

МИНОБРНАУКИ РОССИИ

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«САРАТОВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н.Г.
ЧЕРНЫШЕВСКОГО»

Кафедра нефтехимии и техногенной безопасности

**Разработка модели контактного аппарата для осуществления процесса
синтеза серной кислоты**

АВТОРЕФЕРАТ БАКАЛАВРСКОЙ РАБОТЫ

студента (ки) 4 курса 431 группы

направления 18.03.01 «Химическая технология»

код и наименование направления, специальности

Института химии

Наименование факультета

Фатеевой Ксении Сергеевны

фамилия, имя, отчество

Научный руководитель

Ассистент

должность, уч. ст., уч. зв.

подпись, дата

Е. И. Линькова

инициалы, фамилия

Заведующий кафедрой

Профессор, д.х.н.

должность, уч. ст., уч. зв.

подпись, дата

Р. И. Кузьмина

инициалы, фамилия

ВВЕДЕНИЕ

Химические производства и химико-технологические процессы представляют собой сложные системы взаимодействующих организационно-технических процессов. Для поддержания работы данных систем, прежде всего, необходим высококвалифицированный персонал, обладающий всеми необходимыми знаниями и навыками. Для того, чтобы поддерживать теоретические знания на должном уровне, закреплять уже имеющиеся навыки и приобретать новые, необходима постоянная практика.

Реальная установка действующего химико-технологического производства не дает возможности осуществлять тренинги и проверку персонала, поскольку это опасно. Для данных целей существует компьютерный тренажерный комплекс.

Компьютерный тренажерный комплекс – это программно-вычислительный комплекс в составе нескольких персональных компьютеров, оснащенных системным и прикладным программным обеспечением, и объединенных в единую локальную сеть.

Преимущества компьютерного технологического комплекса, используемого в образовательных целях, одновременно определяющие актуальность работы, заключаются в следующем [1]:

1. Возможность тренинга, проверки работающего персонала и обучения новых сотрудников;
2. Оптимизация технологического режима;
3. Проведение экспериментов в аварийных и предаварийных режимах с целью определения поведения установки и действия персонала для предотвращения аварийных ситуаций;
4. Тренинг процедур пуска, остановки, перехода на резервное оборудование и т.д.;
5. Отсутствие необходимости использования реальных лабораторных стендов;

6. Изучение влияния различных технологических параметров на качество производимого сырья.

Целью работы является разработка модели контактного аппарата на базе динамической математической модели, которая будет полностью отображать все процессы, происходящие на реальном оборудовании.

В качестве задач данной работы были выделены следующие:

1. Изучение литературы, в которой содержатся данные о термодинамике и кинетике процесса, протекающего в реальном контактном аппарате;
2. Обзор технологии;
3. Изучение основных моделей реакторов и выбор базовой модели для разработки контактного аппарата;
4. Создание и конфигурирование модели в прикладном программном обеспечении с достижением основных параметров, соответствующих нормам технологического режима.

Основное содержание работы

Рассматриваемый процесс подразумевает производство серной кислоты по методу мокрого катализа. В качестве сырья при производстве серной кислоты по данному методу используют сероводородный газ, являющийся отходом некоторых производств.

В контактном аппарате, для которого разрабатывается модель, происходит конверсия оксида серы (IV) до оксида серы (VI), в соответствии с реакцией 1 [2]:



Данный процесс является обратимым и протекает в газовой фазе. Прямая реакция с образованием оксида серы (VI) протекает с выделением тепла и уменьшением объема газообразных веществ (с уменьшением давления в системе).

Выход оксида серы (VI) зависит от таких факторов, как: температура, давление и состав технологического газа.

С термодинамической точки зрения, для увеличения выхода оксида серы (VI) необходимо: понижать температуру, увеличивать давление, использовать один из компонентов технологического газа в избытке.

При увеличении содержания оксида серы (IV) в технологическом газе уменьшается выход оксида серы (VI) из-за меньшего содержания кислорода, которого будет недостаточно для превращения такого количества оксида серы (IV). При снижении содержания оксида серы (IV) в технологическом газе скорость химического процесса будет снижаться. По данной технологии процесс ведут с оптимальным составом технологического газа следующего вида: $C_{SO_2} = 5,10\%$, $C_{O_2} = 10,40\%$, $C_{N_2} = 84,50\%$. Степень контактирования при данном составе, в среднем, составляет 97,96% [3].

