

Министерство образования и науки Российской Федерации
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«САРАТОВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н.Г.ЧЕРНЫШЕВСКОГО»

Кафедра нефтехимии
и техногенной безопасности

Разработка модели реактора смешения

АВТОРЕФЕРАТ МАГИСТЕРСКОЙ РАБОТЫ

Студента 2 курса 252_группы
направления (специальности) 18.04.01 «Химическая технология»
код и наименование направления (специальности)
Института химии
наименование факультета, института, колледжа
Никифорова Олега Ярославовича
фамилия, имя, отчество

Научный руководитель

доцент, к.х.н.
должность, уч. степень, уч. звание

дата, подпись

И.А.Никифоров
инициалы, фамилия

Заведующий кафедрой

д.х.н., профессор
должность, уч. степень, уч. звание

дата, подпись

Р.И. Кузьмина
инициалы, фамилия

Саратов 2017 год

Требования Ростехнадзора предусматривают наличие на технологических объектах с блоками I и II категорий взрывоопасности компьютерных тренажеров, которые должны содержать максимально приближенные к реальным динамические модели процессов и реальные средства управления (функциональные клавиатуры, графические экранные формы). Все рабочие и инженерно-технические работники, непосредственно занятые ведением технологического процесса и эксплуатацией оборудования на этих объектах, проходят курс подготовки с использованием современных технических средств обучения и отработки таких навыков (компьютерные тренажеры, учебно-тренировочные полигоны) для приобретения практических навыков безопасного выполнения работ, предупреждения аварий и ликвидации их последствий. Обучение и отработка практических навыков на компьютерных тренажерах должны обеспечивать освоение технологического процесса и системы управления, пуска, плановой и аварийной остановки в типовых и специфических нештатных ситуациях и авариях.

Создание модели трудоёмкий процесс, который включает в себя составление математического описания, выбор метода решения, программную реализацию модели, проверку адекватности модели реальному объекту. В данной работе предпринята попытка создать компьютерную модель реактора смешения на основе известных алгоритмов, применяемого в компьютерном тренажерном комплексе.

Актуальность:

Необходимость разработки компьютерных моделей реакторов различного типа, адекватно передающих различные - штатные, предаварийные и аварийные режимы работы.

Цель:

Создание модели реактора смешения, позволяющей использовать ее в составе учебно-тренажерного комплекса для подготовки оперативного персонала.

В магистерской работе присутствует 2 главы: первая называется «Анализ существующих подходов при построении математических моделей реакторов», а вторая «Разработка компьютерной модели реактора окисления циклогексана».

На данный момент все модели реакторов работают только при определенном стационарном режиме, и использование их для отработки пуска, останова и аварийных режимов совершенно неприемлемо. Применяемые в ряде систем компьютерные модели имеют только общие формулы расчета. Для реактора окисления циклогексана, разработка модели которого описана в работе, такие алгоритмы не сконфигурированы.

Объектом данного исследования является реактор окисления циклогексана, который входит в состав установки получения циклогексанона, принципиальную схему которой можно видеть на рисунке 1. Сырьем служит циклогексан, который перед подачей в реактор нагревается в подогревателе до температуры 165 °С паром давлением 1,8 МПа. Высокотемпературный процесс окисления циклогексана кислородом воздуха осуществляется в жидкой фазе в семь ступеней, при избыточном давлении не более 1,2 Мпа в присутствии инициатора - циклогексанона в исходном сырье. Окислитель - воздух - поступает в зону реакции в виде газа через барботажные устройства. Процесс окисления циклогексана представляет собой ряд сложных цепных, последовательных и параллельных реакций, в результате которых образуется

значительное число продуктов различной степени окисления циклогексана и степени деструкции его углеводородного скелета (гидроперекись циклогексила, циклогексанон, циклогексанол, монокарбоновые кислоты, простые и сложные эфиры, дикарбоновые кислоты, неидентифицированные продукты, "X" масло), степень конверсии циклогексана при этом составляет порядка 3,5 %.

