

ОКИСЛЕНИЕ ДИОКСИДА СЕРЫ (процессы и реакторы)

Задачи лабораторного практикума

- I. Исследование физико-химических закономерностей окисления диоксида серы.
- II. Расчет и анализ процесса в слое катализатора
- III. Расчет реактора окисления диоксида серы

Общие пояснения к лабораторной работе

1. Физико-химические основы окисления диоксида серы

Химическое равновесие

Равновесие в реакции окисления диоксида серы



определяется уравнением

$$K_p = \left(\frac{p_{\text{SO}_3}}{p_{\text{SO}_2} \cdot p_{\text{O}_2}^{0,5}} \right)_{\text{равн}}, \quad (2)$$

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

Перейдя к равновесной степени превращения SO_2 x_p , получим:

$$K_p = \frac{x_p}{1-x_p} \sqrt{\frac{1-0,5ax_p}{P(b-0,5ax_p)}} \quad (3)$$

где K_p – константа равновесия [$\text{ат}^{-0,5}$], зависящая от температуры T [K]:

$$\lg K_p = 4905/T - 4,6455; \quad (4)$$

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

P – давление, ат.

Вид зависимости $x_p(T)$ показан ниже на рис. 3.

Кинетика окисления диоксида серы

Окисление диоксида серы протекает на ванадиевом катализаторе. Скорость r реакции (1)

описывается уравнением Борескова-Иванова:

$$r = kp_{\text{O}_2} \frac{p_{\text{SO}_2}}{p_{\text{SO}_2} + Ap_{\text{SO}_3}} \left[1 - \frac{1}{K_p^2} \frac{p_{\text{SO}_3}^2}{p_{\text{SO}_2}^2 p_{\text{O}_2}} \right], \quad (5)$$

где $p_{\text{SO}_2}, p_{\text{SO}_3}, p_{\text{O}_2}$ – парциальные давления SO_2, SO_3 и O_2 соответственно;

k, K_p – константы скорости реакции и равновесия.

Используя степень превращения SO_2 x , уравнение (5) преобразуется:

$$r(x, T) = \frac{kP}{a} \cdot \frac{b-0,5ax}{1-0,5ax} \cdot \frac{1-x}{1-0,2x} \left[1 - \frac{1}{PK_p^2} \cdot \left(\frac{x}{1-x} \right)^2 \cdot \frac{1-0,5ax}{b-0,5ax} \right], \quad (6)$$

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 рис. 1.

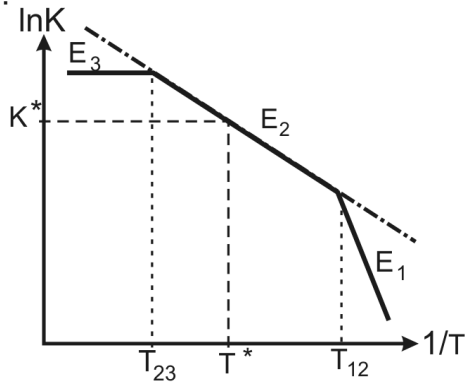


Рис. 1. Зависимость константы скорости k реакции окисления SO_2 на ванадиевом катализаторе от температуры T

Здесь E_1, E_2, E_3 – энергии активации для трех участков;

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

T^* – температура, при которой в стандартных испытаниях определяется активность катализатора – константа скорости реакции k^* .

Если задать значения $E_1 = E_2 = E_3$, получим "классическую" константу скорости, для которой энергия активации E – величина постоянная во всем температурном интервале, что показано пунктиром на рис. 1.

Теоретическая оптимальная температура

Зависимость скорости реакции от температуры имеет вид, характерный для обратимой экзотермической реакции и показанный на рис. 2.

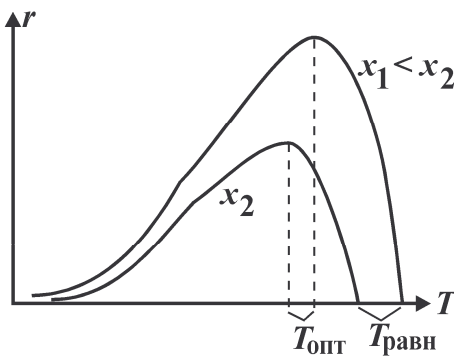


Рис. 2. Зависимость скорости реакции r от температуры T при разных степенях превращения x оксида серы

Вследствие ступенчатого изменения энергии активации E с температурой зависимость $r(T)$ может быть представлена кривой с изломами.

Температура, при которой скорость реакции максимальная, есть *оптимальная температура* $T_{\text{опт}}$ для соответствующей степени превращения x . Она зависит от x и представлена на рис. 3.

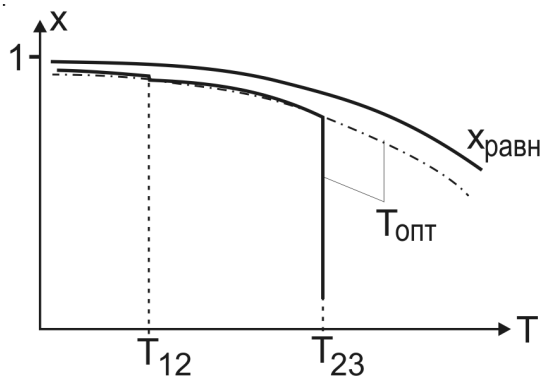


Рис. 3. Зависимость равновесной степени превращения $x_{\text{равн}}$ от температуры T и изменение оптимальной температуры $T_{\text{опт}}$ со степенью превращения x

Вследствие ступенчатого изменения энергии активации E с температурой $T_{\text{опт}}$ имеет вид сплошной ломанной кривой на рис. 3. В случае "классической" зависимости константы скорости от температуры $T_{\text{опт}}(x)$ – гладкая пунктирная кривая на рис. 3.

Если по мере протекания реакции с изменением степени превращения x температуру поддерживать, равной $T_{\text{опт}}$, то окисление будет протекать с наибольшей интенсивностью – это будет *теоретический температурный режим*. Конечно, реализовать его практически не удастся, в промышленном аппарате можно приближаться к нему.

2. Процессы и реакторы окисления SO_2

Процесс в слое катализатора

Окисление SO_2 проводят в неподвижном слое катализатора, процесс в котором описывается моделью идеального вытеснения:

$$\frac{dx}{d\tau} = r(x, T), \text{ при } \tau = 0 \quad x = x_n \quad (6)$$

где x, x_n – текущая и начальная степени превращения SO_2 ;

T – температура в слое катализатора;

$\tau = v_k/V_0$ – условное время реакции:

v_k – объем слоя катализатора,

V_0 – объемный расход реакционной смеси при нормальных условиях.

В изотермическом режиме температура T постоянная. В адиабатическом режиме

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

где T_n – начальная температура на входе в слой катализатора;

$\Delta T_{\text{ад}} = Q_p a / c_p$ – величина адиабатического разогрева;

Q_p – тепловой эффект реакции;

c_p – теплоемкость реакционной смеси.

Процесс в псевдоожиженном слое катализатора описывается моделью идеального смешения:

$$\frac{x - x_n}{\tau} = r(x, T), \quad (8)$$

Обычно температуру в слое T задают. При осуществлении процесса в адиабатическом режиме температуру входящего газа T_n можно определить из уравнения (7).

Процесс в реакторе

Окисление SO_2 проводят в многослойном реакторе с адиабатическими слоями катализатора и охлаждением между ними реагирующего потока. Охлаждение может осуществляться в теплообменниках, добавлением части холодного исходного газа или добавлением холодного воздуха. В промышленности используют следующие схемы реакторов:

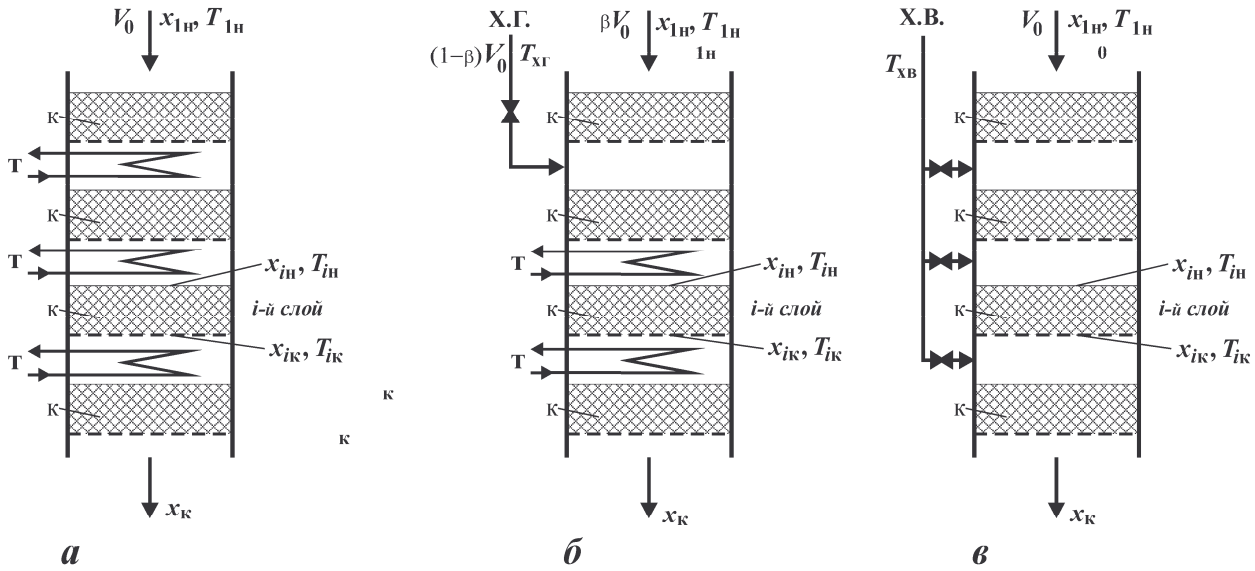


Рис. 4. Схемы многослойных реакторов окисления диоксида серы с адиабатическими слоями катализатора (к): **а** – с промежуточными теплообменниками (т); **б** – с вводом холодного газа (х.г.) после первого слоя и теплообменниками (т) после остальных; **в** – с вводом холодного воздуха (х.в.)

Процесс в слое катализатора описывается уравнениями (6) и (7).

Если охлаждение газа после i -го слоя осуществляется в теплообменнике, то степень превращения не меняется ($x_{ik} = x_{i+1,н}$), а температура изменяется от T_{ik} до $T_{i+1,н}$.

В реакторе **б** в первый слой подается доля β всего потока. После ввода холодного газа (его доля $1 - \beta$) после первого слоя температура $T_{2н}$ и степень превращения $x_{2н}$ изменятся:

$$T_{2н} = T_{хг} + \beta(T_{1к} - T_{хг}); \quad x_{2н} = \beta x_{1к}, \quad (9)$$

где $T_{хг}$ – температура холодного газа.

Если охлаждение газа после i -го слоя осуществляется добавлением холодного воздуха, то степень превращения не меняется ($x_{ik} = x_{i+1,н}$), но изменятся температура до $T_{i+1,н}$, а также объем V_{i+1} , состав (содержание $SO_2 - a_{i+1}$ и $O_2 - b_{i+1}$) и величина адиабатического разогрева $\Delta T_{ад}$, приведенные к состоянию непревращенной смеси:

$$\left. \begin{aligned} T_{i+1,н} &= T_{хв} + \frac{V_i}{V_{i+1}}(T_{ik} - T_{хв}); \\ a_{i+1} &= \frac{a_1}{V_{i+1}}; \quad b_{i+1} = \frac{b_1 + 0,21(V_{i+1} - 1)}{V_{i+1}}; \quad \Delta T_{ад,i+1} = \frac{\Delta T_{ад,1}}{V_{i+1}} \end{aligned} \right\}, \quad (10)$$

где $T_{хв}$ – температура холодного воздуха;

V_i – объем газа в i -м слое, отнесенный к объему исходного газа ($V_1 = 1$).

В реакторе с промежуточными теплообменниками (**а** на рис. 4) используют также псевдоожиженные слои катализатора, процесс в которых описывается уравнением (8).

В описанных схемах реакторов степень превращения SO_2 не превышает 98%, что ограничено равновесием реакции окисления. Для уменьшения выбросов неокисленного SO_2 используют систему «двойное контактирование – двойная абсорбция» (ДК/ДА) – рис. 5.

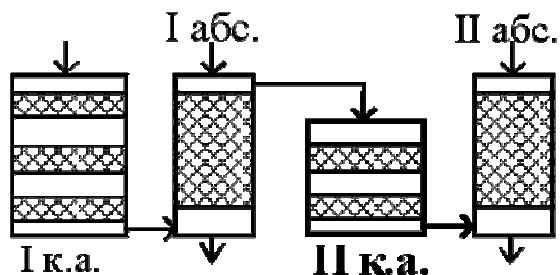


Рис. 5. Схема получения серной кислоты в системе ДК/ДА – «двойное контактирование – двойная абсорбция»

В первой ступени контактирования (I к.а.) степень окисления SO_2 составляет около 90%. Далее газ поступает в первую абсорбцию (I абс.), где удаляется образовавшийся SO_3 с получением продукта – серной кислоты. Далее газ направляется во вторую ступень контактирования (II к.а.) и последующую вторую абсорбцию (II абс.). Удаление продукта обратимой реакции (1) позволяет провести более глубокое окисление SO_2 , так что его общая степень превращения достигает 99,8% – выбросы неокисленного SO_2 сокращаются в 10 раз по сравнению с процессом одинарного контактирования. На каждой стадии контактирования используют реактор с адиабатическими слоями катализатора и промежуточными теплообменниками.

Оптимизация процесса в реакторе

Задано: состав газа (a и b) и температура $T_{1н}$ перед реактором, конечная степень превращения x_k , число слоев катализатора n .

Определить режим процесса, обеспечивающий его максимальную интенсивность, т.е. минимальные затраты на катализатор ($\Sigma v_{ki} = \min$) для получения заданного превращения x_k .

Оптимизация [1] сводится к нахождению значений конечных степеней превращения x_{ik} ($i = 1, \dots, n - 1$) и начальных температур T_{in} ($i = 2, \dots, n$) в каждом слое, обеспечивающих выполнение условия оптимизации $\Sigma v_{ki} = \min$.

Для реактора с промежуточными теплообменниками (a на рис.4) критерий $\Sigma v_{ki} = \min$ эквивалентен условию $\Sigma \tau_i = \min$;

Для реактора с вводом холодного газа после первого слоя и теплообменниками после остальных (b на рис.4) критерий $\Sigma v_{ki} = \min$ эквивалентен условию $\beta \tau_1 + \sum_{i=2}^n \tau_i = \min$.

Для реактора с вводом холодного воздуха между слоями (c на рис.4) критерий $\Sigma v_{ki} = \min$ эквивалентен условию $\Sigma V_i \tau_i = \min$.

Как пример, вид оптимального режима в координатах « $T-x$ » для реактора с промежуточными теплообменниками, приведен на рис. 5.

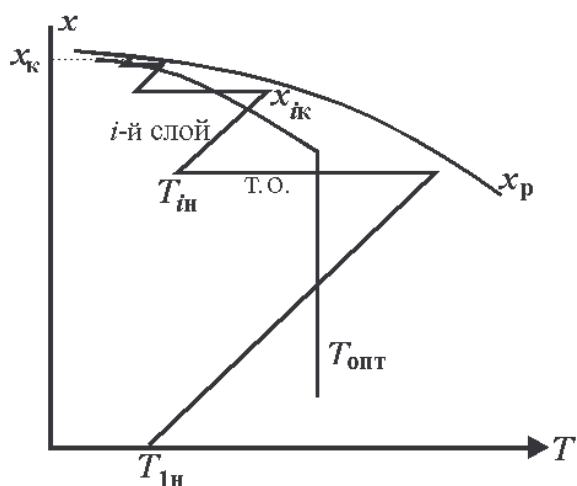


Рис. 5. График « T – x » процесса в реакторе окисления SO_2 с адиабатическими слоями катализатора и промежуточными теплообменниками: ломаная линия – оптимальный режим, x_p – равновесная степень превращения, $T_{\text{опт}}$ – теоретический оптимальный режим

Изменение температуры в слоях катализатора следует линии оптимальных температур $T_{\text{опт}}$ – уменьшается от слоя к слою по мере увеличения степени превращения.

Постановка задачи оптимизации реактора второй ступени контактирования в системе ДК/ДА несколько отличается от оптимизации реактора первой ступени или в системе одинарного контактирования. При оптимизации режима второй ступени контактирования температура $T_{1н}$ перед реактором не задается, а определяется для выполнения условия оптимизации $\Sigma v_{ki} = \min$.

Программный комплекс «Окисление диоксида серы (процессы и аппараты)»

Назначение программного комплекса – расчет процесса и реактора окисления диоксида серы на ванадиевом катализаторе.

Программа предоставляет возможность выполнить следующие расчеты:

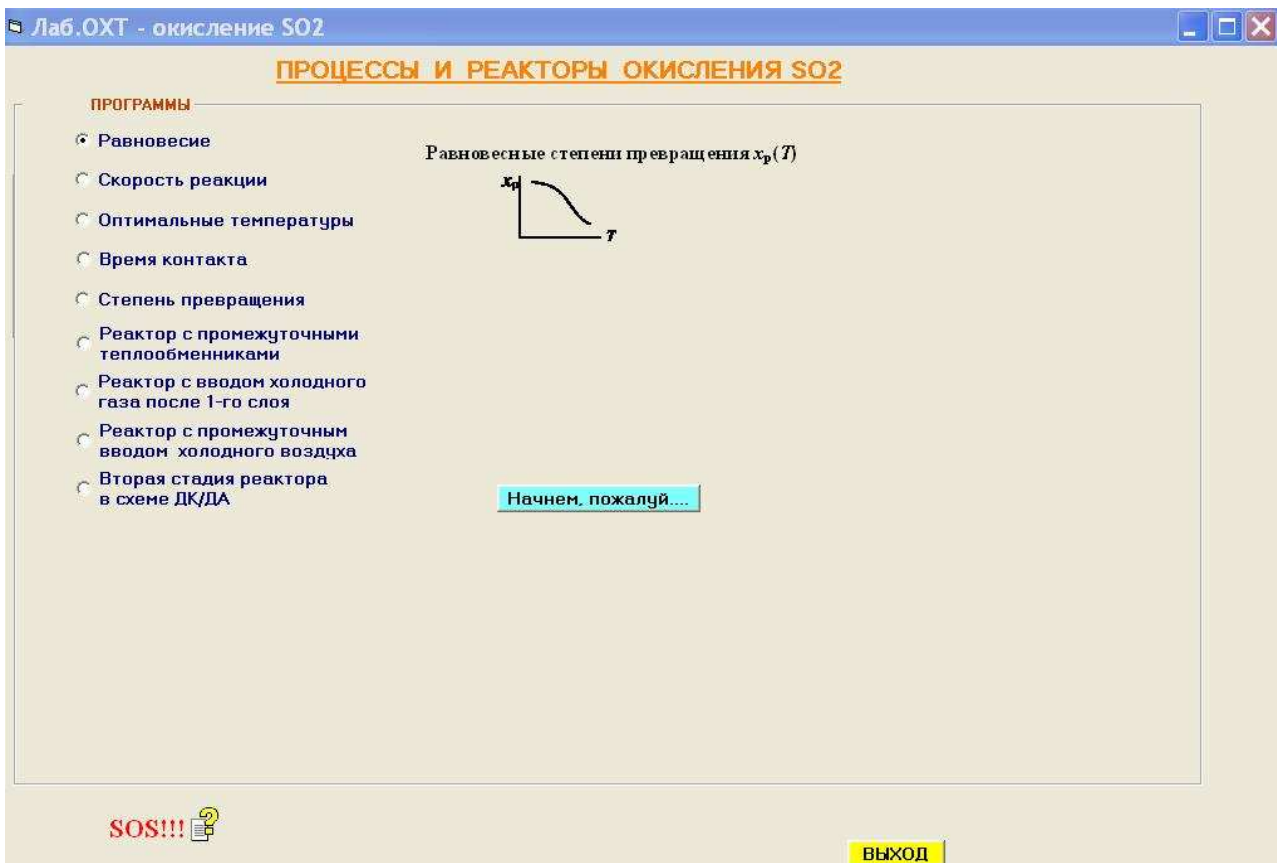
1. Равновесные степени превращения $x_p(T)$.
2. Скорость реакции $W(T)$ при заданном x .
3. Оптимальные температуры $T_{\text{опт}}(x)$
4. Время контакта в слое $\tau(x)$ (режимы идеального вытеснения и смешения).
5. Степень превращения в слое $x(\tau)$ (режимы идеального вытеснения и смешения).
6. Оптимизация многослойного реактора с промежуточными теплообменниками (слои катализатора идеального вытеснения или смешения).
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 второй стадии в системе «двойное контактирование – двойная абсорбция» (ДК/ДА)

Инструкция пользователя

Перед началом работы выясните варианты расчета и для каждого из них – требуемые параметры и рассчитайте их.

Важно! Соблюдайте размерности исходных величин и параметров!.

При запуске программы появляется меню – список вариантов расчета.



Выбрать программу расчета и кликом на кнопку «Начнем, пожалуй...» перейти в окно варианта для ввода исходных данных, расчету и выводу результатов расчета.

В левой части окна варианта – «Исходные данные» – надо ввести указанные программой и заранее вычисленные параметры, а также параметры кинетического уравнения.

О параметрах[кинетического уравнения: T^* , K^* , E_1 , E_2 , E_3 , T_{12} , T_{23} , – см. раздел “Кинетика окисления диоксида серы” и рис. 1.

В выпадающем списке “Катализатор” можно выбрать:

- промышленный катализатор СВД или ИК-4 с заданными кинетическими параметрами;
- катализатор “Классический”, для которого энергия активации есть величина постоянная во всем температурном интервале ($E_1 = E_2 = E_3$);
- катализатор “Новый” и ввести все параметры кинетического уравнения.

Расчет выполняется кликом на кнопку «Пуск!». В правой части окна будет выведена таблица результата расчета.

Кнопка «График» – вывод результата расчета на график. Будет запрос: «Обновить график?». Ответ «Да» – в окне графика будет выведен результат расчета.

Можно выводить в одно окно графика результаты расчетов, полученных по разным программам или по одной программе при разных исходных данных (если, конечно, координаты графиков совпадают). Например, результаты расчета $x_{\text{равн}}$, $T_{\text{опт}}$ и оптимального режима реактора можно представить на одном графике в координатах « $T - x$ » как на рис. 5. Для этого после очередного расчета при запросе «**Обновить график?**» ответить «**Нет**». Результаты последнего расчета будут наложены на предыдущий график.

Полученные в одном экране графики результатов разных расчетов служат для наглядного представления и экспресс-анализа результатов при проведении серии расчетов. Для отчета по работе таблицы надо переписать, и результаты использовать для их дальнейшей количественной обработки и построения графиков в отчете.

Кнопка «**В начало**» в окне варианта расчета – возврат из этого окна в окно меню программы.

Кнопка «**SOS!**» – вызов описания программы и инструкции пользователя.

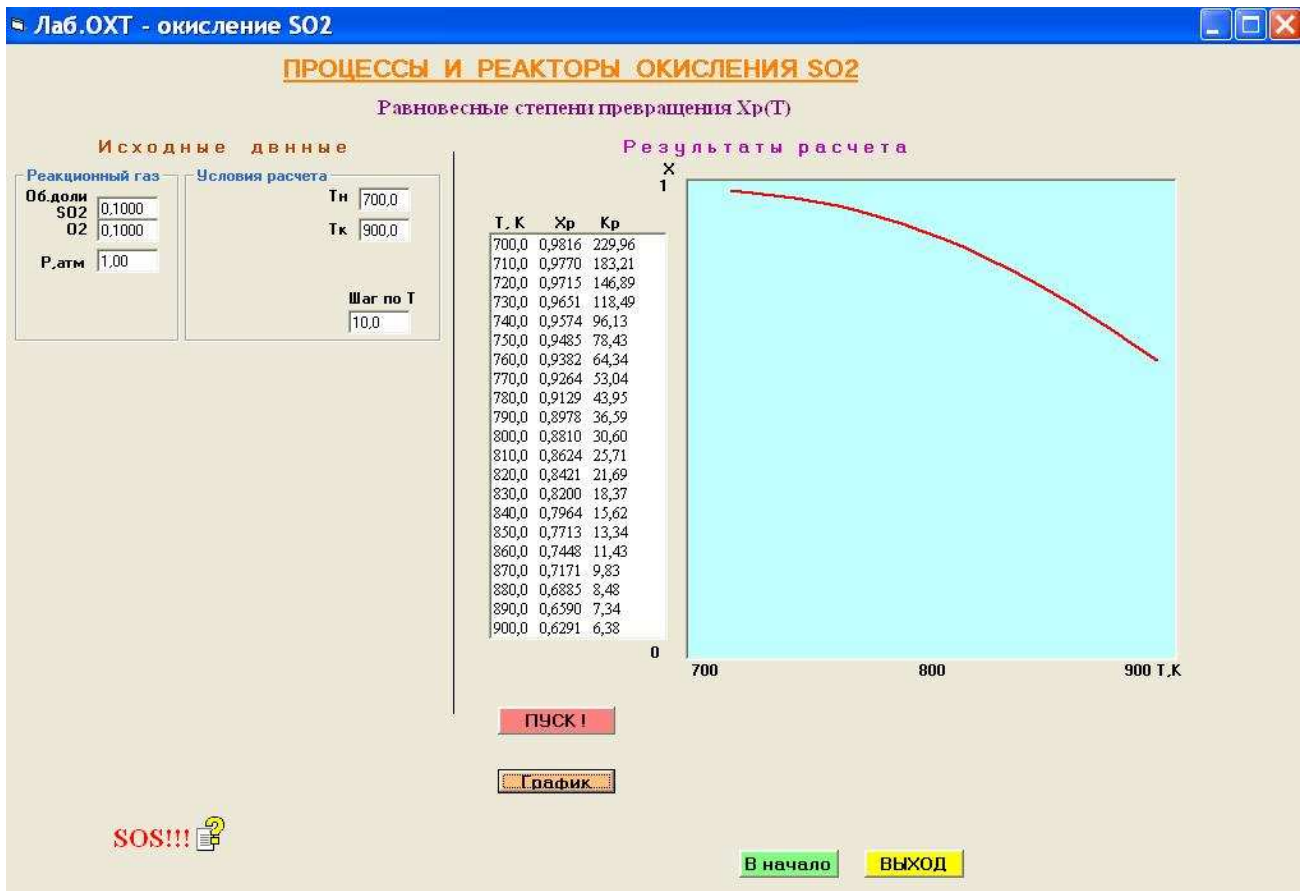
Кнопка «**Выход**» – завершение работы с программой.

Предусмотрена защита от ввода неправильных данных или несанкционированных действий. В этих случаях появляется соответствующее предупреждение.

Программы комплекса

1. Равновесные степени превращения $x_p(T)$

Программа рассчитывает равновесные степени превращения в заданном интервале температур.



Исходные данные:

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

P – давление, атм;

T_н, T_к – интервал температур, в котором рассчитываются x_p ;

Шаг по T – шаг по температуре.

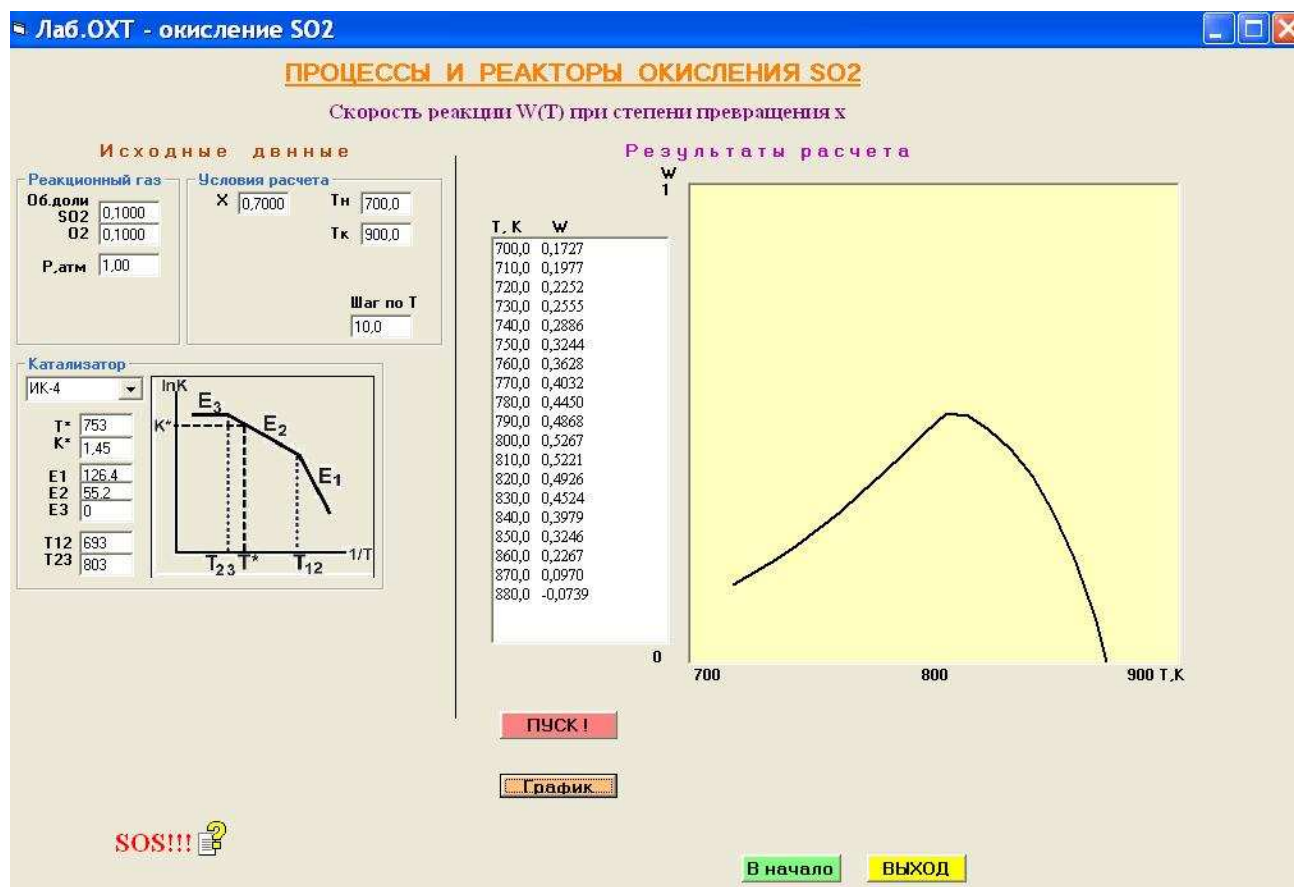
Расчет константы равновесия при задаваемой температуре предусмотрен программой.

Результаты расчета (кнопка «ПУСК !»).

В таблице выводятся значения T , x_p , K_p через каждый шаг по T в заданном интервале температур и на график в координатах « $T - x$ » по кнопке «График»..

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

Программа рассчитывает скорости реакции при задаваемой степени превращения в заданном интервале температур.



Исходные данные:

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

P – давление, атм;

x – степень превращения реакционной смеси;

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

Шаг по T – шаг по температуре.

Параметры кинетического уравнения (см. “Инструкция пользователя”)

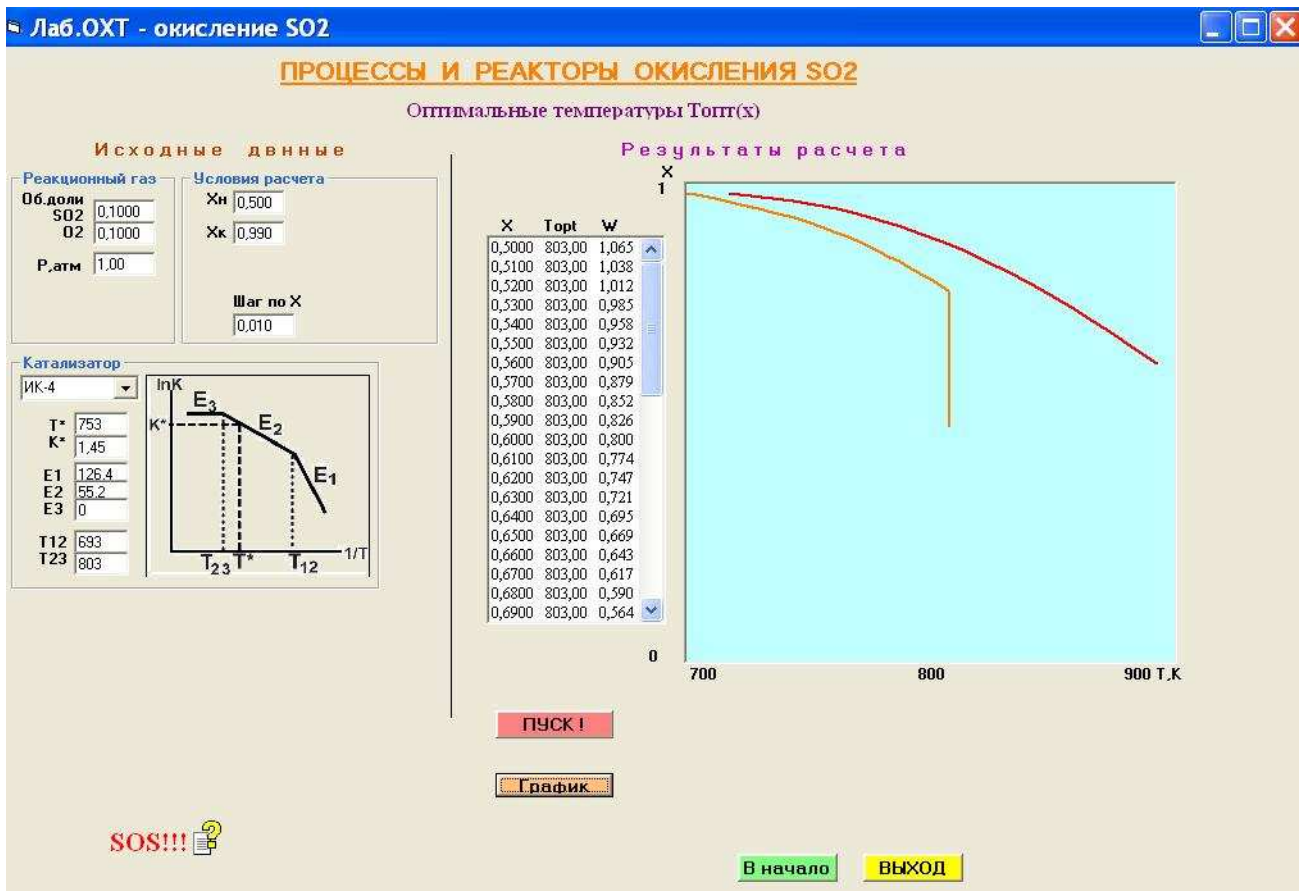
Результаты расчета.

В таблице выводятся значения T и W через шаг по T в заданном интервале температур и на график в координатах « $T - W$ » по кнопке «График».

Примечание. Если при какой-то температуре скорость реакции становится отрицательной (заданное x превышает $x_{\text{равн}}$), расчет прерывается с указанием причины.

3. Оптимальные температуры $T_{\text{опт}}(x)$

В задаваемом интервале степеней превращения x рассчитываются оптимальные температуры $T_{\text{опт}}$, т.е. температуры, при которой скорость реакции будет максимальна для каждой степени превращения.



Исходные данные:

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

P – давление, атм;

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

Δx – шаг по степени превращения.

Параметры кинетического уравнения (см. “Инструкция пользователя”)

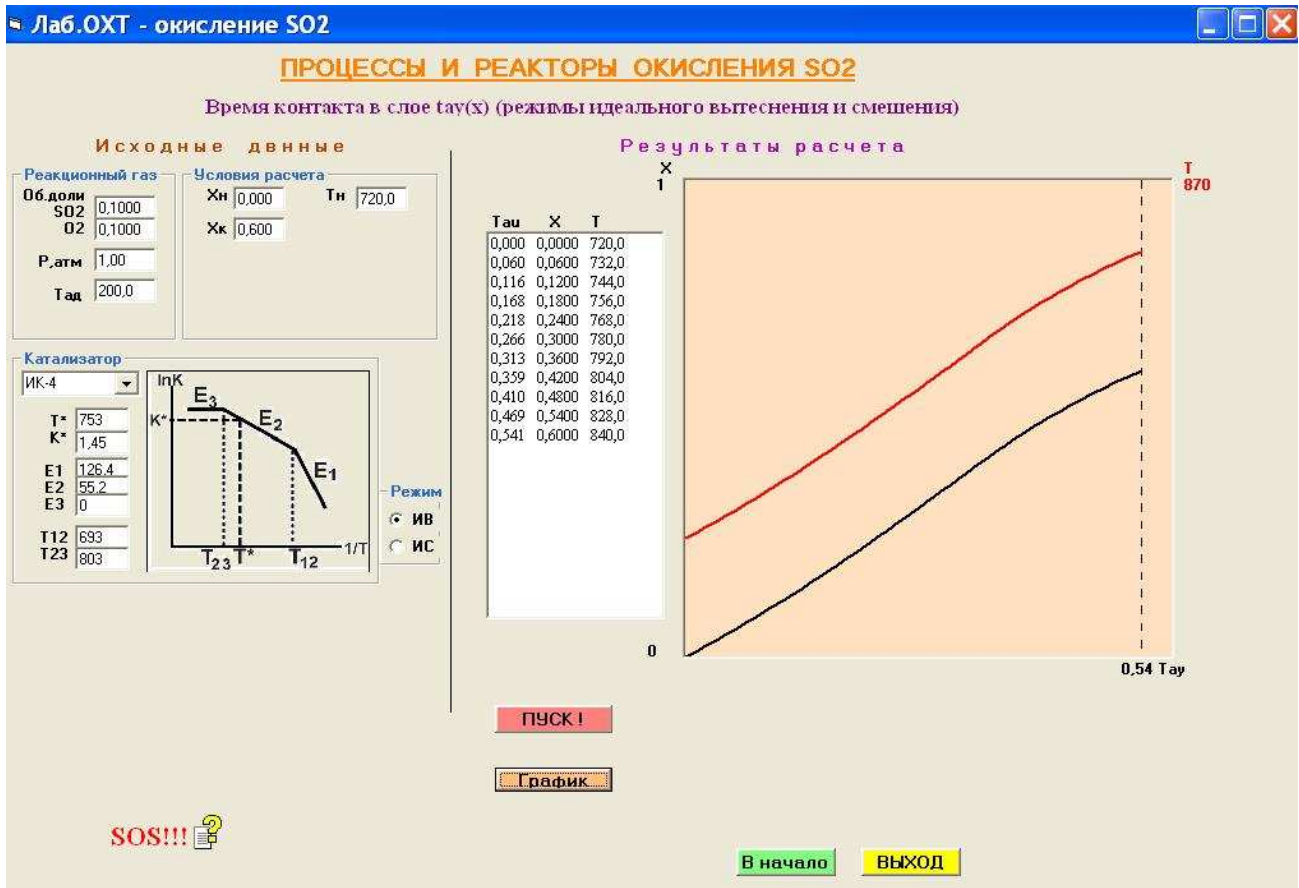
Результаты расчета.

Выводятся значения степеней превращения x , оптимальных температур $T_{\text{опт}}$ и скоростей реакции $W(T_{\text{опт}})$ в виде таблицы и на график в координатах «T – x» по кнопке «График».

На приведенном выше изображении экрана расчета $T_{\text{опт}}$ график оптимальных температур выведен на график результата предыдущего расчета $x_p(T)$.

4. Время контакта в слое $\tau(x)$ (режим идеального вытеснения или смешения)

Рассчитывается время контакта τ для заданного превращения в слое катализатора в адиабатическом режиме (задается соответствующее значение $\Delta T_{\text{ад}}$) или в изотермическом режиме, задавая $\Delta T_{\text{ад}} = 0$.



Исходные данные:

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

P – давление, атм;

x_н, T_н – степень превращения и температура на входе в слой;

x_к – степень превращения на выходе из слоя;

ΔT_{ад} – величина адиабатического разогрева.

Режим процесса – идеальное вытеснение (ИВ) или идеальное смешение (ИС);

Параметры кинетического уравнения (см. “Инструкция пользователя”)

Результаты расчета.

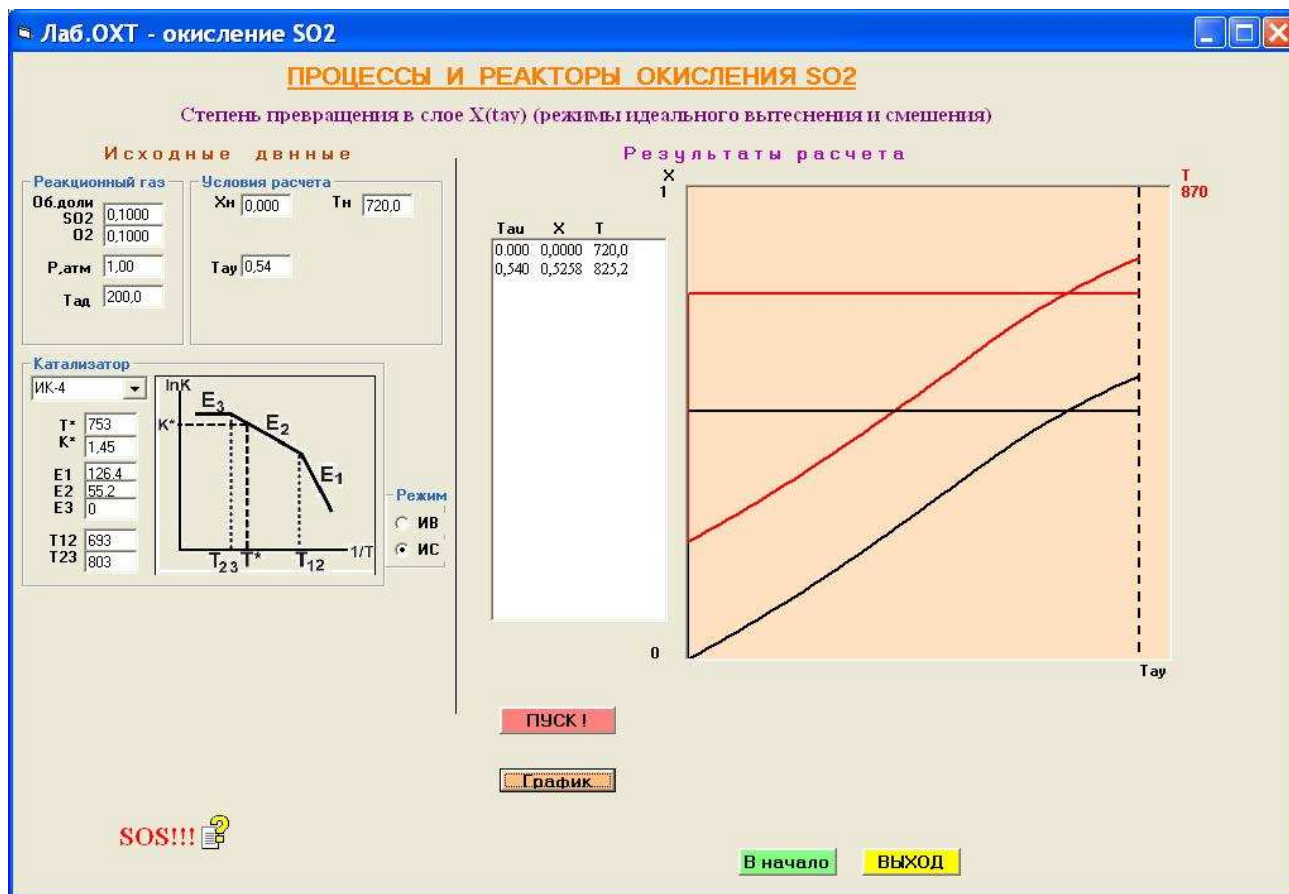
Выводятся промежуточные и конечные значения τ , x и T (для слоя идеального смешения – конечные значения) в виде таблицы и на график в координатах « $\tau - x, T$ » по кнопке «График».

На приведенном выше изображении экрана расчета $T_{\text{опт}}$ график оптимальных температур выведен на график результата предыдущего расчета $x_p(T)$.

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

5. Степень превращения в слое $x(\tau)$ (режим идеального вытеснения или смешения)

Рассчитывается степень превращения x в слое катализатора при задаваемом времени контакта τ в адиабатическом режиме (задается соответствующее значение $\Delta T_{\text{ад}}$) или в изотермическом режиме, задавая $\Delta T_{\text{ад}} = 0$.



Исходные данные:

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

P – давление, атм;

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

τ – время контакта в слое;

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

Режим процесса – идеальное вытеснение (ИВ) или идеальное смешение (ИС);

Параметры кинетического уравнения (см. “Инструкция пользователя”)

Результаты расчета.

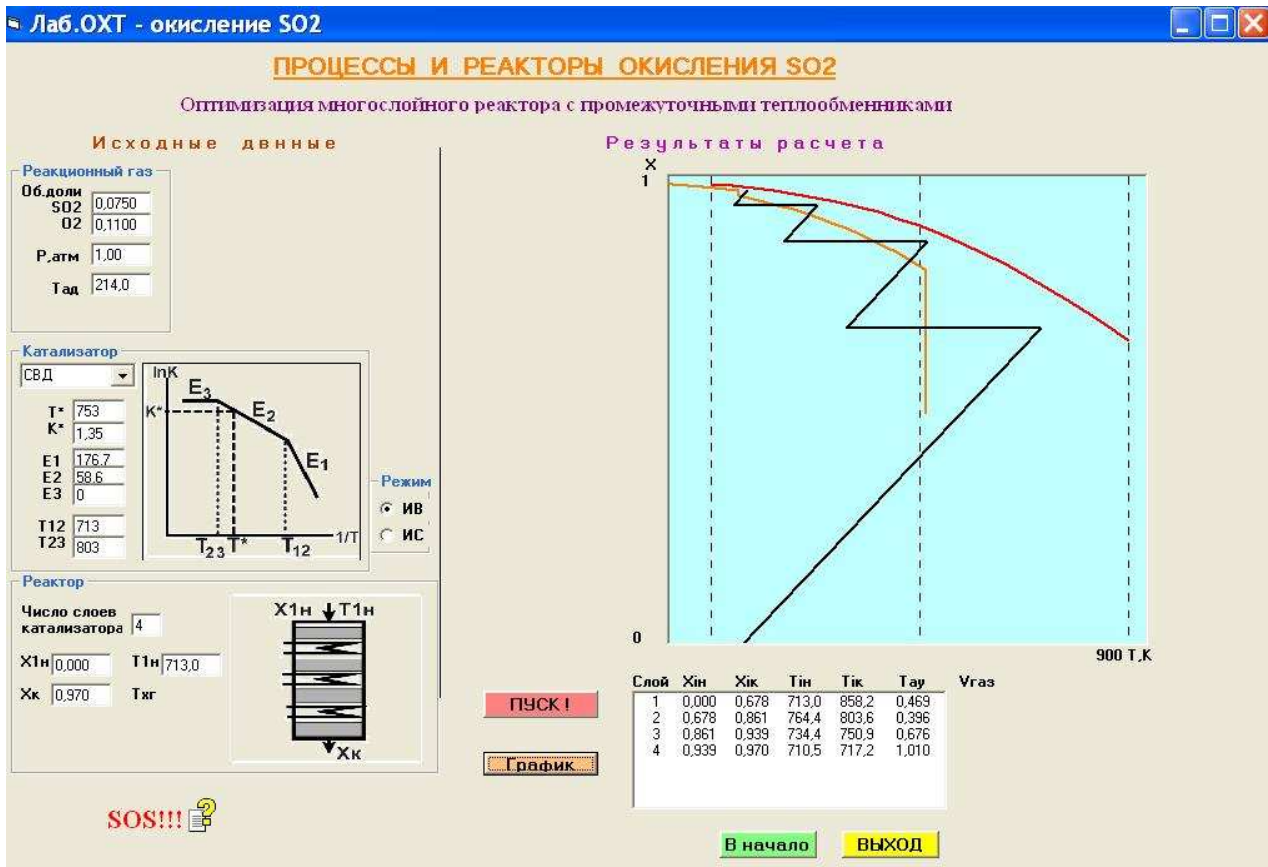
Выводятся промежуточные и конечные значения τ , x и T (для слоя идеального смешения – конечные значения) в виде таблицы и на график в координатах « $\tau - x, T$ » по кнопке «График».

На приведенном выше изображении экрана расчет $x(\tau)$ в режиме ИС выведен на график предыдущего расчета $\tau(x)$ в режиме ИВ.

Примечание. Если задано большое τ , т.е. в начале слоя возможен большой градиент по x или T , то расчет прерывается.

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

Рассчитывается оптимальный режим, обеспечивающий минимальное время контакта в многослойном реакторе окисления SO_2 с адиабатическими слоями катализатора и промежуточными теплообменниками (рис. 4а).



Исходные данные.

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

P – давление, атм;

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

Режим процесса – идеальное вытеснение (ИВ) или идеальное смешение (ИС);

Параметры кинетического уравнения (см. “Инструкция пользователя”)

n – число слоев катализатора.

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

x_k – степень превращения после реактора;

Результаты расчета:

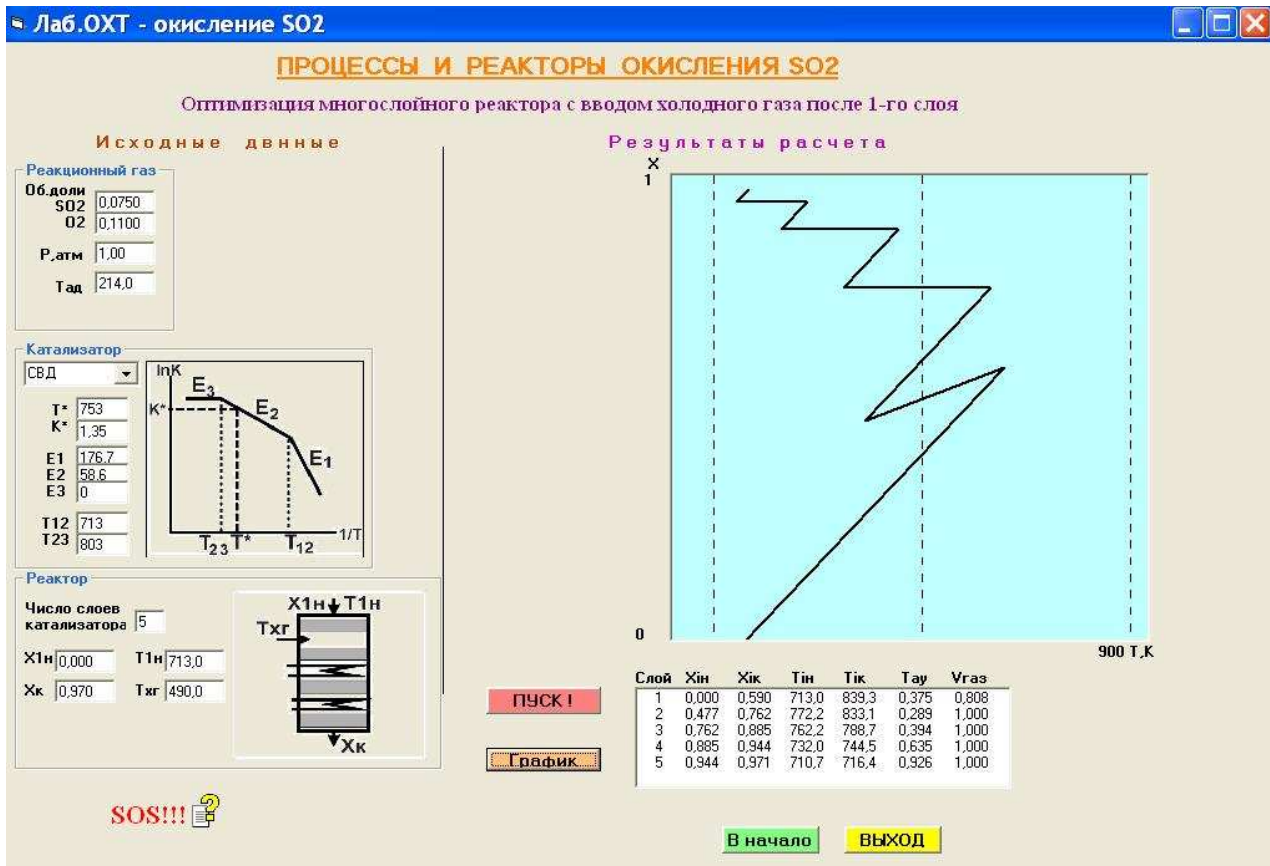
Выводятся оптимальные координаты режима $x_{1н}$, $T_{1н}$, $x_{1к}$, $T_{1к}$ (для режима ИС – только температура в слоях T_i) и время контакта τ_i в слоях в виде таблицы и на график в координатах « $T - x$ » по кнопке «График».

На приведенном выше изображении экрана режим процесса в реакторе выведен на график результата предыдущих расчетов $x_p(T)$ и $T_{\text{опт}}(x)$.

Примечание. Вследствие кусочно-непрерывной зависимости константы скорости k от температуры T при некоторых условиях (n и x_k) использованный алгоритм расчета не позволяет найти решение. В этом случае надо прервать выполнение программы.

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

Рассчитывается оптимальный режим в многослойном реакторе окисления SO_2 с адиабатическими слоями катализатора, вводом холодного газа после 1-го слоя и промежуточными теплообменниками после остальных (рис. 4б).



Исходные данные:

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

P – давление, атм;

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

Параметры кинетического уравнения (см. “Инструкция пользователя”)

n – число слоев катализатора.

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

x_k – степень превращения после реактора;

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

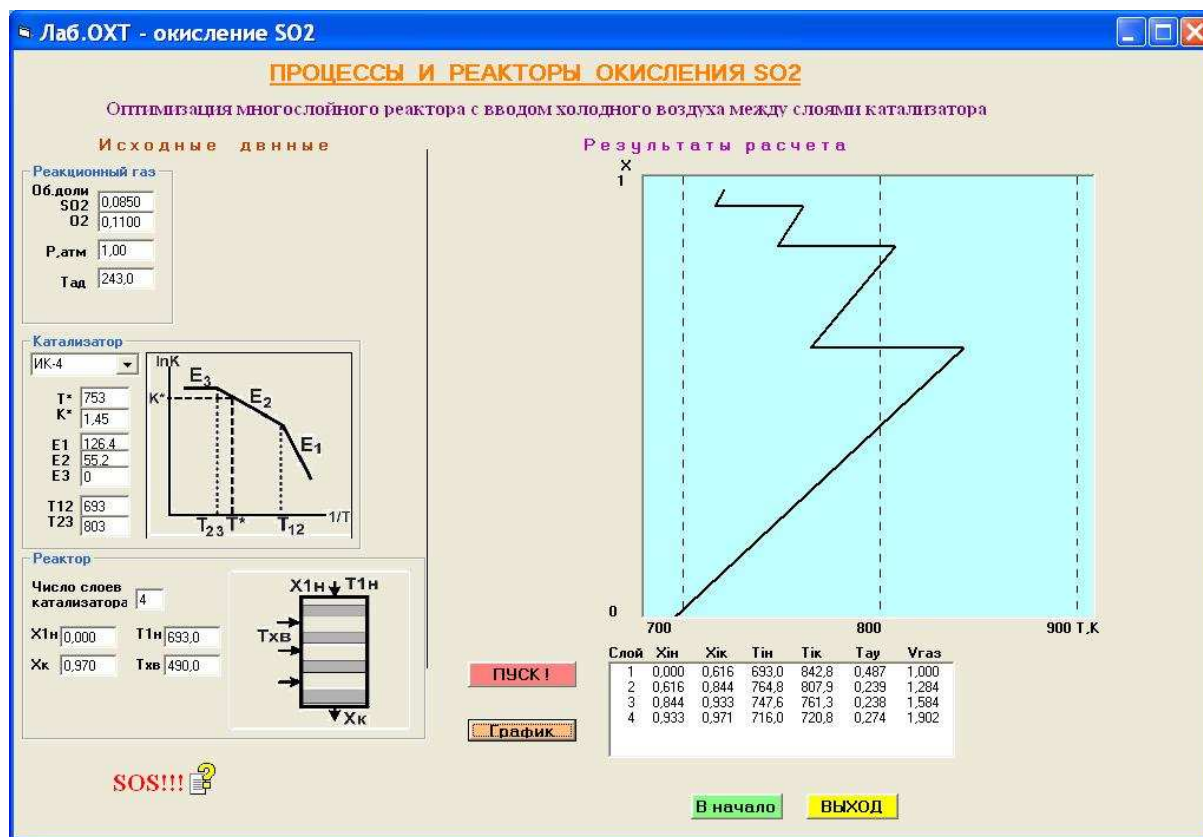
Результаты расчета:

Выводятся оптимальные координаты режима $x_{ин}, T_{ин}, x_{ик}, T_{ик}$, время контакта τ_i в слоях и объемы газа V_i в слоях (β в первом и $V_i = 1$ в остальных) в виде таблицы и на график в координатах « $T - x$ » по кнопке «График».

Примечание. Вследствие кусочно-непрерывной зависимости константы скорости k от температуры T при некоторых условиях (n и x_k) использованный алгоритм расчета не позволяет найти решение. В этом случае надо прервать выполнение программы.

8. Оптимизация многослойного реактора с промежуточным вводом холодного воздуха

Рассчитывается оптимальный режим в многослойном реакторе окисления SO_2 с адиабатическими слоями катализатора и охлаждением реакционной смеси путем ввода холодного воздуха между ними (рис. 46).



Исходные данные.

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

P — давление, атм;

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

Режим процесса — идеальное вытеснение (ИВ) или идеальное смешение (ИС);

Параметры кинетического уравнения (см. “Инструкция пользователя”)

n — число слоев катализатора.

x_{1n}, T_{1n} — степень превращения и температура на входе первого слоя;

x_k — степень превращения после реактора;

$T_{\text{х.в.}}$ — температура холодного воздуха.

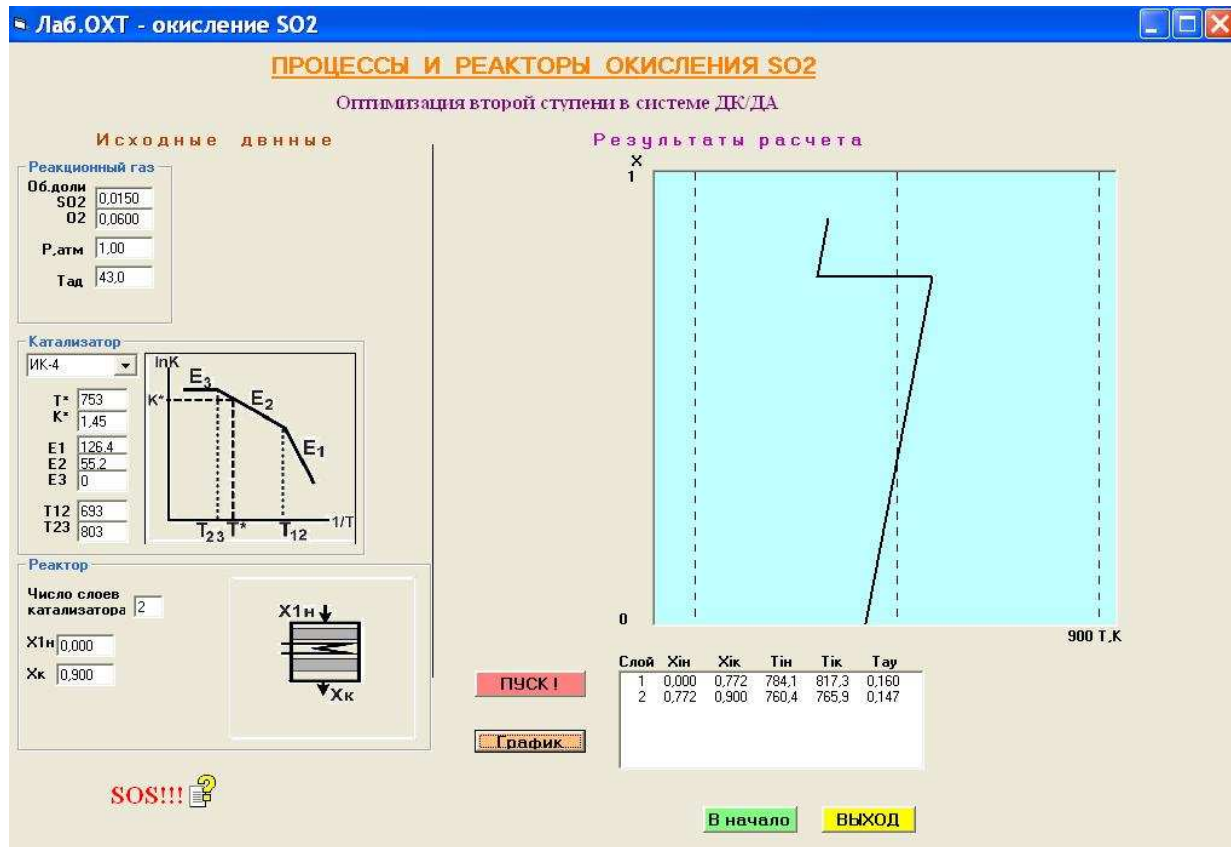
Результаты расчета:

Выводятся оптимальные координаты режима $x_{\text{ин}}, T_{\text{ин}}, x_{\text{ик}}, T_{\text{ик}}$, объемы катализатора v_{ki} и объемы газа V_i в слоях ($V_1 = 1$) в виде таблицы и на график в координатах « $T - x$ » по кнопке «График».

Примечание. Вследствие кусочно-непрерывной зависимости константы скорости k от температуры T при некоторых условиях (n и x_k) использованный алгоритм расчета не позволяет найти решение. В этом случае надо прервать выполнение программы.

9. Оптимизация реактора второй стадии в системе «двойное контактирование – двойная абсорбция» (ДК/ДА)

Рассчитывается оптимальный режим в многослойном реакторе окисления SO_2 с адиабатическими слоями катализатора и промежуточными теплообменниками. Возможен расчет однослойного адиабатического реактора.



Исходные данные:

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

P – давление, атм;

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

Параметры кинетического уравнения (см. “Инструкция пользователя”)

n – число слоев катализатора.

$x_{1н}$ – степень превращения на входе первого слоя;

x_k – степень превращения после реактора;

Результаты расчета:

Выводятся оптимальные координаты режима $x_{ин}$, $T_{ин}$, $x_{ик}$, $T_{ик}$ и время контакта τ_i в слоях в виде таблицы и на график в координатах « $T - x$ » по кнопке «График».

Пример выполнения лабораторной работы

Задание.

Рассчитать контактный аппарат окисления SO_2 в SO_3 для производства серной кислоты при атмосферном давлении для условий:

Производительность, тыс т 100% H_2SO_4 в год	60
Число слоев катализатора	3
Катализатор	ИК-4
Температура на входе, $^{\circ}\text{C}$	420
Серусодержащее сырье	сжигание серы в воздухе
Начальное содержание SO_2 , %	8
Степень превращения SO_2 , %	98
Процесс проводится при давлении близком к атмосферному.	

Определить расходы сырья (серы и воздуха), необходимое количество катализатора и его оптимальное распределение по слоям.

В координатах « $T - x$ » на одном графике представить равновесные степени превращения, оптимальные температуры и профиль температуры по слоям катализатора в заданном реакторе.

Попробуйте сделать выводы из полученных результатов

Выполнение задания.

Для данного задания надо провести расчеты: оптимального режима реактора, равновесных степеней превращения и оптимальных температур. Требуемые исходные данные и их размерности приведены в описании программы.

1) Подготовка исходных данных.

Определяем параметры перерабатываемого газа, полученного смешением SO_2 с воздухом.

Концентрация SO_2 $a = 8\%$ (задано) = 0,08 об. доли (пересчитано в размерность, используемой в программе).

Концентрацию O_2 получим из стехиометрического уравнения сжигания серы $\text{S} + \text{O}_2 = \text{SO}_2$. Из него следует, что кислород воздуха, затраченный на сжигание серы замещается диоксидом серы. Концентрация оставшегося O_2 $b = 0,21 - a = 0,13$ об доли (0,21 – содержание кислорода в воздухе).

Величина адиабатического разогрева $\Delta T_{\text{ад}} = Q_p a / c_p$. В приложении приведены физико-химические свойства: $Q_p = 94,4$ кДж/моль, $c_p = 0,252$ кал/(г·град), плотность газа $\rho = 1,4$ г/л, – и пересчетные коэффициенты для расчета $\Delta T_{\text{ад}}$ в нужной размерности [град]: 1 кал = 4,187 Дж, 1 моль = 22,4 л газа, 1 кДж = 10^3 Дж. Рассчитываем:

$$\Delta T_{\text{ад}} = \frac{94,1 \cdot 10^3 \cdot 0,08}{0,25 \cdot 1,4 \cdot 4,18 \cdot 22,4} = 230 \text{ град}$$

$$\Delta T_{\text{ад}} = \left[\frac{\left[\frac{\text{кДж}}{\text{моль SO}_2} \right] \cdot \left[\frac{\text{Дж}}{\text{кДж}} \right] \cdot \left[\frac{\text{л SO}_2}{\text{л газа}} \right]}{\left[\frac{\text{кал}}{\text{г газа} \cdot \text{град}} \right] \cdot \left[\frac{\text{г газа}}{\text{л газа}} \right] \cdot \left[\frac{\text{Дж}}{\text{кал}} \right] \cdot \left[\frac{\text{л SO}_2}{\text{моль SO}_2} \right]} \right] = [\text{град}]$$

Проверить размерность рассчитываемой величины $\Delta T_{ад}$ можно, если привести размерности соответствующих физико-химических свойств и пересчетных коэффициентов, использованных при расчете $\Delta T_{ад}$, как показано в выражении. под расчетной формулой.

2) Расчет процесса в реакторе.

Для расчета оптимального реактора окисления SO_2 в окне меню выбираем программу «Реактор с промежуточными теплообменниками». (слои катализатора идеального смешения и вытеснения)". Подготавливаем исходные данные для расчета:

$SO_2 = 0,08$
 $O_2 = 0,13$
 $P = 1$ атм
 $\Delta T_{ад} = 230$ град
Катализатор – ИК-4
Режим процесса в слоях – ИВ (идеальное вытеснение)
 $n = 3$
 $x_{1н} = 0$
 $T_{1н} = 693$ К
 $x_k = 0,98$

После ввода этих данных выполняем расчет (кнопка «Пуск!») и в таблице получим результаты):

Слой	x_n	x_k	T_n , К	T_k , К	τ , с
1	0,000	0,735	693	862	0,524
2	0,735	0,931	724	769	0,781
3	0,931	0,980	692	703	1,473

Переписываем результаты расчета.

Результаты расчета выводим на график " $T - x$ " – кнопка «График». Режим процесса в реакторе будет представлен ломанной линией.

3) Расчет равновесных степеней превращения.

Возвращаемся в окно меню программы – кнопка «В начало». Выбираем программу «Равновесие». Кнопкой «Начнем, пожалуй...» переходим в окно варианта. Вводим исходные данные:

$SO_2 = 0,08$
 $O_2 = 0,13$
 $P = 1$ атм
 $T_n = 680$ К
 $T_k = 880$ К
 $\Delta T = 20$ град

После ввода этих данных выполняем расчет (кнопка «Пуск!») и получим таблицу « $T - x_p$ », которую переписываем.

Просмотрим результат на графике – кнопка «График». При запросе «Обновить график?» ответить «Нет». На график режима реактора добавится кривая равновесных степеней превращения.

4) Расчет оптимальных температур.

Возвращаемся в окно меню программы – кнопка «В начало». Выбираем программу «Оптимальные температуры». Кнопкой «Начнем, пожалуй...» переходим в окно варианта.

Вводим исходные данные:

$$\text{SO}_2 = 0,08$$

$$\text{O}_2 = 0,13$$

$$P = 1 \text{ атм}$$

Катализатор – ИК-4

$$x_n = 0,5$$

$$x_k = 0,99$$

$$\Delta x = 0,02$$

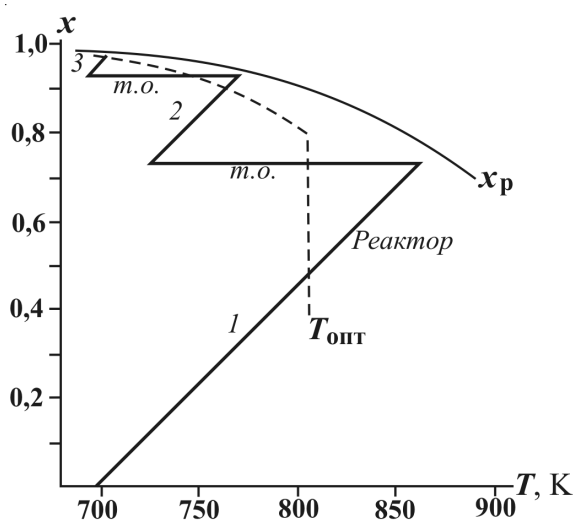
После ввода этих данных выполняем расчет (кнопка «Пуск!») и получим таблицу « $x - T_{\text{опт}}$ », которую переписываем.

Просмотрим результат на графике – кнопка «График». При запросе «Обновить график?» ответить «Нет». На график режима реактора и равновесных степеней превращения добавится линия оптимальных температур.

Выходим из программы – кнопка «Выход». Расчеты на компьютере закончены.

5) Обработка результатов расчета.

Записанные результаты расчета представляем на графике " $T - x$ ":



Графики $x-T$:

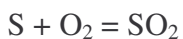
Реактор – режим реактора окисления SO_2 (;1, 2, 3 – слои катализатора; *т.о.* – теплообменники);

x_p – равновесные степени превращения;

$T_{\text{опт}}$ – оптимальные температуры.

Рассчитываем расход исходных компонентов.

Следующие реакции превращают S в H_2SO_4 :



т.е. из 1 моля S образуется 1 моль H_2SO_4 .

Расход серы:

$$G_S = \frac{60000 \cdot 32}{8000 \cdot 98 \cdot 0,98} = 2,5 \text{ т/ч}$$

Здесь 60000 [т/г] – заданная производительность по серной кислоте;

8000 – число дней работы производства в течение года (исключается время на ремонт и профилактику);

32 и 98 – соответственно, молекулярные массы S и H_2SO_4 ;

0,98 – степень окисления SO_2 в SO_3 (степень использования сырья).

Расход воздуха:

$$V_{\text{возд}} = \frac{2500 \cdot 22,4}{32 \cdot (1 - 0,08)} = 19000 \text{ нм}^3/\text{ч}$$

Здесь 2500 [кг/ч] – расход S;

22,4 [нм³/моль] – мольный объем;

32 – молекулярная масса серы;

0,08 [об. доля] – содержание SO₂ в исходной реакционной смеси (на 1 моль сжигаемой серы расходуется 1 моль кислорода воздуха).

Рассчитываем количество катализатора.

Объему реакционной смеси V_0 равен объему воздуха $V_{\text{возд}}$, т.е.

$$V_0 = 19000/3600 = 5,28 \text{ нм}^3/\text{с} =$$

Объем слоя катализатора v_k находим из определения условного времени реакции $\tau = v_k/V_0$,

откуда $v_k = \tau \cdot V_0$. Используя полученное значение V_0 и рассчитанные τ_i по слоям, находим:

$$v_{k1} = 5,28 \cdot 0,524 = 2,77 \text{ м}^3$$

$$v_{k2} = 5,28 \cdot 0,781 = 4,12 \text{ м}^3$$

$$v_{k3} = 5,28 \cdot 1,473 = 7,78 \text{ м}^3$$

Общее количество катализатора $v_k = 2,77 + 4,12 + 7,78 = 14,67 \text{ м}^3$.

5) *Выводы.*

Получено: x_p уменьшается с увеличением температуры, $T_{\text{опт}}$ уменьшается с увеличением степени превращения x . Такие зависимости характерны для обратимой экзотермической реакции, какой является окисление SO₂.

Температура в реакторе уменьшается от слоя к слою катализатора по мере прохождения реакционной смеси, что отвечает полученной зависимости $T_{\text{опт}}(x)$. Соответственно, увеличивается количество катализатора в слоях.

Приложение

Физико-химические данные окисления SO₂

тепловой эффект реакции $Q_p = 94,1 \text{ кДж/моль}$

теплоемкость реакционной смеси $c_p = 0,25 \text{ кал/(г·град)}$

плотность реакционной смеси $\rho = 1,4 \text{ г/л}$ при нормальных условиях

Некоторые постоянные и величины пересчета:

$$T \text{ К} = T^\circ \text{C} + 273$$

$$1 \text{ кал} = 4,18 \text{ Дж}$$

$$1 \text{ моль газа} = 22,4 \text{ л газа при нормальных условиях}$$

$$1 \text{ год (производства)} = 8000 \text{ ч}$$

содержание O₂ в воздухе – 21 об. %

Десятичная приставка: кило – 10³

ОКИСЛЕНИЕ ДИОКСИДА СЕРЫ (процессы и реакторы)

Задания лабораторных работ

I. Физико-химические закономерности окисления диоксида серы

Задание № I-1

Рассчитайте и постройте зависимость от температуры равновесной степени окисления $x_{\text{равн}}$ диоксида серы в интервале температур 400–600⁰С при давлении 1 ат.

1) Исходная смесь содержит 8 об.% SO₂ и получена

- при сжигании серы в воздухе;
- при обжиге колчедана в воздухе;
- смешением SO₂ с воздухом.

2) Исходная смесь содержит SO₂ [об.%] – 7; 8; 9; 10 и получена при сжигании серы в воздухе:

Объясните влияние на $x_{\text{равн}}$ исходного сырья и содержания SO₂ в исходном газе.

Задание № I-2

Рассчитайте и постройте зависимость от температуры равновесной степени окисления диоксида серы. Давление: 1 ат; 10 ат. Интервал температур 400–600⁰С. Исходная смесь содержит 10 % SO₂ и получена

- а) при сжигании серы в воздухе;
- б) при обжиге колчедана в воздухе.

Полагая, что на выходе из реактора температура прореагировавшей смеси 420⁰С и достигается равновесие, определите как и на сколько изменится остаточное содержание SO₂ при увеличении давления процесса с 1 ат до 10 ат. Объясните полученный результат.

Рассчитайте для обоих случаев суточное количество серной кислоты, образующейся из выбрасываемого SO₂ в атмосферу, при мощности производства 360 т. тонн в год.

Задание № I-3

Рассчитайте и постройте зависимость от температуры скорости r окисления диоксида серы при давлении 1 ат и степенях превращения диоксида серы x [%]: 50; 60; 70; 80; 90; 95; 97. Интервал температур 660 – 890 К. Варианты условий процесса:

	Варианты	<i>1</i>	<i>2</i>
Получение исходного газа	<i>A</i>	Сжигание серы в воздухе	Обжиг колчедана в воздухе
Концентрация SO ₂ , об. %	<i>B</i>	8	10
Катализатор	<i>B</i>	ИК–4	СВД

Объясните полученные зависимости.

Рассчитайте и постройте в координатах « T – x » зависимость $x_{\text{равн}}(T)$ и линию оптимальных температур. Нанесите значения температур максимальных значений скорости реакции, полученных в первой части задания.

Задание № I-4

В лабораторной установке проведено измерение активности образца катализатора ИК–4 при температуре 480⁰С. В установке реализован режим ИВ. Загружено 10 мл катализатора. Реакционная смесь получена смешением SO₂ с воздухом и содержит 8 об.% SO₂. Объемная скорость реакционной смеси 600 мл/мин. Получена степень превращения $x = 83$ %.

Рассчитайте активность катализатора – константу скорости реакции.

На другой установке реализован режим ИС. Какова будет степень окисления SO₂ на том же образце катализатора при таких же условиях измерения, как в установке ИВ? Как надо изменить объемную скорость реакционной смеси в установке ИС, чтобы степень превращения была 83 %?

II. Окисления диоксида серы в слое катализатора

Задание № II-1

В лабораторной установке проведено измерение степени превращения на катализаторе а) СВД б) ИК-4. В установке реализован изотермический режим идеального вытеснения. Реакционная смесь содержит 7 об.% SO_2 и 11,5 об.% O_2 . Время контакта τ составило 0,5 с.

Как изменяется степень превращения x_k от температуры процесса (интервал температур 720–870 К)?

Для заданного состава реакционной смеси рассчитайте и постройте в координатах « $T-x$ » зависимость $x_{\text{равн}}(T)$ и линию оптимальных температур. Нанесите полученные значения x_k и отметьте, при какой температуре достигнуто максимальное превращение.

Задание № II-2

Окисление диоксида серы проводится в неподвижном слое катализатора в адиабатическом режиме. Температура на входе в слой: а) 440⁰С; б) 420⁰С. Температура в слое не должна превышать 600⁰С.

Определите максимальную концентрацию SO_2 в исходном газе, полученном 1) обжигом железного колчедана; 2) сжиганием серы.

Задание № II-3

Окисление SO_2 проводится в неподвижном слое катализатора ИК-4 в адиабатическом режиме. Исходное сырье получено сжиганием серы в воздухе. Концентрация SO_2 в исходной смеси 7; 8; 9; 10 об.%. Температура реакционной смеси на входе в реактор T_n : 410, 420, 430, 440⁰С.

Установите, как влияет на выходные показатели (температуру и степень превращения) процесса а) начальная температура, б) концентрация SO_2 . Полученные результаты изобразить на графике в координатах « $T-x$ ».

Какова должна быть T_n для каждой концентрации SO_2 , чтобы температура на выходе из слоя не превышала 600⁰С?

III. Реактор окисления диоксида серы

Задание № III-1

Окисление SO_2 в SO_3 проводится в многослойном реакторе с адиабатическими слоями катализатора. Тепло между слоями снимается **а)** в промежуточных теплообменниках, **б)** вводом холодного газа после 1-го слоя и теплообменниками после остальных (температура холодного газа $T_{\text{х.г.}} = 220^\circ\text{C}$).

Варианты условий проведения процесса:

	Варианты	1	2	3
Производительность, тонн 100% H_2SO_4 /сутки	А	100	300	540
Число слоев катализатора	Б	3	4	5
Катализатор	В	БАВ	СВД	ИК-4
Температура на входе, $^\circ\text{C}$	Г	440	420	–
Серусодержащее сырье	Д	Колчедан	Сера	–
Начальное содержание	Е	7	7,5	8
Степень превращения SO_2 , %	Ж	97	97,5	98

В координатах « $T - x$ » постройте на одном графике равновесные степени превращения, оптимальные температуры и профиль температуры по слоям катализатора в указанных реакторах. Определите в реакторах необходимое количество катализатора и его оптимальное распределение по слоям. Определите часовой расход сырья и воздуха.

Сопоставьте реакторы по количеству катализатора в них и объясните полученный результат.

Задание № III-2

Сравнить эффективность работы реакторов двух или трех схем из следующих вариантов:

	Варианты	1	2	3
Серусодержащее сырье	А	Колчедан	Сера	Сероводород
Начальное содержание SO_2 , об. %	Б	7	8	9
Катализатор	В	СВД	ИК-4	–
Температура на входе, $^\circ\text{C}$	Г	440	420	–
Число слоев катализатора	Д	3	4	5
Степень превращения SO_2 , %	Е	97	98	98,5
Организация теплообмена	Ж	Промежуточные теплообменники	ввод хол. реакц. смеси после 1-го слоя ($T_{\text{х.г.}} = 220^\circ\text{C}$)	ввод хол. воздуха между слоями ($T_{\text{х.в.}} = 50^\circ\text{C}$)

Режим потока в слое катализатора – идеальное вытеснение;

Интервал температур – $400^\circ - 600^\circ\text{C}$

Для сравнения использовать:

- а) число слоев катализатора;
- б) вид сырья;
- в) начальная концентрация SO_2 ;
- г) катализатор;
- г) организация теплообмена;

Объяснить полученные данные с точки зрения физико-химических представлений о процессе.

Задание № III-3

Рассчитать контактные аппараты окисления SO_2 в SO_3 для производства серной кислоты в системе «двойное контактирование – двойная абсорбция» (ДК/ДА). Исходные данные:

- производительность 360 тонн 100% H_2SO_4 в сутки;
- исходный газ получен сжиганием серы;
- начальное содержание SO_2 (об.%) – 1) 9; 2) 10;
- температура на входе в первый слой катализатора реактора I первой ступени контактирования 420°C ;
- степень превращения SO_2 x_k в системе (%) – А) 99,7; Б) 99,8;
- катализатор ИК-4;
- реакторы с промежуточными теплообменниками;
- количество слоев катализатора в ступенях контактирования: А) 3+2; Б) 3+1; В) 2+2.

Определить (подобрать) степень превращения SO_2 после первой ступени контактирования x_1 , при которой общее количество катализатора в реакторах системы будет минимальным. Значение x_1 подобрать с точностью 0,5%.

Рассчитать объемы слоев катализатора для реактора заданной производительности.

В координатах « $T - x$ » для каждого реактора построить на одном графике равновесные степени превращения, оптимальные температуры и профиль температуры по слоям катализатора.

Примечания:

- 1) После первой ступени контактирования и первой адсорбции (выделения SO_3) меняется состав и объем газа, поступающего во вторую ступень контактирования. Их следует определить, исходя из заданной величины общей степени превращения x_k и степени превращения x_1 после первого реактора.
- 2) Также для расчета второго реактора требуется определить степень окисления x_{II} оставшегося SO_2 после первой ступени, исходя из содержания SO_2 в исходном газе, степени его окисления x_1 в первом реакторе и заданной величины общей степени превращения x_k .

Приложение

Физико-химические данные окисления SO_2

тепловой эффект реакции	$Q_p = 94,1 \text{ кДж/моль}$
теплоемкость реакционной смеси	$c_p = 0,25 \text{ кал/(г·град)}$
плотность реакционной смеси	$\rho = 1,4 \text{ г/л}$ при нормальных условиях