

- Patrick L. Mills, David J. Quiram, James F. Ryley // Chem. Eng. Science. – 2007. – №62. – pp. 6992-7010.
12. *Kulkarni A.A.* Hydrodynamics and liquid phase residence time distribution in mesh microreactor [Text] / A.A. Kulkarni, A.K. Gorasia, V.V. Ranade // Chem. Eng. Science. – 2007. – №62. – pp. 7484-7493.
13. *Miroshnychenko Yu.* Simulation of the process of silica functionalization in the microreactor [Text] / Yu. Miroshnychenko, Yu. Beznocyk // Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. – 2015. – №2/5(22). – pp. 46-53.
14. *Buchholz S.* Future manufacturing approaches in the chemical and pharmaceutical industry [Text] / S. Buchholz // Chemical Engineering and Processing. – 2010. – №49. – pp. 993-995.

УДК 661.566

МАТЕМАТИЧНА МОДЕЛЬ АБСОРБЦІЙНОЇ КОЛОНИ ВИРОБНИЦТВА АЗОТНОЇ КИСЛОТИ

Концевой А.Л., Шандалюк О.В.

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ АБСОРБЦИОННОЙ КОЛОННЫ ПРОИЗВОДСТВА АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ

Концевой А.Л., Шандалюк А.В.

MATHEMATICAL MODEL OF THE ABSORPTION COLUMN NITRIC ACID PRODUCTION

Kontsevoy A., Shandaluk O.

Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут»,
kontsev@xf.kpi.ua

Розроблено алгоритм та програму розрахунку тарілчастої абсорбційної колони виробництва азотної кислоти, при цьому матмоделлю враховано реакції окиснення оксиду азоту до двооксиду азоту і його димеризації у вільному просторі між тарілками, утворення кислоти у шарі рідини на тарілці. Створено програму розрахунку в середовищі Visual Basic for Applications, що дозволяє варіювати технологічними і конструктивними параметрами.

Ключові слова: азотна кислота, абсорбційна колона, швидкість окиснення і абсорбції, рівноважний склад, математична модель

Разработаны алгоритм и программа расчета тарелчатой абсорбционной колонны производства азотной кислоты, при этом матмоделлю учтены реакции окисления оксида азота до диоксида азота и его димеризации в свободном пространстве между тарелками, кислотообразование в слое жидкости на тарелке. Создана программа расчета в среде Visual Basic for Applications, что позволяет варьировать технологическими и конструктивными параметрами.

Ключевые слова: азотная кислота, абсорбционная колонна, скорость окисления и абсорбции, равновесный состав, математическая модель

The algorithm and program developed to calculate a plate absorption column of the nitric acid. The mathematical model takes into account the oxidation of nitric oxide to nitrogen dioxide, its dimerization in the free space between the plates and acid production in a liquid layer on the plate. The calculation program is designed to study the effect of technological and design parameters on the absorption process.

Keywords: nitric acid, absorption column, rate of oxidation and absorption, equilibrium composition, mathematical model

Вступ

Нітратна (азотна) кислота є однією з найважливіших мінеральних кислот. За світовими об'ємами виробництва мінеральних кислот нітратна кислота займає друге місце (після сульфатної), в Україні – перше. Великі обсяги її виробництва пояснюються зростаючим попитом на неї, як на один із початкових недорогих продуктів для отримання нітрогенвмістних речовин. Розробка математичних моделей окремих стадій для аналізу працюючих і проектування нових виробництв залишається актуальною задачею науковців.

1. Постановка проблеми

Основні процеси виробництва кислоти: окиснення аміаку, окиснення оксиду азоту (II), абсорбція оксиду азоту (IV) водою, каталітичне очищення викидного газу від оксидів азоту відновленням аміаком або природним газом.

Наступні реакції дають уявлення про процеси в абсорбційній колоні: окиснення оксиду азоту до двооксиду і димеризації у вільному просторі між тарілками, кислотоутворення у шарі рідини на тарілці:



Враховуючи, що при перебігу реакції (2) відбувається утворення NO, необхідно послідовно проводити два процеси: масообмінний у рідині на сітчастій тарілці та окислювальний (між тарілчастий) у гомогенній фазі.

