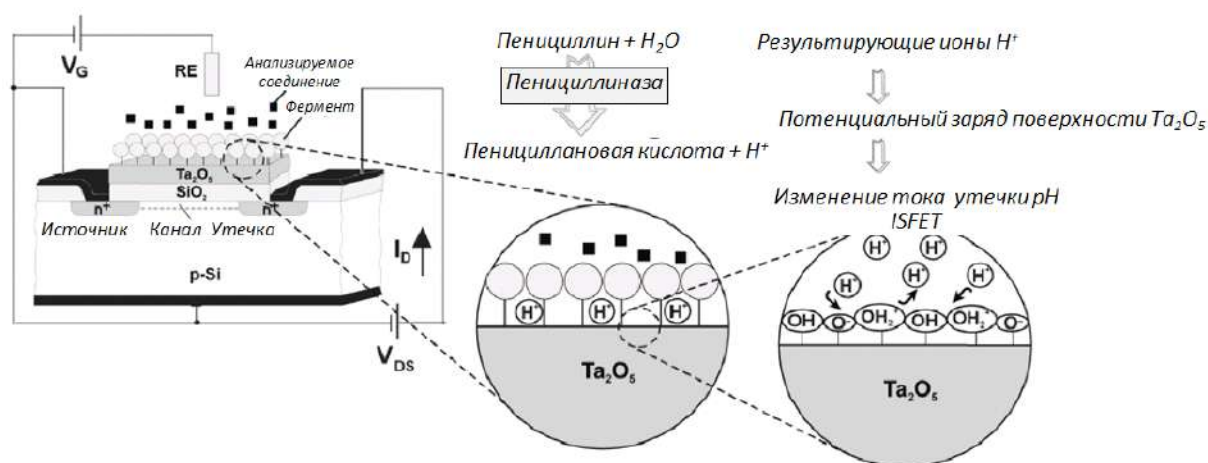


Рис. 4.16. Структура и основные функции чувствительного к пенициллину EnFET

Кроме нескольких, основанных на технологии ISFET, устройств, используемых главным образом для определения pH, биосенсоры на основе технологии FET до настоящего времени не нашли применения в промышленности:

из-за зависимости получающегося сигнала от метода иммобилизации фермента;

малых скорости ответа и времени восстановления между измерениями;

трудности установления стандартных методов смещения слоя фермента и методов копирования поверхности;

Однако исследователи пытаются устранить названные проблемы. Для многих проектов предложены биосенсоры EnFET и другие формы

биосенсоров, основанные на технологии FET (например, ИммуноFET, ГенFET, базирующиеся на клеточных FET, и т.д.) и маркированные как БиоFET. Несмотря на упомянутые проблемы, БиоFET остаются одними из лучших при повторном использовании, многократных анализах и анализах смесей веществ, доступности из-за таких факторов, как малый размер устройств FET, малая мощность, наличие высокоплотных методов изготовления, и их взаимосвязи с микро/наноэлектронными элементами.

Другое направление биосенсоров, основанных на технологии FET, предполагает использование нанообъектов (например, нанонитей или углеродных нанотрубок в комбинации с технологией FET). В таких измерительных датчиках, источнике и утечке плоского устройства FET соединены с нанообъектом. Закрепление на поверхности этих нанообъектов изменяет их способность к проводимости, что способствует обнаружению требуемых веществ.

Библиографический список к главе 4

1. Bruus, H. Theoretical microfluidics / H. Bruus. Lecture notes, 3rd edition. Kongens Lyngby: Technical University of Denmark, 2006. 247 pp.
2. Kolb, G. Review: Microstructured reactors for distributed and renewable production of fuels and electrical energy / G. Kolb // Chemical Engineering and Processing: Process Intensification. 2013. Vol. 65. P. 1–44.
3. Pennemann, H. Review: Microstructured reactors as efficient tool for the operation of selective oxidation reactions / H. Pennemann, G. Kolb // Catalysis Today. 2016. Vol. 278. Part 1. P. 3–21.
4. Yi, S.J. Design and validation of a uniform flow microreactor / S.J. Yi, J.M. Park, S.C. Chang, K.C. Kim // J. Mech. Sci. Technol. 2014. Vol. 28. P. 157–166.
5. Tu, S.T. Development of microchemical, biological and thermal systems in China: a review / S.T. Tu, X. Yu, W. Luan, H. Löwe // Chem. Eng. J. 2010. Vol. 163. P. 165–179.
6. Sandel, S. Oxidations with bonded salen-catalysts in microcapillaries / S. Sandel, S.K. Weber, O. Trapp // Chem. Eng. Sci. 2012. Vol. 83. P. 171–179.
7. Yoshida, J.I. Flash chemistry: fast chemical synthesis by using microreactors / J.I. Yoshida, A. Nagaki, T. Yamada // Chem. Eur. J. 2008. Vol. 14. P. 7450–7459.
8. Pelleter, J. Facile, fast and safe process development of nitration and bromination reactions using continuous flow reactors / J. Pelleter, F. Renaud // Org. Process. Res. Dev. 2009. Vol. 13. P. 698–705.

9. Zhang, X.N. Application of microreactor technology in process development / X.N. Zhang, S. Stefanick, F.J. Villani // *Org. Process. Res. Dev.* 2004. Vol. 8. P. 455–460.
10. Wootton, R.C.R. On-chip generation and reaction of unstable intermediates-monolithic nanoreactors for diazonium chemistry: azo dyes / R.C.R. Wootton, R. Fortt, A.J. de Mello // *Lab. Chip.* 2002. Vol. 2. P. 5–7.
11. Nagaki, A. Selective monolithiation of dibromobiaryl using micro flow systems / A. Nagaki, N. Takabayashi, Y. Tomida, J. Yoshida // *Org. Lett.* 2008. Vol. 10. P. 3937–3940.
12. Nam-Trung, N. Micromixers – a review / N. Nam-Trung, W. Zhigang // *J. Micromechanics Micro-engineering.* 2005. Vol. 15. P. 1–16.
13. Volker, H. Micromixers – a review on passive and active mixing principles / H. Volker, L. Holger, S. Friedhelm // *Chem. Eng. Sci.* 2005. Vol. 60. P. 2479–2501.
14. Jahnisch, K. Chemistry in microstructured reactors / K. Jahnisch, V. Hessel, H. Lowe, M. Baerns // *Angew Chem-Int. Ed.* 2004. Vol. 43. P. 406–446.
15. Wilms, D. Microstructured reactors for polymer synthesis: a renaissance of continuous flow processes for tailor-made macromolecules? / D. Wilms, J. Klos, H. Frey // *Macromol. Chem. Phys.* 2008. Vol. 209. P. 343–356.
16. Mason, B.P. Greener approaches to organic synthesis using microreactor technology / B.P. Mason, K.E. Price, J.L. Steinbacher, A.R. Bogdan, D.T. Mc. Quade // *Chem. Rev.* 2007. Vol. 107. P. 2300–2318.
17. Mae, K. Advanced chemical processing using microspace / K. Mae // *Chem. Eng. Sci.* 2007. Vol. 62. P. 4842–4851.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработка химических реакторов является неотъемлемой частью современной промышленности. В настоящее время невозможно представить себе ни одного производства, где усовершенствование реакторных систем не являлось бы основным путем к улучшению и интенсификации технологического процесса.

Особого внимания заслуживают каталитические процессы и реакторы, получившие широкое распространение как в тонком, так и в основном органическом синтезе.

Химические и смежные отрасли промышленности производят продукты, которые необходимы для функционирования современного общества. Химические (и биологические) трансформации, необходимые для получения этих основных продуктов, часто подразумевают использование катализаторов. Катализатор (может быть гомогенным или гетерогенным) снижает энергетический барьер активации реакции и облегчает контроль за селективностью процесса. Поэтому разработка и выбор правильного катализатора могут оказать существенное влияние на жизнеспособность и экономику промышленного процесса. Важно разработать, помимо правильного катализатора, правильный тип реактора и стратегию интенсификации реакции для эффективного внедрения лабораторного процесса в промышленную практику. Инженерия каталитических реакций и реакторов, которая занимается этими аспектами, играет решающую роль в химической и смежных технологических отраслях.

Проектирование реакторов включает в себя все виды деятельности, необходимые для разработки наилучшего возможного оборудования и протокола эксплуатации реактора для осуществления желаемого преобразования сырья (или реагентов) в ценные продукты. Любой каталитический реактор должен выполнять несколько функций (таких как приведение реагентов в тесный контакт с активными участками на катализаторе (для проведения химических реакций), обеспечение соответствующей среды (температурных и концентрационных полей) в течение достаточного времени и удаление продуктов с поверхности катализатора). Инженер-проектировщик должен создать такие условия, чтобы разработанное реакторное оборудование и протокол эксплуатации удовлетворяли различным требованиям процесса без ущерба для безопасности, окружающей среды и экономики. Естественно, успешная реакторная технология требует объединения передовых достижений химии (термодинамики, катализа (замена многостадийных химических процессов на одностадийные каталитические), улучшенных растворителей (сверхкритических сред, ионных жидкостей), повышения атомной

эффективности (Е-фактора), предотвращения накопления токсичных и утилизируемых трудно отходов) и технологии (динамики жидкости, смешивания и тепломассообмена, новых способов интенсификации процесса, вычислительных моделей, мониторинга и управления процессом в реальном времени). В этом контексте микрореакторные системы являются передовой частью современной химической технологии и характеризуются бурным развитием как конструктивных черт, так и способов применения. Основная черта микрореакторных систем – наличие ламинарного потока внутри каналов реактора из-за низкого числа Рейнольдса для вязкой жидкости в микромасштабной среде. Ламинарный поток в микросистеме – существенное преимущество как для проведения химических процессов, так и для ускорения массопереноса. В микрореакторах требуется применение отдельных методов обнаружения реагирующих веществ, которые позволяют точно определять и анализировать как отдельные малые количества вещества, так и каждую молекулу или клетку. В будущем микрофлюидную технику ждет широкое внедрение, что сделает возможным синтез веществ по требованию, а также будет способствовать более точному анализу отдельных молекул (таких как ДНК, другие белки). Технологии получения лекарственных препаратов на микрочипах также обещают большое будущее.

Валентин Юрьевич Долуда
Алексей Владимирович Быков
Максим Евгеньевич Григорьев
Линда Жановна Никошвили
Эсфирь Михайловна Сульман

Химические реакторы

Учебное пособие

Редактор Ю.А. Якушева
Корректор С.В. Борисов
Технический редактор Ю.Ф. Воробьева

Подписано в печать 10.12.2019

Формат 60 × 84/16

Физ. печ. л. 10

Тираж 100 экз.

Усл. печ. л. 9,3

Заказ № 74

Бумага писчая

Уч.-изд. л. 7,23

С – 74

Редакционно-издательский центр
Тверского государственного технического университета
170026, г. Тверь, наб. А. Никитина, 22