

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

Заведующий кафедрой
д.х.н., профессор _____ Р.И. Кузьмина
должность, уч. степень, уч. звание _____ дата, подпись _____
инициалы, фамилия _____

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 экраны 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 определённом 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. Сырьём служит циклогексан, который перед подачей в реактор нагревается в подогревателе до температуры 165 °C 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 %.

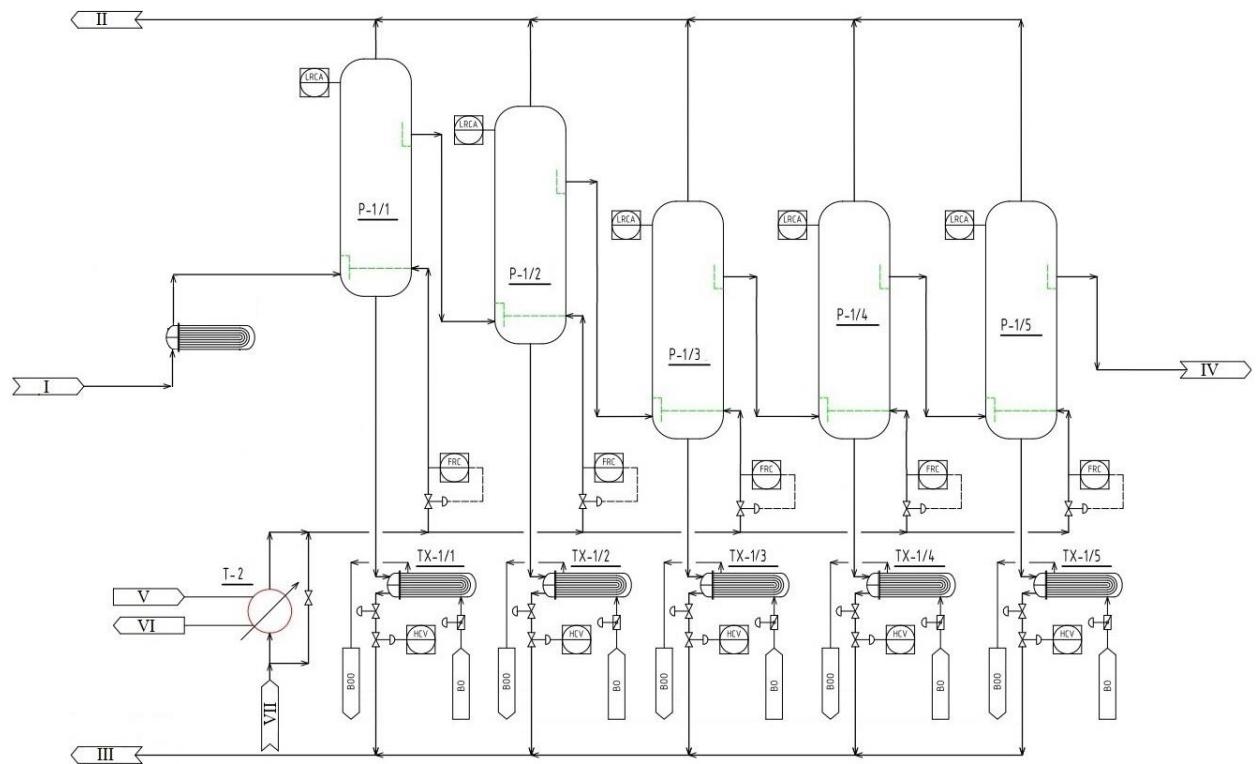
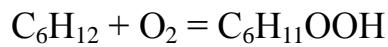


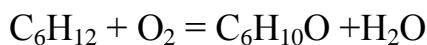
Рисунок 1 - Принципиальная схема цеха окисления установки получения циклогексанона. I – сырьё; II – реакционные газы; III – дренаж; IV – продукты реакции; V – пар; VI – конденсат; Р-1/1 – Р1/5 - реакторы смещения; Т-2 – подогреватель воздуха; TX1/1 – TX1/5 – холодильники.

В процессе окисления циклогексана можно выделить следующие уравнения химических реакций:

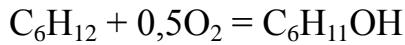
- Образование гидроперекиси циклогексила:



- 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». Объём 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 .

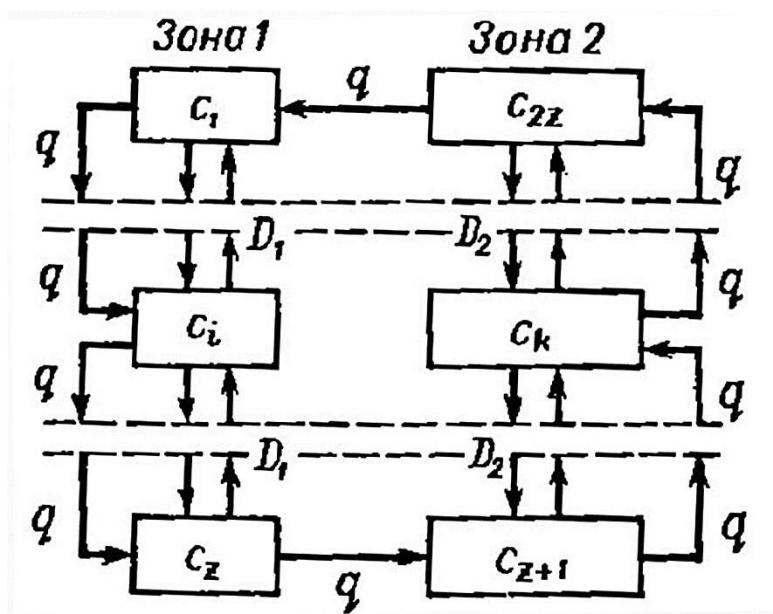


Рисунок 2 - Схема модели выравнивания концентраций

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; 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:

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

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; v_j – стехиометрический коэффициент, a_{ij} – частный порядок реакции по веществу

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

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

где k – константа скорости химической реакции; A – предэкспоненциальный множитель; R – универсальная газовая постоянная Дж/(моль·К); E_a – энергия активации, кДж/моль; T – температура, $^{\circ}\text{К}$.

Давление жидкости

По закону Паскаля:

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

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

Расчёт уровня

Сначала нужно рассчитать высоту столба жидкости.

$$h_{\text{ж}} = \frac{V_{\text{ж}}}{\pi r^2}, \quad (7)$$

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 объем, занимаемый молекулами газа.

Потери тепла в окружающую среду через стенку

Рассчитывается по уравнению

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

где $\frac{dQ_{окр}}{dt}$ – количество тепла, уходящее/приходящее, из/в реактора за шаг, равный dt , $a = C_p \cdot (8.4 + 0.06 \cdot (T_{окр} - T_{ст}))$ - коэффициент излучения, где C_p – теплоёмкость материала стенки, Дж/К; S – площадь поверхности стенки реактора, m^2 .

Испарение — конденсация

Рассчитываем работу для фазового перехода одной молекулы:

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

где $\Delta H_{\phi\pi} = H_{iV} - H_{iL}$, где H_{iV} –энталпия i -го компонента смеси в газовой фазе, Дж; H_{iL} –энталпия 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, $^{\circ}\text{К}$; $m = \frac{M}{N_a}$ – 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

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

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

Количество испаряющегося/конденсирующегося вещества:

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

где ρ – плотность жидкости/газа, $\text{кг}/\text{м}^3$; p – давление жидкости/газа, Па;

$S_{\text{ж}}$ – площадь поверхности испарения/конденсации, м^2 .

Выделение/ поглощение теплоты, вследствие фазового перехода:

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

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_{π} - температура потока, °К; T_{cm} – 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 энталпии 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.

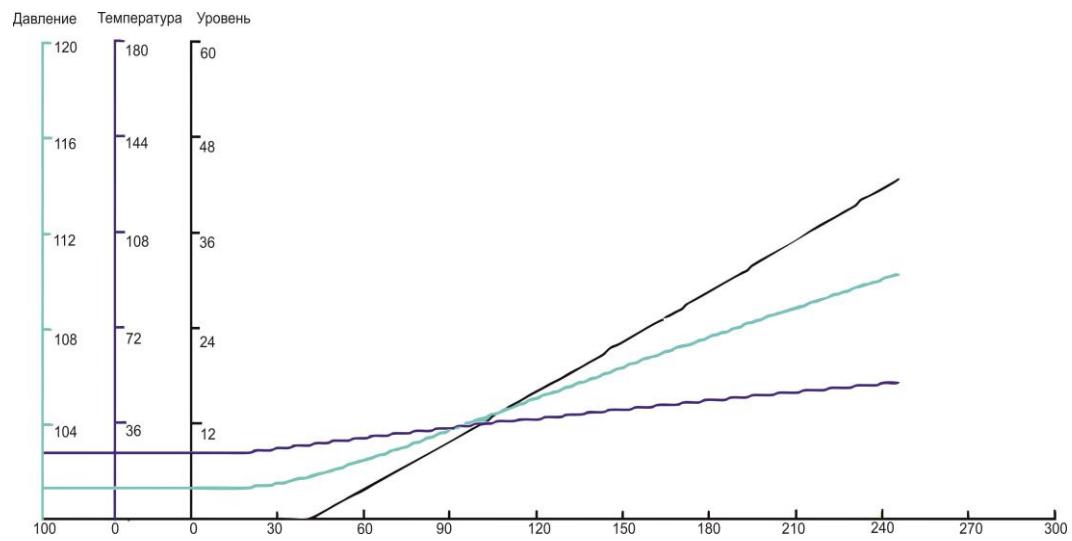


Рисунок 3 - Изменение основных параметров реактора во время пуска

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

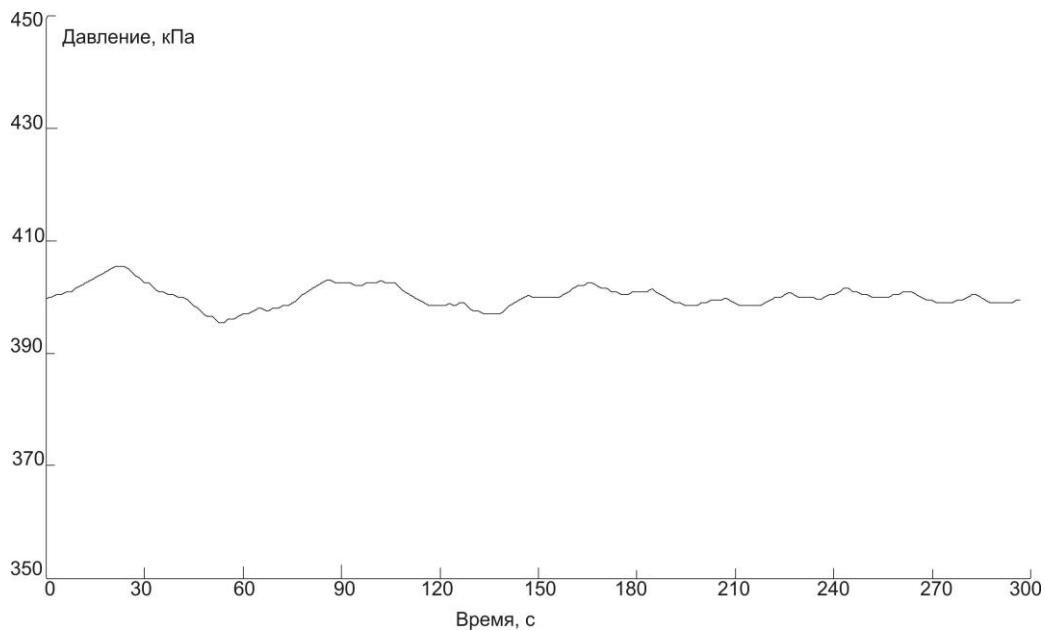


Рисунок 4 - Изменение давление во время регулирования

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 реальны. В режиме пуска и остановки УТК также адекватно отрабатывает изменение технологического процесса.