Для поддержания интенсивности процесса, его ведут при переменном температурном режиме по линии оптимальных температур. Изменения температур по слоям катализатора в контактном аппарате по данной технологии

имеет следующий вид: 515°C, 455°C, 445°C, 415°C, при этом степень контактирования по слоям равна соответственно 0,780, 0,950, 0,980, 0,985 [4].

Повышение давления оказывает не значительное влияние. Исходя из этого, наиболее целесообразно по данной технологии вести процесс при избыточном давлении 12 кПа [3].

С кинетической точки зрения для увеличения скорости химической реакции необходимо повышать температуру. Однако при высокой температуре реакция в газовой фазе не пойдет из-за высокой энергии активации. Поэтому данный процесс ведут в присутствии твердых катализаторов на основе оксида ванадия. Марки используемых катализаторов: ИК-1-6М (НТ), ИК-1-6М (ВТ) [5].

Основным аппаратом данной технологии является контактный аппарат, в котором происходит окисление оксида серы (IV) до оксида серы (VI). Контактный аппарат – это химический реактор для проведения гетерогенно-каталитических процессов.

В данной технологии используется контактный аппарат *с неподвижным слоем катализатора*. Такого типа аппараты выполняются в виде реактора типа идеального вытеснения непрерывного действия (РИВ-Н). Контактная масса в таких реакторах размещается на полках в несколько слоев, в таком случае они имеют название – полочные, или в трубах, в таком случае реактор имеет название трубчатый [6].

В качестве недостатков данного вида аппаратов можно выделить следующие:

1. Низкая производительность катализатора по причине затрудненного использования внутренней поверхности его зерен;
2. Относительная сложность конструкции;
3. Трудность поддержания оптимального теплового режима, для чего необходимо вспомогательное оборудование.

При разработке реакторов используется модельный подход. Существует три основные модели реакторов [7]:

1. Реактор идеального смешения (РИС);

2. Реактор идеального вытеснения (РИВ);
3. Диффузионная модель реактора.

РИС – это емкостной аппарат с мешалкой или циркуляционным насосом. Математическое описание реактора идеального смешения характеризует изменение концентраций в реакционной среде во времени с учетом гидродинамического и кинетического факторов.

Характеристическое уравнение реактора идеального смешения имеет вид, представленный выражением 1:

$$\frac{dC_A}{d\tau} = \frac{1}{\tau} * (C_{A,0} - C_A) - \omega_A \quad (1)$$

где $C_{A,0}$ – исходная концентрация вещества А, моль/л;

C_A – концентрация вещества А, моль/л;

ω_A – скорость реакции по веществу А, моль/(л*с);

τ – время реакционного цикла, с.

РИВ представляет собой проточный аппарат, в котором каждое сечение потока движется строго параллельно самому себе. Вид реактора идеального вытеснения представлен на рисунке 7. По форме такое сечение движения потока аналогично движению поршня в трубе. В данном типе реактора параметры процесса такие как степень превращения и скорость химической реакции, непрерывно меняются вдоль оси потока [8].

Характеристическое уравнение реактора идеального вытеснения имеет вид, представленный выражением 2:

$$\frac{\partial C_A}{\partial \tau} = -u \frac{\partial C_A}{\partial z} - \omega_A, \quad (2)$$

где u – линейная скорость потока, м/с.

Диффузионная модель реактора описывает реальную гидродинамическую обстановку в реакторах проточного типа. Данный вид модели в некоторой степени является промежуточным случаем между реакторами идеального вытеснения и идеального смешения. Диффузионная модель реактора может учитывать диффузию только в продольном направлении, в таком случае она имеет название однопараметрической, а также может учитывать диффузию, как

в продольном, так и в радиантном направлениях, в таком случае модель имеет название двухпараметрической [9].

Характеристическое уравнение диффузионной модели реактора имеет вид, представленный выражением 3:

$$\frac{dc}{d\tau} = -u \frac{dc}{dz} + D_L \frac{d^2c}{dz^2} \quad (3)$$

где D_L – коэффициент диффузии в продольном направлении, m^2/c .