2. Аналіз досліджень і публікацій

Виробництву азотної кислоти присвячено багато монографій, довідників і підручників, зокрема, [1–4], в яких, окрім опису технології і реакторної бази, запропоновано різні розрахункові підходи. Системна програмна реалізація розпочата нами в середовищі Basic [5]. Запропонований далі матеріал передбачає рішення математичної моделі абсорбційної колони на новому рівні і новому програмному середовищі. Мета роботи полягає у проведенні багатоваріантних розрахунків за параметрами роботи промислових колон.

3. Модель термодинамічного і кінетичного розрахунку

Ступінь окиснення NO α , за яким розраховується склад газу після окиснення за реакцією (1), визначено методом половинного ділення із рівняння:

$$K \cdot \tau \cdot p^2 = \frac{1}{(b-a)^2} \cdot \left[\frac{(b-a) \cdot \alpha}{(1-\alpha) \cdot a} + \ln \left(\frac{1-\alpha}{1-\alpha \cdot \frac{a}{b}} \right) \right], \quad (4)$$

де K – константа швидкості реакції, $\text{атм}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$; τ – час окиснення, с; p – загальний тиск в апараті, атм; $2a$ – початкова концентрація оксиду азоту (II), частка; b – початкова концентрація кисню, частка.

Числове значення константи швидкості можна визначити за наступним рівнянням : $K = 4,2 \cdot \frac{705-t}{36+t}$, де t – температура на тарілці, прийнята рівною температурі окиснення під тарілкою, °С.

Час окиснення в рівнянні (4) визначається як відношення вільного окислювального об'єму R_1 до об'ємної швидкості газу R_2 , с: $\tau = \frac{R_1}{R_2}$.

$$\text{Вільний окислювальний об'єм, м}^3: R_1 = \frac{3,14 \cdot D \cdot H}{4},$$

де D – діаметр абсорбційної колони, м; H – висота вільного окислювального об'єму, тобто відстань між тарілками без урахування висоти переливу рідини на тарілці, м.

Об'ємна швидкість газу визначається при робочих умовах, м³/год.:

$$R_2 = \frac{D_6 \cdot 22,4 \cdot (t + 273)}{3600 \cdot 273 \cdot p},$$

де D_6 – витрата нітрозного газу, кмоль/год.

Витрата оксиду азоту (II) після окиснення, м³/год.: $B_1 = D_1 \cdot (1-\alpha)$, де D_1 – витрата оксиду азоту (II) до окиснення, м³/год. Витрата оксиду азоту (IV) після окиснення, м³/год: $B_2 = D_1 \cdot \alpha + D_2$, де D_2 – витрата оксиду азоту (IV) до окиснення, м³/год. Витрата кисню після окиснення, м³/год: $B_3 = D_3 - 0,5 \cdot \alpha \cdot D_1$, де D_3 – витрата кисню до окиснення, м³/год.

Визначення рівноважного складу оксидів азоту над кислотою при їх взаємодії з розчином HNO_3 ґрунтується на реакціях (2) і (3).

Парціальний тиск оксидів азоту в газі до абсорбції, атм:

$$p_{\text{NO}_2} = \frac{C_{\text{NO}_2} \cdot p}{100}; \quad p_{\text{NO}} = \frac{C_{\text{NO}} \cdot p}{100}.$$

Константу полімеризації NO_2 за рівнянням (3) розраховують за формулою:

$$K_{II} = \frac{p_{\text{NO}_2}^2}{p_{\text{N}_2\text{O}_4}} = 10^{\left(\frac{2866}{t+273} + \lg(t+273) + 6,251 \right)}.$$

Частинну константу рівноваги абсорбції NO_2 за рівнянням (2) знаходимо за формулою:

$$K_1 = \frac{p_{\text{NO}}}{p_{\text{NO}_2}^3} = 10^{(9,303 - 0,113369 \cdot C_i - 0,0425 \cdot t)},$$

де C_i – масова частка HNO_3 на i -й тарілці, %.

Рівняння балансу оксидів азоту в момент рівноваги має вигляд:

$$3 \cdot K_1 \cdot x^3 \cdot p_{\text{NO}} = (p_{\text{NO}_2} + 2 \cdot p_{\text{N}_2\text{O}_4}) - \left(x + \frac{2 \cdot x^2}{K_{II}} \right);$$

$$3 \cdot K_1 \cdot x^3 + \frac{2 \cdot x^2}{K_{II}} + x = 3 \cdot p_{NO} + p_{NO_2} + 2p_{N_2O_4}, \quad (5)$$

де x – парціальний тиск NO_2 при рівновазі (після абсорбції), атм.
Рівняння (5) вирішують відносно x методом половинного ділення.
Парціальний тиск оксидів азоту до абсорбції, атм: $p_{поч} = p_{NO} + p_{NO_2}$.

Парціальний тиск оксидів азоту після досягнення рівноваги, атм:

$$p_{кін}^* = K_1 \cdot x^3 + \frac{2 \cdot x^2}{K_{II}} + x.$$

Теоретично можливе зменшення парціального тиску оксидів азоту в наслідок перетворення частини їх в HNO_3 : $\Delta p_T = p_{поч} - p_{кін}^*$.

Ступінь досягнення рівноважних умов на тарілці залежить від гідродинамічного режиму в абсорбері та характеризується ККД тарілки:

$$\eta = a + k \cdot C_i + 0,0041 \cdot p^{1,85} + 0,0067 \cdot h - 0,002 \cdot (t + 273) - 0,43 \cdot w,$$

де a – стала, що залежить від геометричних параметрів тарілки; k – коефіцієнт, що залежить від тиску та швидкості газу; h – відстань між наступною тарілкою та шаром кислоти на тарілці, м; w – швидкість газу при робочих умовах. Константу a розраховують за формулою: $a = -0,35 - 0,01 \cdot s - 0,357 \cdot \lg(d)$, де s – площа вільного перерізу тарілки, частка, $s = 0,057$; d – діаметр отвору в сітчастій тарілці, м, $d = 0,0022$. Коефіцієнт k знаходять із виразу: $k = 0,0071 + 2 \cdot 10^{-4} \cdot p - 0,015 \cdot w$. Практичне зменшення парціального тиску з урахуванням ККД: $\Delta p_{np} = \eta \cdot \Delta p_T$.

Кількість кислоти, що утворилась на тарілці: $G_{np} = (B_1 + B_2) \cdot \frac{\Delta p_{np}}{p_{поч}}$, де B_1 та B_2 –

витрата відповідно NO та NO_2 до абсорбції, м³/год.

Витрата NO_2 на отримання азотної кислоти, м³/год.: $U_{NO_2} = 1,5 \cdot G_{np}$.

Витрата регенованого оксиду азоту (II), м³/год.: $Z_{NO} = 0,5 \cdot G_{np}$.

Витрата оксиду азоту (II) після кислотоутворення, м³/год.: $D_1 = B_1 + Z_{NO}$

Витрата оксиду азоту (IV) після кислотоутворення, м³/год.: $D_2 = B_2 - U_{NO_2}$

Витрата кисню після кислотоутворення, м³/год.: $D_3 = B_3$, де B_3 – витрата кисню після окиснення, м³/год.

Склад газу після абсорбції – вихідний для розрахунку окиснення NO в NO_2 під наступною тарілкою. Тобто розрахунок наступних тарілок проводиться за наведеним вище алгоритмом.

Витрата кислоти, отриманої на всіх верхніх тарілках, починаючи з тарілки з i -тим номером, кмоль/год.: $R_i = G - \sum_{i=1}^{i-1} G_{np}$, де $\sum_{i=1}^{i-1} G_{np}$ – витрата кислоти, утвореної на нижче розташованих тарілках, кмоль/год.

Кількість води, що міститься в кислоті на попередній тарілці ($i-1$), кмоль/год.: $W_{i-1} = 0,5 \cdot G_{(i-1)np}$. Кількість води, що міститься в кислоті, яка стікає з i -ї тарілки, кмоль/год.:

$V_i = V + \sum_{i=1}^{i-1} W_{i-1}$, де V – витрата води з продукційною кислотою, кмоль/год.

Тоді концентрація кислоти на i -ї тарілці, %мас.: $C_i = \frac{R_i \cdot 63}{R_i \cdot 63 + V_i \cdot 18} \cdot 100$.

Конденсат із холодильника-конденсатора подається на тарілку з концентрацією, яка приблизно дорівнює концентрації конденсату. При розрахунку тарілок, розташованих вище тарілки вводу конденсату, враховується кількість кислоти G та води V , які надходять з конденсатом:

$$R_i = G - \sum_{i=1}^{i-1} G_{(i-1)np} - G_{ХК}; \quad V_i = V - \sum_{i=1}^{i-1} V_{(i-1)} - V_{ХК};$$

4. Результати розрахунків

Створено програму розрахунку в середовищі Visual Basic for Applications, що дозволяє варіювати багатьма технологічними і конструктивними параметрами. Зауважимо, що роботі з програмою передують розрахунок матеріального балансу колони за принципом «чорної скрині» – визначення вхідних і вихідних потоків газу і рідини. Подальшим постадійним розрахунком за програмою уточнюється заданий ступінь перетворення оксидів азоту у нітратну кислоту.

Для наступних вихідних даних: продуктивність агрегату за МНГ15 т/год.; концентрація кислоти 57%; тиск в колоні 0,7 МПа, початкові концентрації NO – 1,13%, NO₂ – 3,75%, O₂ – 4,33%; витрата нітрозного газу на вході в АК – 70855 м³/год.; витрата кислого конденсату 12510 кг/год. з концентрацією 44,5%; ступінь перетворення NO і NO₂ в HNO₃ 0,97; діаметр колони 3,2 м; кількість тарілок – 47 виконано багатоваріантні розрахунки, результати яких наведені далі за текстом.

За розробленою програмою проведено розрахунки (таблиця 1), з якої видно, що кількість утвореного моногідрату зі збільшенням порядкового номеру тарілки, проходить через максимум – тарілка №6, а ступінь окисненості нітрозних газів, ККД та вміст оксиду азоту(IV) зі збільшенням порядкового номеру тарілки зменшується. Отримані дані підтверджують результати промислових обстежень абсорбційних колон.

Залежність об'ємної витрати компонентів на виході із абсорбційної колони та витрати аміаку на відновлення хвостових газів, нм³/год., від номеру тарілки, під яку введено продувні гази без введення додаткового повітря наведено в таблиці 2.

Як видно з отриманих даних, оптимальною для вводу продувних газів є тарілка №5, оскільки при введенні під неї продувних газів спостерігається мінімальна витрата оксидів азоту та аміаку на їх відновлення.

Висновки

Отримані результати підтверджують можливість використання математичної моделі і розробленої програми для багатоваріантних розрахунків (склад і витрата газу, склад і витрата кислого конденсату, склад газу після абсорбції, параметри тарілки тощо) абсорбційної колони з метою визначення місця вводу і витрати додаткового повітря і продувного газу. Викладеного матеріалу достатньо для створення власної програми у будь-якому середовищі.

**КОМП'ЮТЕРНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ХІМІКО-ТЕХНОЛОГІЧНИХ
ТА БІОХІМІЧНИХ ПРОЦЕСІВ І СИСТЕМ**

Таблиця 1

Результати постадійного розрахунку абсорбційної колони

№ тарілки	Кількість кислоти, що утворюється на тарілці, кг/год.	ККД тарілки, частка	Ступінь окисненості нітрозного газу, частка	Об'ємна витрата NO ₂ , що подається на тарілку, м ³ /год.
Тарілка №1	604,581	0,4971	0,965	3315,0
Тарілка №2	668,785	0,494	0,956	3078,9
Тарілка №3	741,504	0,4949	0,946	2822,2
Тарілка №4	815,077	0,495	0,937	2548,4
Тарілка №5	862,188	0,4934	0,927	2252,3
Тарілка №6	868,476	0,4913	0,915	1943,3
Тарілка №7	824,66	0,4885	0,901	1634,7
Тарілка №8	739,858	0,4845	0,884	1334,8
Тарілка №9	701,027	0,4681	0,865	1089,1
Тарілка №10	584,971	0,4484	0,837	845,2
Тарілка №11	453,211	0,4273	0,806	646,0
Тарілка №12	340,982	0,4063	0,774	495,8

Таблиця 2

Залежність витрати компонентів хвостових газів та аміаку на відновлення від тарілки, під яку введено продувні газу

№ тарілки	Витрата NO, нм ³ /год.	Витрата NO ