

ОКИСЛЕНИЕ ДИОКСИДА СЕРЫ (процессы и реакторы)

Назначение программы - расчет процесса и реактора окисления диоксида серы



на ванадиевом катализаторе.

Программа предоставляет возможность выполнить следующие расчеты:

1. Равновесные степени превращения $x_p(T)$.
2. Скорость реакции $W(T)$ при заданном x .
3. Оптимальная температура $T_{\text{опт}}(x)$
4. Время контакта в слое $\tau(x)$ (режимы идеального смешения и вытеснения).
5. Степень превращения в слое $x(\tau)$ (режимы идеального смешения и вытеснения).
6. Оптимизация многослойного реактора с промежуточными теплообменниками (слои катализатора идеального смешения и вытеснения).
7. Оптимизация многослойного реактора с вводом холодного газа после 1-го слоя и теплообменниками после остальных.
8. Оптимизация многослойного реактора с промежуточным вводом холодного воздуха.
9. Оптимизация реактора для второй ступени окисления в системе "двойное контактирование – двойная абсорбция" – ДК/ДА

Общие правила работы с программой.

Литература

Бесков В.С. Общая химическая технология. Учебник для вузов. –

М.: ИКЦ "Академкнига", 2005. С. 380–396.

1. Равновесные степени превращения $x_p(T)$

Равновесие в реакции



определяется уравнением

$$K_p = \left(\frac{p_{\text{SO}_3}}{p_{\text{SO}_2} \cdot p_{\text{O}_2}^{0,5}} \right)_{\text{равн}},$$

Здесь $(p_{\text{SO}_3}, p_{\text{SO}_2}, p_{\text{O}_2})_{\text{равн}}$ - парциальные давления компонентов в равновесии.

Перейдя к равновесной степени превращения SO_2 x_p , получим

$$K_p = \frac{x_p}{1-x_p} \sqrt{\frac{1-0,5ax_p}{P(b-0,5ax_p)}} \quad (2)$$

где K_p – константа равновесия, зависящая от температуры T [K]: $\lg K_p = 4905/T - 4,6455$; a, b , - исходные концентрации соответственно SO_2 и O_2 , (об. доли); P – давление.

Исходные данные:

SO₂, O₂ - исходные концентрации, соответственно, SO_2 и O_2 , об. доли;

P – давление, атм;

T_n, T_k - интервал температур, в котором рассчитываются x_p ;

ΔT - шаг по температуре.

Расчет константы равновесия при задаваемой температуре предусмотрен программой

Результаты расчета

Выводятся значения T , K_p , x_p через каждые ΔT в заданном интервале температур в виде таблицы и на график в координатах " x - T ".

2. Скорость реакции $W(T)$ при задаваемой степени превращения x

В программе рассчитываются скорости реакции окисления SO_2 при задаваемых степени превращения в задаваемом интервале температур.

Скорость реакции (1) описывается уравнением Борескова-Иванова:

$$W = k p_{\text{O}_2} \frac{p_{\text{SO}_2}}{p_{\text{SO}_2} + A p_{\text{SO}_3}} \left[1 - \frac{1}{K_P^2} \frac{p_{\text{SO}_3}^2}{p_{\text{SO}_2}^2 p_{\text{O}_2}} \right], \quad (3)$$

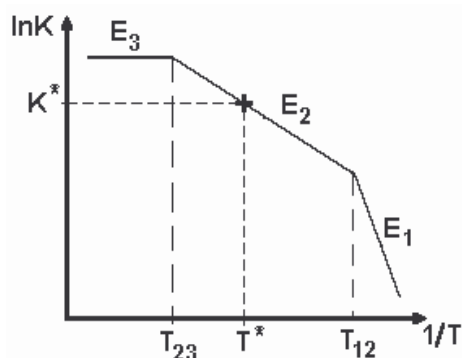
где p_{SO_2} , p_{SO_3} , p_{O_2} - парциальные давления SO_2 , SO_3 и O_2 ; k , K_P - константы скорости реакции и равновесия.

Используя степень превращения SO_2 - x , уравнение (3) преобразуется:

$$W(x, T) = \frac{kP}{a} \frac{b - 0,5ax}{1 - 0,5ax} \frac{1 - x}{1 - 0,2x} \left[1 - \frac{1}{PK_P^2} \left(\frac{x}{1 - x} \right)^2 \frac{1 - 0,5ax}{b - 0,5ax} \right], \quad (4)$$

Это кинетическое уравнение используется во всех программах окисления диоксида серы.