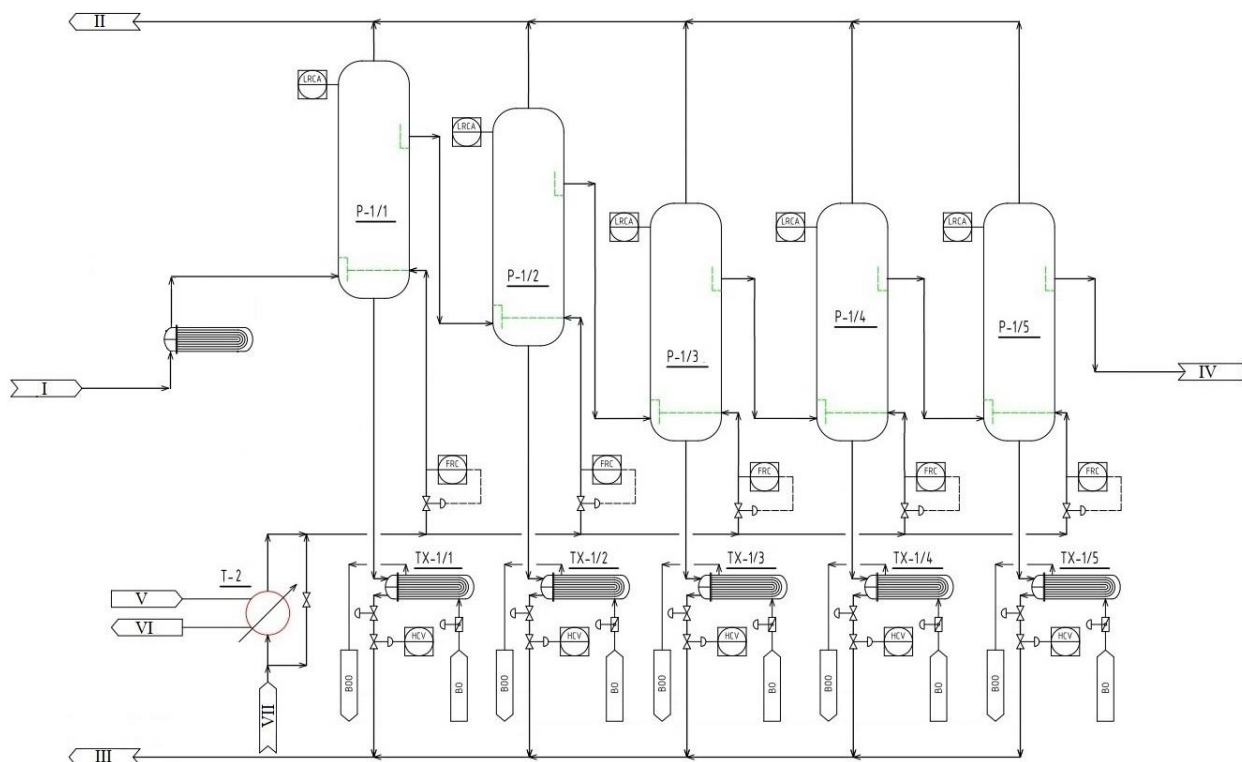
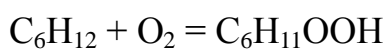


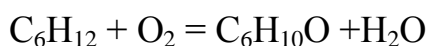
Рисунок 1 - Принципиальная схема цеха окисления установки получения циклогексанона. I – сырьё; II – реакционные газы; III – дренаж; IV – продукты реакции; V – пар; VI – конденсат; P-1/1 – P1/5 - реакторы смешения; T-2 – подогреватель воздуха; TX1/1 – TX1/5 – холодильники.

В процессе окисления циклогексана можно выделить следующие уравнения химических реакций:

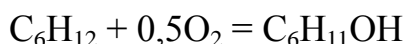
1. Образование гидроперекиси циклогексила:



2. Образование циклогексанона:



3. Образование циклогексанола:



Образование дикарбоновых кислот:

4. Адипиновой



5. Глутаровой



6. Янтарной



7. Щавелевой



Образование одноосновных кислот:

8. Муравьиной



При создании модели мы использовали следующие алгоритмы расчета.

Перемешивание

При выборе способа расчета перемешивания, мы остановились на «однопараметрической диффузионной модели». Объем реактора рассматривается, как состоящий из двух концентрических зон — центральной и периферийной, разделенных поверхностью радиусом r_m (рисунок 2). Согласно такой модели, перемешивание является результатом совместного воздействия циркуляционного обмена между зонами и турбулентной диффузии в каждой из зон. Для численного решения

уравнений, их целесообразно преобразовать в конечноразностную форму, представив каждую из зон аппарата как совокупность элементарных объемов, расположенных последовательно по высоте (H/z — шаг конечноразностной схемы; z — число элементарных объемов). При достаточно большом z , т. е. при малых H/z , концентрацию в каждом из элементарных объемов можно принять постоянной и зависящей только от времени, а градиент концентраций на границе между соседними элементарными объемами выразить в линейном приближении как отношение разности концентраций в них к величине H/z .

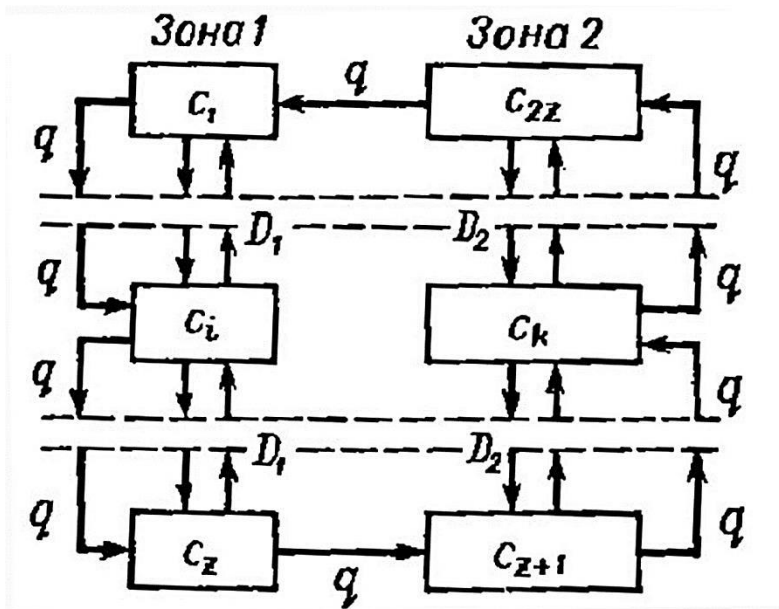


Рисунок 2 - Схема модели выравнивания концентраций

Рассчитываются осреднённые коэффициенты турбулентной диффузии

$$D_1 = a_0^2 \omega_0 r_0^2 r_m^2 (1.6\psi_1 r_m^3 + 1.5\psi_2 r_m^2 + 1), \quad (1)$$

$$D_2 = a_0^2 \omega_0 r_0^2 \frac{(\bar{R} - r_m)^2}{\bar{R}^2 - r_m^2} \left(\frac{1.6\psi_1 (r_m^5 - 1) + 1.5(\psi_2 r_m^4 - 1)}{(r_m^2 - 1) + 2(\psi_1 + \psi_2 + 1) \ln \bar{R}} \right), \quad (2)$$

где a_0 -эмпирический коэффициент; ω_0 - угловая скорость мешалки, рад/мин;
 r_0 - радиус мешалки, м; \bar{R} - отношение радиуса мешалки к радиусу аппарата,
 r_m - радиус периферийной зоны, м; ψ_1, ψ_2 – параметры профиля скорости.

Изменение концентрации в каждой зоне можно рассчитать, составив систему из $2z$ уравнений:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dc_1}{dt} = \left(q(c_{2z} - c_1) + D_1 F_1 (c_2 - c_1) \left(\frac{z}{H} \right) \right) \frac{z}{HF_1} \\ \dots \\ \frac{dc_i}{dt} = \left(q(c_{i-1} - c_i) + D_1 F_1 (c_{i-1} - 2c_i + c_{i+1}) \left(\frac{z}{H} \right) \right) \frac{z}{HF_1} \\ \dots \\ \frac{dc_z}{dt} = \left(q(c_{z-1} - c_z) + D_1 F_1 (c_{z-1} - c_z) \left(\frac{z}{H} \right) \right) \frac{z}{HF_1} \\ \frac{dc_{z+1}}{dt} = \left(q(c_z - c_{z+1}) + D_2 F_2 (c_{z+2} - c_{z+1}) \left(\frac{z}{H} \right) \right) \frac{z}{HF_2} \\ \dots \\ \frac{dc_k}{dt} = \left(q(c_{k-1} - c_k) + D_2 F_2 (c_{k-1} - 2c_k + c_{k+1}) \left(\frac{z}{H} \right) \right) \frac{z}{HF_2} \\ \dots \\ \frac{dc_{2z}}{dt} = \left(q(c_{2z-1} - c_{2z}) + D_2 F_2 (c_{2z-1} - c_{2z}) \left(\frac{z}{H} \right) \right) \frac{z}{HF_2} \end{array} \right. , \quad (3)$$

где $F_1 = \pi r_m^2$ – площадь поперечного сечения центральной зоны, m^2 ; $F_2 = \pi(R^2 - r_m^2)$ - площадь поперечного сечения периферийной зоны, m^2 ; c_i, c_k - концентрации вещества в элементарном объёме, D_1, D_2 – осреднённые коэффициенты турбулентной диффузии в центральной и периферийной зонах, соответственно.

Расчет кинетики химических реакций

Кинетика химических реакций в модели считается, исходя из изменения концентрации данного компонента смеси в единицу времени по формуле:

$$\frac{dc_i}{dt} = k_j \prod C_{ij}^{a_{ij}} \nu_j, \quad (4)$$

где $\frac{dc_i}{dt}$ – изменение концентрации i -го компонента за шаг, равный dt , k_j – константа скорости j -й химической реакции, C_{ij} – произведение концентрации i -го компонента, участвующего в j -й химической реакции, моль/моль; ν_j – стехиометрический коэффициент, a_{ij} – частный порядок реакции по веществу

Влияние температуры смеси на скорость химической реакции рассчитывается по уравнению Аррениуса.

$$k = Ae^{-E_a/RT}, \quad (5)$$

где k – константа скорости химической реакции; A – предэкспоненциальный множитель; R – универсальная газовая постоянная Дж/(моль·К); E_a – энергия активации, кДж/моль; T – температура, °К.

Давление жидкости

По закону Паскаля:

$$p_L = \rho gh_{\text{ж}} + p_V, \quad (6)$$

ρ – плотность жидкой смеси, кг/м³; $h_{\text{ж}}$ – высота столба жидкости, м.

Расчёт уровня

Сначала нужно рассчитать высоту столба жидкости.

$$h_{\text{ж}} = \frac{V_{\text{ж}}}{\pi \sqrt{r}}, \quad (7)$$

где $V_{\text{ж}}$ – объём, занимаемый жидкостью, м³; r – радиус аппарата, м.

Уровень в реакторе считается по формуле:

$$L = \frac{h_{\text{ж}}}{h} \cdot 100, \quad (8)$$

где $h_{ж}$ – высота столба жидкости, м; h – высота аппарата, м.

Давление газа

Рассчитывается по уравнению Ван-дер-Ваальса.

$$p_V = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2}, \quad (9)$$

где R – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·К); T – температура, °К, V_m – молярный объём, a – постоянная Ван-дер-Ваальса, характеризующая силы межмолекулярного притяжения, b – поправка, учитывающая собственный объём, занимаемый молекулами газа.

Потери тепла в окружающую среду через стенку

Рассчитывается по уравнению

$$\frac{dQ_{\text{окр}}}{dt} = a \cdot S \cdot (T_{\text{окр}} - T_{\text{ст}}), \quad (10)$$

где $\frac{dQ_{\text{окр}}}{dt}$ – количество тепла, уходящее/приходящее, из/в реактора за шаг, равный dt , $a = C_p \cdot (8.4 + 0.06 \cdot (T_{\text{окр}} - T_{\text{ст}}))$ – коэффициент излучения, где C_p – теплоёмкость материала стенки, Дж/К; S – площадь поверхности стенки реактора, м².

Испарение — конденсация

Рассчитываем работу для фазового перехода одной молекулы:

$$W = \frac{\Delta H_i M}{N_a}, \quad (11)$$

где $\Delta H_{\text{фп}} = H_{iV} - H_{iL}$, где H_{iV} – энтальпия i -го компонента смеси в газовой фазе, Дж; H_{iL} – энтальпия i -го компонента смеси в жидкой фазе, Дж; M – молярная масса, кг/моль; N_a – число Авогадро.

Средняя скорость молекулы

$$v_m = \sqrt{\frac{3k_b T}{m}}, \quad (12)$$

где k_b -константа Больцмана; T – температура, °К; $m = \frac{M}{N_a}$ – масса одной молекулы.

Вероятность перехода молекулы из жидкости в пар

$$P = \frac{0.5}{\sqrt{\pi}} \cdot \exp\left(\frac{(-1.5W)}{k_b T}\right), \quad (13)$$

где r – радиус реактора.

Давление насыщенного пара рассчитывается по уравнению Антуана

$$p_{\text{нп}} = \exp\left(A - \frac{B}{T+C}\right), \quad (14)$$

где А,В,С – коэффициенты в уравнении Антуана.

Количество испаряющегося/конденсирующегося вещества:

$$df = S_{\text{ж}} \rho P v_m \frac{p}{p_{\text{нп}}}, \quad (15)$$

где ρ – плотность жидкости/газа, кг/м³; p – давление жидкости/газа, Па;

$S_{\text{ж}}$ - площадь поверхности испарения/конденсации, м².

Выделение/ поглощение теплоты, вследствие фазового перехода:

$$dQ_{\text{фп}} = \Delta H_{\text{фп}} * df. \quad (16)$$

Температура смеси в реакторе

Приходящая/уходящая с входными/ выходными потоками теплота

$$dQ = C_p F (T_{\text{п}} - T_{\text{см}}) dt, \quad (17)$$

где C_p – теплоёмкость потока, Дж/К; F – расход потока, кг/ч; $T_{п}$ – температура потока, °К; $T_{см}$ – температура смеси в реакторе, °К.

Тепловой эффект реакции. Закон Гесса

$$\Delta H^0_p = \sum(v_{исх} \Delta H^0_{исх}) - \sum(v_{пр} \Delta H^0_{пр}), \quad (18)$$

где ΔH^0_p тепловой эффект реакции в стандартных условиях, $v_{исх}$, $v_{пр}$ – стехиометрические коэффициенты исходных веществ и продуктов реакции, $\Delta H^0_{исх}$, $\Delta H^0_{пр}$ – стандартные энтальпии сгорания исходных веществ и продуктов реакции.

Изменение теплоты, вследствие химической реакции:

$$dQ_p = \Delta H^0_p r V_L, \quad (19)$$

r – скорость химической реакции; V_L – объём жидкой фазы, м³.

Уравнение теплового баланса

$$dQ_{\Sigma} = dQ + dQ_p + dQ_{окр} + dQ_{фп}. \quad (20)$$

Заключение. Для проверки адекватности работы модели, было проведено сравнение различных режимов работы компьютерного тренажерного комплекса, основанного на разработанной модели, и установки окисления циклогексана в статическом и динамическом режимах. Расхождение значений материального баланса установки получения циклогексанона, рассчитанного с помощью разработанной нами модели, и регламентного, полученного из анализа режимных листов работающей установки составляет не более 0,5%, что говорит о высокой точности моделирования.

Более сложной задачей является отладка модели в режиме пуска установки. Нами проводилась имитация пуска установки на тренажерном комплексе. На рисунке 3 показано изменение основных параметров установки при проведении регламентного пуска.

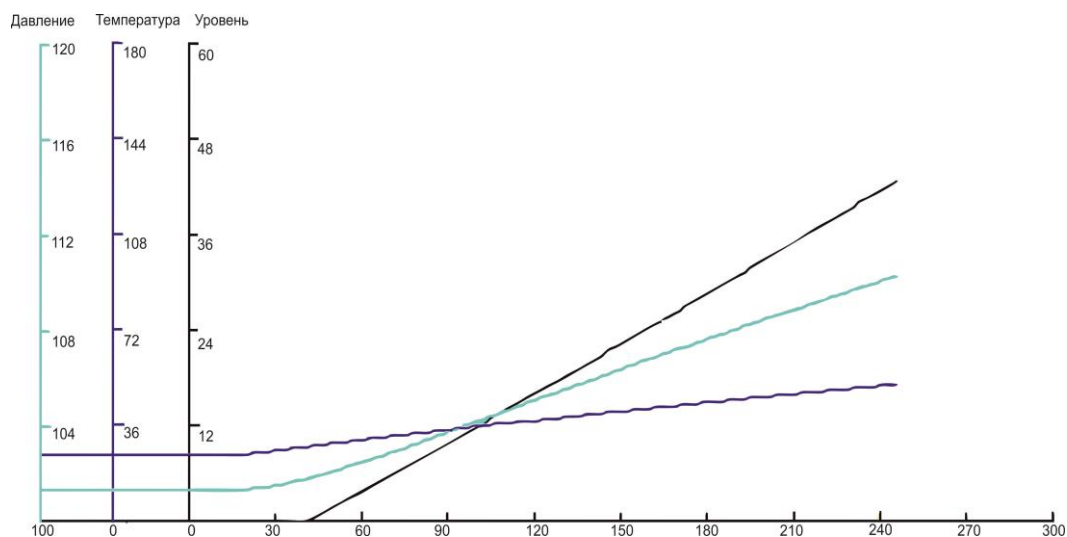


Рисунок 3 - Изменение основных параметров реактора во время пуска

На рисунке 4 видно изменение давления во время регулирования с помощью штатных систем АСУТП. Время переходных процессов соответствует реальности.

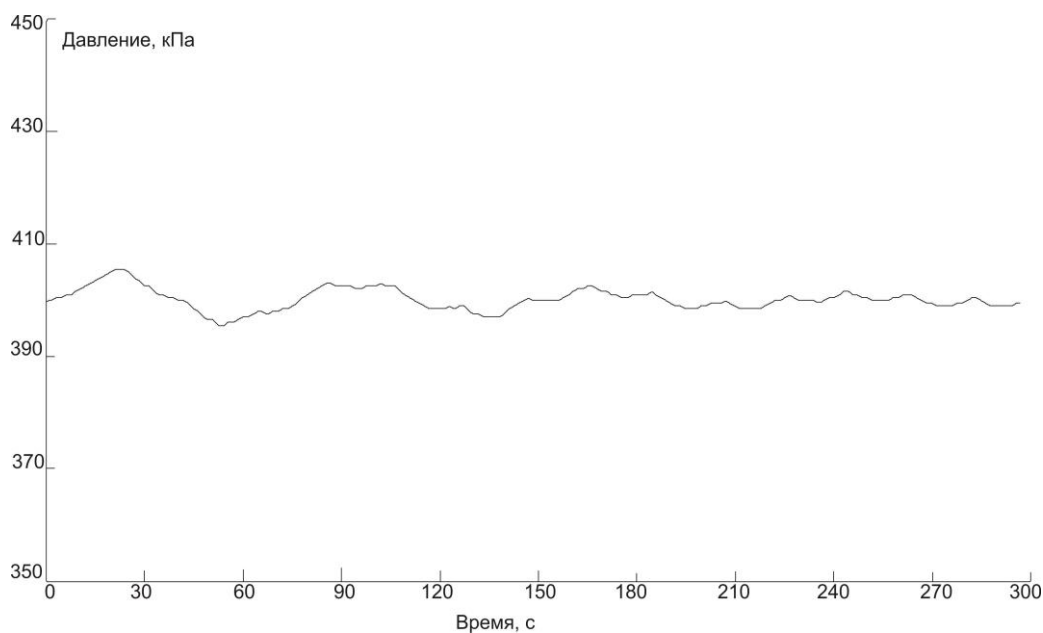


Рисунок 4 - Изменение давление во время регулирования

Анализ приведённых кривых показывает качественное соответствие изменению всех параметров процесса таковому на реальной установке.

Отклонение в значении показателей могут составлять несколько процентов, однако такое отклонение может быть вызвано различными условиями окружающей среды, и не влияет на процесс обучения персонала.

Выводы:

1. Разработана компьютерная модель реактора окисления циклогексана, пригодная для работы в составе учебно-тренажерного комплекса (УТК) по обучению оперативного персонала реальной установки действиям в различных – штатных и нештатных ситуациях.
2. Отклонение технологических параметров установки, рассчитанных с помощью УТК в регламентном режиме составляет не более 0,5% от реальных. В режиме пуска и остановки УТК также адекватно отрабатывает изменение технологического процесса.