В ходе рассмотрения данного процесса, была выбрана модель реактора идеального вытеснения, как базовая модель, поскольку она наиболее полно отображает процесс, происходящий в реальном контактном аппарате.

Алгоритм расчета выбранной модели базируется на следующем ряде уравнений [10]:

- Время пребывания сырья в реакторе рассчитывается по уравнению 4:

$$\tau = C_{A,0} \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{\omega} \quad (4)$$

- Константа скорости химической реакции рассчитывается согласно уравнению Аррениуса 5:

$$k = k_0 e^{-\frac{E_a}{RT}}, \quad (5)$$

- Температура в аппарате рассчитывается по следующей формуле, соответствующей уравнению 6:

$$t_{\text{ВЫХ}} = t_{\text{ВХ}} + \frac{Q_{\text{приход}} - Q_{\text{расход}} - Q_{\text{потерь}}}{\sum(m_i * C_{pi})} \quad (6)$$

где $T_{\text{ВХ}}$ – температура на входе в реактор, °C;

m_i – масса i -го компонента, кг.

- Давление в аппарате рассчитывается в соответствии с уравнением 7:

$$p_{\text{ВЫХ}} = p_{\text{ВХ}} - \Delta p \quad (7)$$

- Расчет степени превращения вещества базируется на уравнении 8:

$$\alpha = \frac{C_{A,0} - C_A}{C_{A,0}} \quad (8)$$

Описание технологической схемы отделения контактирования

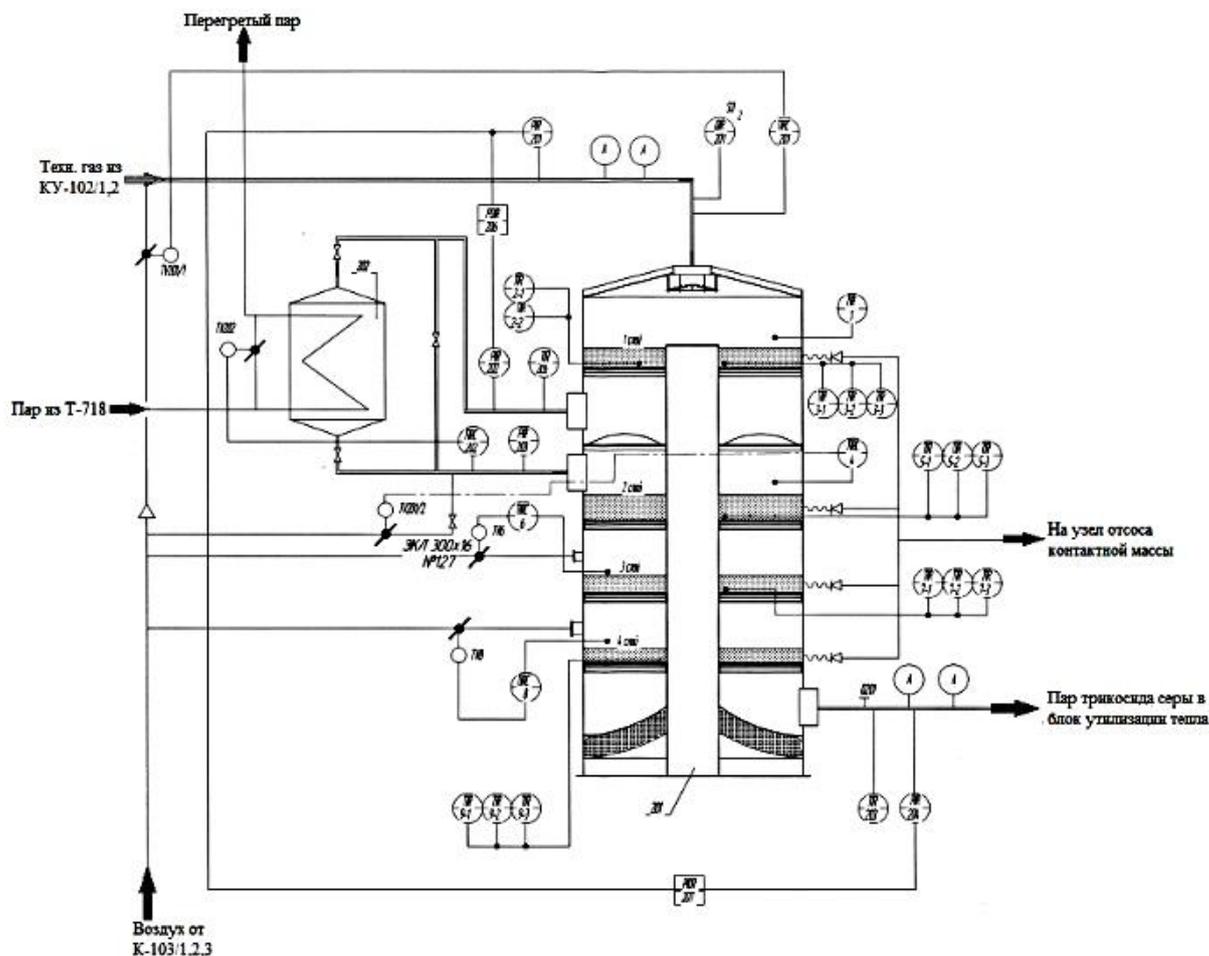


Рисунок 8 – технологическая схема отделения контактирования

Технологический газ после двух котлов-утилизаторов объединяется в один поток. Конверсия оксида серы (IV) производится в четырехслойном контактном аппарате на отечественном катализаторе. Концентрация оксида серы (IV) в технологическом газе на входе в контактный аппарат (4,0-7,0 %) регистрируется контуром поз. QIR 1. Температура газа на входе в 1, 3 и 4 слои регулируется за счет поддува воздуха.

Температура газа, поступающего на 1 слой (400-430) °С, регистрируется и регулируется контуром поз. TIRC 1, клапан которого установлен на линии подачи воздуха на 1 слой. Тепло конверсии после 1 слоя снимается в пароперегревателе.

Температура технологического газа на входе во 2 слой (415-440) °С регистрируется контуром поз. TIRC 2 и регулируется клапаном, установленным

на байпасе паровой линии к пароперегревателю. В случае выхода из строя пароперегревателя имеется резервная линия подачи воздуха для охлаждения технологического газа перед 2 слоем контактного аппарата. При работе без пароперегревателя температура технологического газа на входе во 2 слой (415-440) °С регистрируется контуром поз. TIRC 3 и регулируется клапаном, установленным на линии подачи воздуха в газоход после пароперегревателя.

Температура технологического газа на входе в 3 слой (415-440) °С регистрируется контуром поз. TIRC 4 и регулируется клапаном, установленным на линии подачи воздуха на 3 слой.

Температура технологического газа на входе в 4 слой (410-430) °С регистрируется контуром поз. TIRC 5 и регулируется клапаном, установленным на линии подачи воздуха на 4 слой.

В каждом слое контактного аппарата расположено по 3 термопары на слое кварца. Кроме того, на 1 слое установлены 2 термопары в середине слоя.

Температура на выходе из слоев регистрируется контурами поз.:

- 1 слой: (420-570) °С TIR 1-1,2; TR 2-1,2,3;
- 2 слой: (440-470) °С TIR 3-1,2,3;
- 3 слой: (420-460) °С TIR 4-1,2,3;
- 4 слой: (405-425) °С TIR 5-1,2,3;

После 1 и 4 слоев предусмотрена регистрация температуры в газоходах на выходе из контактного аппарата контурами поз.:

- после 1 слоя - (500-560) °С TIR 6,
- после 4 слоя - (400-425) °С TIR 7;

Давление на входе в контактный аппарат (1-16 кПа) регистрируется контуром поз. PIR 1, на выходе из контактного аппарата (1-12 кПа) - контур поз. PIR 2. Перепад давления на контактном аппарате (1-7 кПа) вычисляется и регистрируется контуром поз. PDIR 1 и является сопротивлением контактного аппарата.

Сопротивление 1 слоя (0,1-3,0 кПа) вычисляется и регистрируется контуром поз. PDIR 2 (по перепаду давления). Сопротивление пароперегревателя по газу определяется по перепаду давления контуров поз. PIR 3 на входе в пароперегреватель (1-14 кПа) и поз. PIR 4 (1-12 кПа) на выходе из него.

Степень контактирования по слоям:

- 1 слой - 0,780;
- 2 слой - 0,950;
- 3 слой - 0,980;
- 4 слой - 0,985.

Технологический газ после контактного аппарата поступает в блок утилизации тепла, где охлаждается до 300 °С. Температура (290-420) °С и давление (1-10 кПа) технологического газа после блока утилизации тепла регистрируется контурами поз. TIR 1 и PIR 5 соответственно.

Выгрузка контактной массы при ее замене осуществляется с помощью вакуум-отсоса, для чего предусматривается циклон-отделитель, рукавный фильтр с шлюзовым питателем и бункер. Для создания вакуума предусматривается вакуум-насос. Разрежение перед вакуум-насосом (-55 кПа) контролируется местным прибором, поз. PI 1.

Разработка модели контактного аппарата

Схема отделения конденсирования, созданная в прикладном программном обеспечении, выглядит в соответствии с рисунком 11.

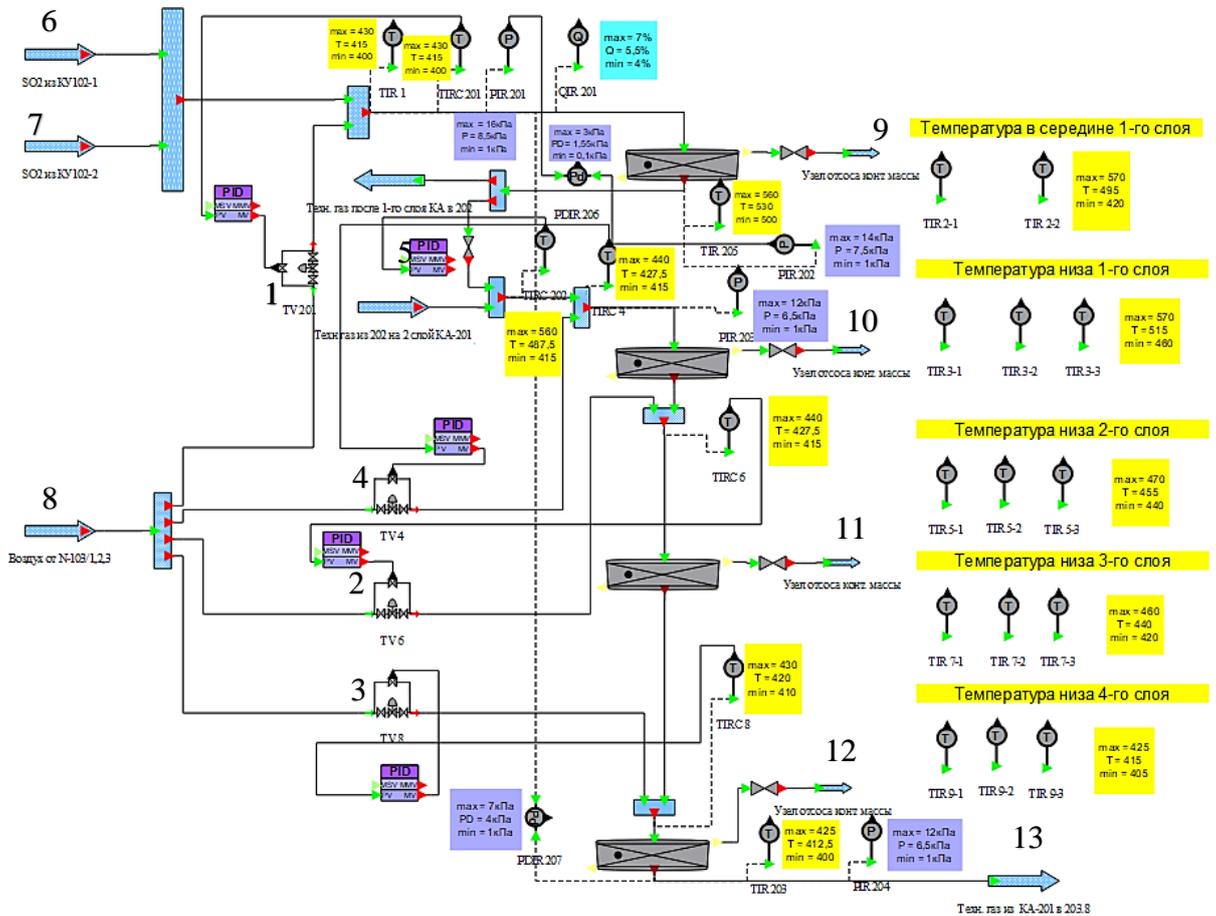


Рисунок 11 – схема отделения конденсации, созданная в пакете прикладных программ

К основным переменным, требующимся для конфигурирования данной модели, которые задаются в системе, согласно исходным данным, относятся:

- v – объем реактора, м^3 ;
- D – диаметр реактора, м ;
- d – толщина стенки реактора, м ;
- h – общая высота реактора, м ;
- gW – масса корпуса реактора (без учета катализатора), кг ;
- tyC – тип используемого катализатора (в случае проставления «0» гомогенный катализ или без катализатора, «1» - гетерогенный катализ);
- hC – высота слоя катализатора, м ;

- ρ_{0C} – плотность твердой фазы катализатора, $\text{кг}/\text{м}^3$;
- c_{pSC} – удельная теплоемкость катализатора, $\text{кДж}/(\text{кг}\cdot^\circ\text{C})$;
- tyR – типы реакций, происходящих в реакторе (в случае проставления «0» скорость реакции зависит от концентрации реагентов в газовой фазе, «1» - в жидкой);
- tyQ – метод расчета теплот химических реакций (в случае проставления «0» теплоты задаются при конфигурировании техноблока, «1» - теплоты рассчитываются из энтальпий образования реагентов и продуктов);
- $SubR$ – объект соответствий между именами компонентов и двумерными массивами St , Ph ;
- St – двумерный массив, состоящий из стехиометрических коэффициентов, стоящих перед данным компонентом в химических реакциях («+» ставится перед коэффициентом, если это продукт и «-», если реагент);
- Ph – фазы, в которых находятся реагенты и продукты реакций («0», если в газовой и «1», если в жидкой);
- nr – число реакций, которые могут протекать в данном реакторе;
- ncr – длина массива со стехиометрическими коэффициентами химических реакций по компонентам;
- dEA_{max} – максимально возможное понижение энергий активации химических реакций, связанное с активностью катализатора (массив, $\text{кДж}/\text{моль}$);
- Str – список компонентов, которые в принципе могут быть в реакторе;
- nc – число компонентов;

К основным переменным, используемым для конфигурирования, которые подбираются эмпирически, относятся:

- QR – теплоты химических реакций (со знаком «+», если реакция эндотермическая, со знаком «-» - если экзотермическая), $\text{кДж}/\text{моль}$;

- EA – энергии активации реакций (массив), кДж/моль;
- Arch – предэкспоненциальные множители уравнения Аррениуса для всех возможных реакций, массив;
- $_lgkdP$ – отрицательный десятичный логарифм коэффициента, характеризующий пропускную способность материала, которым заполнен реактор;
- uWA – коэффициент теплоотдачи в окружающую среду;
- vrC – коэффициент пористости катализатора.

По результатам конфигурирования модели была сведена таблица 4, содержащая нормы технологического режима и значения соответствующих параметров, полученные в конечном итоге конфигурирования модели.

Таблица 4 – Значения основных параметров процесса в соответствии с нормами технологического режима

Параметры	Нормы технологического режима	Значения параметров, достигаемые в ходе отладки
Параметры технологического газа на входе в контактный аппарат		
PIR 1	(1-16) кПа	8,5 кПа
TIRC 1, TIR 1	(400-430) °C	415 °C
QIR 1	(4-7) %	5,5 %
Параметры оксида серы (VI) на выходе из контактного аппарата		
TIR 7	(400-425) °C	412,5 °C
PIR 2	(1-12) кПа	6,5 кПа
PDIR 1	(1-7) кПа	4 кПа
Термопары в слоях катализатора и между слоями		
TIR 1-1,2 (сер. 1 слоя)	(420-570) °C	495 °C
TIR 2-1,2,3 (низ 1 слоя)	(460-570) °C	515 °C
TIR 3-1,2,3 (низ 2 слоя)	(440-470) °C	455 °C

TIR 4-1,2,3 (низ 3 слоя)	(420-460) °С	440 °С
TIR 5-1,2,3 (низ 4 слоя)	(405-425) °С	415 °С
TIRC 2 (после 1 слоя)	(415-440) °С	427,5 °С
TIRC 3 (после 2 слоя)	(415-440) °С	427,5 °С
TIRC 4 (после 3 слоя)	(410-430) °С	420 °С
Остальные параметры		
PIR 3 (после 1 слоя)	(1-12) кПа	6,5 кПа
PDIR 2 (перепад до и после 1 слоя)	(0,1-3) кПа	1,155 кПа
TIR 6 (до пароперегревателя)	(500-560) °С	530 °С

ВЫВОДЫ

1. В ходе процесса создания модели контактного аппарата для производства серной кислоты методом мокрого катализа были изучены термодинамика и кинетика процесса, протекающего в контактном аппарате, в результате чего было выяснено, что данная реакция является экзотермической, обратимой, протекает в газовой фазе с уменьшением объема в системе.
2. В качестве базовой модели в процессе изучения модельных подходов была выбрана модель реактора идеального вытеснения, поскольку она наиболее полно отображает процесс, протекающий в реальном контактном аппарате.
3. Разработана модель контактного аппарата на основе дифференциальных уравнений в пакете прикладных программ, которая адекватно отображает все процессы, происходящие на реальном оборудовании.
4. Идентичность поведения модели подтверждается совпадением технологических параметров в стационарном и переходном состояниях, следовательно, модель может быть использована в промышленных целях.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

- 1 Нургалиев, Р.К. Компьютерный тренажерный комплекс как инновационное средство обучения в инженерном образовании/ Р.К. Нургалиев, Д.А. Рыжов, А.А. Гайнуллина, А.И. Шигапов// Журнал «Вестник технологического университета» - 2017 г. – Т. 20 вып. №7.
- 2 Моксвичев, Ю.А. Теоретические основы химической технологии: учебное пособие / Ю.А. Моксвичев, А.К. Григоричев, О.С. Павлов – М.: Издательский центр «Акадеия», 2005. – 272 с.
- 3 Шевченко, Т. М. Химическая технология неорганических веществ. Основные производства: учебное пособие / Т. М. Шевченко, А. В. Тихомирова. — Кемерово: КузГТУ имени Т.Ф. Горбачева, 2012. — 195 с.
- 4 Брук, Л. Г. Основы химической технологии: учебное пособие / Л. Г. Брук, Е. В. Егорова, О. Л. Калия. — Москва: РТУ МИРЭА, 2019. — 126 с.
- 5 Гельфман, М. И. Неорганическая химия: учебное пособие / М. И. Гельфман, В. П. Юстратов. — 2-е изд., стер. — Санкт-Петербург: Лань, 2022. — 528 с.
- 6 Долуда, В.Ю. Химические реакторы: учебное пособие / В. Ю. Долуда, А. В. Быков, М. Е. Григорьев [и др.]. — Тверь: ТвГТУ, 2019. — 160 с.
- 7 Ушева, Н.В. Математическое моделирование химико-технологических процессов: учебное пособие / Н.В. Ушева, О.Е. Мойзес, О.Е. Митянина, Е.А. Кузьменко – Томский политехнический университет. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2014. – 135 с.
- 8 Корытцева, А. К. Химические реакторы. Введение в теорию и практику: учебное пособие / А. К. Корытцева, В. И. Петьков. — Санкт-Петербург: Лань, 2019. — 112 с.
- 9 Попов, Ю. В. Химические реакторы (теория химических процессов и расчет реакторов) : учебное пособие / Ю. В. Попов, Т. К. Корчагина, В. С. Лобасенко. — 2-е изд., перераб. и доп. — Волгоград: ВолгГТУ, 2015. — 240 с.

10 Янчуковская, Е. В. Математическое моделирование химического реактора идеального вытеснения / Е. В. Янчуковская// Журнал «Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология» - 2015 г. – Т. 12 вып № 1 - с 80-85.