Особенностью реакции окисления SO_2 на ванадиевом катализаторе является изменение энергии активации E константы скорости реакции k в разных температурных интервалах. В аррениусовских координатах зависимость $K(T)$ приведен на рисунке:



Зависимость константы скорости k реакции окисления SO_2 на ванадиевом катализаторе от температуры T .
Пояснения в тексте

Расчет константы скорости реакции при любой температуре проводится при следующих кинетических параметрах:

k^* , T^* - константа скорости и температура (показано на рисунке);

E_1 , E_2 , E_3 - энергии активации для трех участков температуры;

T_{12} и T_{23} - температуры границ участков.

В программе имеется набор указанных параметров констант скорости реакции (T^* , k^* , T_{12} , T_{23} , E_1 , E_2 , E_3) для промышленных катализаторов БАВ, СВД и ИК-1-4. При вводе параметров кинетической модели надо выбрать соответствующий катализатор.

Можно выбрать катализатор "новый" и задать значения кинетических параметров T^* , k^* , T_{12} , T_{23} , E_1 , E_2 , E_3 .

Если задать значения $E_1 = E_2 = E_3$, получим "классическую" константу скорости, для которой энергия активации E - величина постоянная во всем температурном интервале.

Исходные данные:

SO_2 , O_2 - исходные концентрации, соответственно, SO_2 и O_2 , об. доли;

P - давление, атм;

Параметры кинетического уравнения (см. выше);

x - степень превращения реакционной смеси;

T_n , T_k - интервал температур, в котором рассчитывается скорость реакции;

ΔT - шаг по температуре.

Результаты расчета. Выводятся значения T и W через каждые ΔT в заданном интервале температур в виде таблицы и на график в координатах " $W - T$ ".

Примечание. Если при какой-то температуре T скорость реакции становится отрицательной, расчет прерывается — достигнуто равновесное состояние для заданного x при этой температуре..

3. Оптимальная температура $T_{\text{опт}}(x)$

Расчитываются оптимальные температуры в задаваемом интервале степеней превращения, т.е. температуры, при которой скорость реакции будет максимальна для каждой степени превращения.

Исходные данные:

SO_2, O_2 - исходные концентрации, соответственно, SO_2 и O_2 , об. доли;

P – давление, атм;

Параметры кинетического уравнения (см. раздел 2);

x_n, x_k - границы интервала степеней превращения определения $T_{\text{опт}}$;

Δx - шаг по степени превращения.

Результаты расчета

Выводятся значения степеней превращения x , оптимальных температур $T_{\text{опт}}$ и скоростей реакции $W(T_{\text{опт}})$ в заданном интервале x в виде таблицы и на график в координатах " $T - x$ ".

4. Время контакта в слое $\tau(x)$ (режимы идеального смешения и вытеснения)

Расчитывается время контакта для заданного превращения в слое катализатора в адиабатическом или изотермическом процессе, режимах идеального вытеснения:

$$\tau = \int_{x_n}^x dx / W(x, T), \quad (5)$$

или смешения:

$$\tau = (x - x_n) / W(x, T) \quad (6)$$

В адиабатическом режиме

$$T = T_n + \Delta T_{\text{ад}}(x - x_n). \quad (7)$$

В изотермическом режиме $T = \text{Const}$, что получим, задавая $\Delta T_{\text{ад}} = 0$.

Здесь $\Delta T_{\text{ад}} = Q_p a / C_p$ - величина адиабатического разогрева; Q_p - тепловой эффект реакции; C_p - теплоемкость реакционной смеси.

Исходные данные:

SO_2, O_2 - исходные концентрации, соответственно, SO_2 и O_2 , об. доли;

P – давление, атм;

Параметры кинетического уравнения (см. раздел 2);

x_n, T_n – степень превращения и температура на входе в слой;

x_k – степень превращения на выходе из слоя;

$\Delta T_{\text{ад}}$ – величина адиабатического разогрева.

Результаты расчета

Выводятся промежуточные и конечные значения τ, x и T (для слоя идеального смешения - конечные значения). Результаты можно вывести на график в координатах " $x, T - \tau$ ".

Примечание. Если заданное x_k превышает равновесное значение, выдается сообщение об ошибке.

5. Степень превращения в слое $x(\tau)$ (режимы идеального смешения и вытеснения)

Расчитывается степень превращения в слое катализатора при задаваемом τ в режимах идеального вытеснения или смешения в адиабатическом или изотермическом процессе. Для режима идеального вытеснения расчет проводится интегрированием уравнения

$$dx/d\tau = W(x, T), \quad \text{при } \tau = 0: \quad x = x_n \quad (8)$$

Для режима идеального смешения решается нелинейное уравнение

$$(x - x_n)/\tau = W(x, T) \quad (9)$$

В адиабатическом режиме $T = T_n + \Delta T_{ад}(x - x_n)$, в изотермическом - $T = \text{Const}$.

Исходные данные:

SO₂, O₂ – исходные концентрации, соответственно, SO₂ и O₂, об. доли;

P – давление, атм;

Параметры кинетического уравнения (см. раздел 2);

x_n, T_n – степень превращения и температура на входе в слой;

τ – время контакта в слое;

ΔT_{ад} – величина адиабатического разогрева.

Результаты расчета

Выводятся промежуточные и конечные значения τ , x и T (для слоя идеального смешения - конечные значения). Результаты можно вывести на график в координатах " $x, T - \tau$ ".

6. Оптимизация многослойного реактора с промежуточными теплообменниками (слои катализатора идеального смешения и вытеснения)

Рассчитывается оптимальный режим, обеспечивающий минимальное время контакта

$$\sum_{i=2}^N \tau_i = \min$$

в многослойном реакторе окисления SO_2 с адиабатическими слоями катализатора и промежуточными теплообменниками. Температура газа на входе в реактор (перед первым слоем катализатора) $T_{1н}$ задается, исходя из особенностей системы "сернистый газ – ванадиевый катализатор" и кинетики окисления диоксида серы на таком катализаторе.

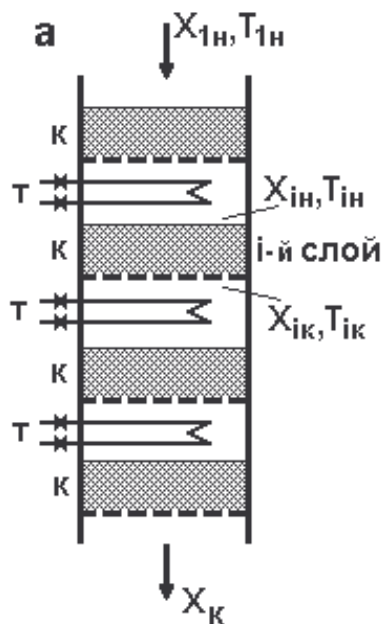


Схема реактора окисления SO_2 с адиабатическими слоями катализатора **К** и промежуточными теплообменниками **Т**

Исходные данные:

SO_2, O_2 – исходные концентрации, соответственно, SO_2 и O_2 , об. доли;

P – давление, атм;

Параметры кинетического уравнения (см. раздел 2);

$\Delta T_{ад}$ – величина адиабатического разогрева;

N – число слоев катализатора;

$x_{1н}, T_{1н}$ – степень превращения и температура на входе в реактор;

x_k – степень превращения после реактора.

Результаты расчета

Выводятся оптимальные координаты режима $x_{iн}, T_{iн}, x_{iк}, T_{iк}$ и время контакта τ_i в слоях. Результаты можно представить в графической форме в координатах " T - x ".

7. Оптимизация многослойного реактора с вводом холодного газа после 1-го слоя и теплообменниками после остальных

Рассчитывается оптимальный режим, обеспечивающий минимальный объем катализатора в многослойном реакторе окисления SO_2 с адиабатическими слоями катализатора, вводом холодного газа после 1-го слоя и промежуточными теплообменниками после остальных. Температура газа на входе в реактор (перед первым слоем катализатора) $T_{1н}$ задается, исходя из особенностей системы "сернистый газ – ванадиевый катализатор" и кинетики окисления диоксида серы на таком катализаторе.

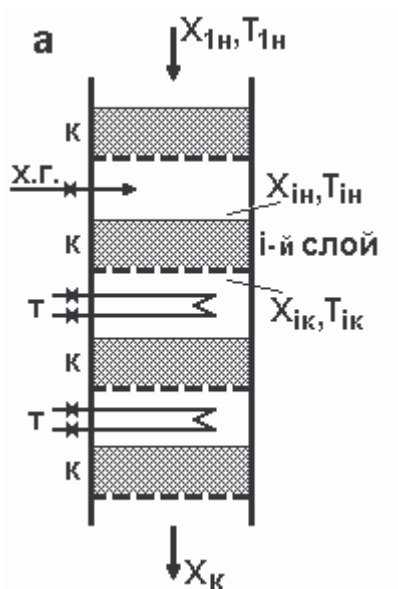


Схема реактора окисления SO_2 с адиабатическими слоями катализатора **К**, вводом холодного газа **Х.Г.** после первого слоя и теплообменниками **Т** после остальных

Поскольку в первый слой катализатора направляется доля β от общего объема газа, минимуму объема катализатора отвечает условие:

$$\beta\tau_1 + \sum_{i=2}^N \tau_i = \min.$$

Исходные данные:

SO_2 , O_2 – исходные концентрации, соответственно, SO_2 и O_2 , об. доли;

P – давление, атм;

Параметры кинетического уравнения (см. раздел 2);

$\Delta T_{ад}$ – величина адиабатического разогрева;

N – число слоев катализатора;

$x_{1н}$, $T_{1н}$ – степень превращения и температура на входе в реактор;

x_k – степень превращения после реактора.

$T_{х.г.}$ – температура холодного газа.

Результаты расчета

Выводятся оптимальные координаты режима $x_{1н}$, $T_{1н}$, $x_{iк}$, $T_{iк}$, время контакта τ_i и объем газа V_i в слоях (β в первом и $V_i=1$ в остальных). Результаты можно представить в графической форме в координатах " T - x ".

8. Оптимизация многослойного реактора с промежуточным вводом холодного воздуха

Рассчитывается оптимальный режим, обеспечивающий минимальный объем катализатора в многослойном реакторе окисления SO_2 с адиабатическими слоями катализатора и охлаждением реакционной смеси путем ввода холодного воздуха между ними. Температура газа на входе в реактор (перед первым слоем катализатора) $T_{1н}$ задается, исходя из особенностей системы "сернистый газ – ванадиевый катализатор" и кинетики окисления диоксида серы на таком катализаторе.

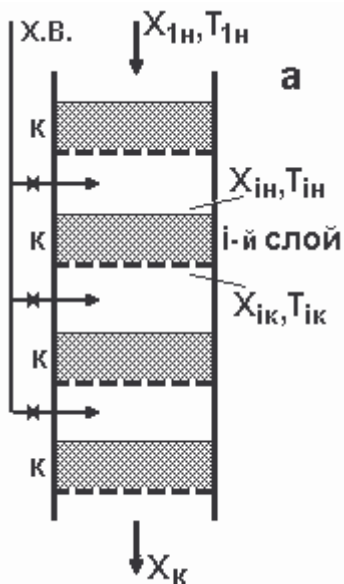


Схема реактора окисления SO_2 с адиабатическими слоями катализатора **К** и промежуточным вводом холодного воздуха **Х.В.**

Вследствие добавления воздуха после каждого слоя катализатора состав и объем V_i реакционной смеси меняется по слоям, и минимуму объема катализатора отвечает условие:

$$\sum_{i=1}^N V_i \tau_i = \min (V_1 = 1).$$

Исходные данные:

SO_2 , O_2 – исходные концентрации, соответственно, SO_2 и O_2 , об. доли;

P – давление, атм;

Параметры кинетического уравнения (см. раздел 2);

$\Delta T_{ад}$ – величина адиабатического разогрева;

N – число слоев катализатора;

$x_{1н}$, $T_{1н}$ - степень превращения и температура на входе в реактор;

x_k - степень превращения после реактора.

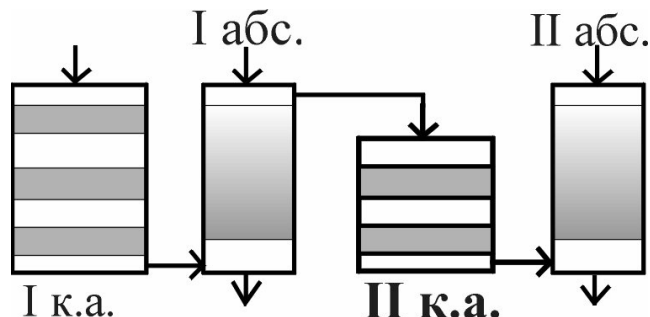
$T_{х.в.}$ - температура холодного воздуха.

Результаты расчета.

Выводятся оптимальные координаты режима $x_{1н}$, $T_{1н}$, $x_{iк}$, $T_{iк}$, объемы катализатора v_i и объемы газа V_i в слоях. Результаты можно представить в графической форме в координатах " T - x ".

9. Оптимизация реактора для второй ступени окисления в системе "двойное контактирование – двойная абсорбция" – ДК/ДА

Рассчитывается оптимальный режим, обеспечивающий минимальный объем катализатора в реакторе окисления SO_2 второй ступени в производстве серной кислоты по схеме "двойное контактирование – двойная абсорбция" – ДК/ДА



Вторая ступень контактирования (II к.а.) – многослойном реакторе с адиабатическими слоями катализатора и промежуточными теплообменниками. Возможно использование однослойного реактора. Реакционный газ поступает после первой ступени контактирования (I к.а.), в которой окисляется около 90% SO_2 , и первой абсорбции (I абс.), где удаляется образовавшийся SO_3 . На вторую ступень поступает малоconцентрированный газ.

Оптимизация реактора проводится аналогично оптимизации многослойного реактора с промежуточными теплообменниками. Но для второй ступени температура перед первым слоем не задается, а рассчитывается из условия оптимальности

$$\sum_{i=2}^N \tau_i = \min$$

Исходные данные:

SO_2 , O_2 – исходные концентрации, соответственно, SO_2 и O_2 , об. доли;

P – давление, атм;

Параметры кинетического уравнения (см. раздел 2);

$\Delta T_{\text{ад}}$ – величина адиабатического разогрева;

N – число слоев катализатора;

$x_{\text{ин}}$ – степень превращения и температура на входе в реактор;

$x_{\text{к}}$ – степень превращения после реактора.

Результаты расчета

Выводятся оптимальные координаты режима $x_{\text{ин}}$, $T_{\text{ин}}$, $x_{\text{ик}}$, $T_{\text{ик}}$ и время контакта τ_i в слоях. Результаты можно представить в графической форме в координатах " T - x ".

Общие правила работы с программами

Инструкция пользователю

При запуске программы на экране открывается меню.

Выбрать в меню нужную программу, и перейти к работе с ней – **Начнем, пожалуй!**

В новом экране ввести все исходные данные, для которых открыты соответствующие окна.

Катализатор выбирается из раскрывающегося списка. Если катализатор "Новый", то занести параметры кинетического уравнения.

Выполнить расчет – **Пуск!**

Результаты расчета можно вывести на график – **График**

Вернуться в меню – **В начало**

Выход из программы – **Выход**

Результаты расчета

Основная форма представления результата расчета **в виде таблицы** для его дальнейшей количественной обработки и построения графиков.

Сохраняются исходные данные и результаты последнего расчета по программе. При завершении всех работ ("Выход") результаты не сохраняются.

Представление результатов в графической форме

Результаты расчета могут быть представлены в графическом виде для более наглядного их представления и предварительного качественного анализа полученных данных.

Координаты графиков – " $x-T$ ", " $x, T-\tau$ " или " $W-T$ " в соответствии с программой расчета.

На одном графике можно вывести **данные нескольких расчетов**. Например, на график " $x-T$ " вывести результаты расчетов $x_p(T)$, $T_{\text{опт}}(T)$ и оптимальный режим реактора; на график " $W-T$ " – результаты расчетов $W(T)$ при нескольких значениях x .

Перед выводом на график будет запрос **"Обновить график?"**. "Да" – новая запись, "Нет" – результаты расчета будут добавлены к имеющимся кривым. До обновления графика все записанные графические зависимости сохраняются).

Значения координат графика " $x-T$ " определены. Значения абсциссы τ графика " $x, T-\tau$ " и ординаты W графика " $W-T$ " определяются максимальными значениями соответствующих величин, полученных в расчете, при обновлении графика.

Защита от несанкционированных или ошибочных действий

Предусмотрена система сообщений об ошибках.

Ввод чисел – в десятичной форме с разделительной запятой. Пример: 123,54 – правильно.

Размерность вводимых данных указывается. Иначе расчет не верен и даже не возможен.

Корректность данных проверяется. Например, недопустимо $x < 0$ или $x > 1$ или $x_k < x_y$

Интервал данных ограничен рабочими условиями процесса. Например, для реактора $670 < T_n < 770$ К

Большое x_k при расчете $\tau(x)$ – заданное x_k превышает равновесное значение.

Большое τ при расчете $x(\tau)$ – процесс протекает в узкой начальной области слоя, и потому возникает большой начальный градиент x . Такой режим не представляет практического интереса и его расчет не предусмотрен.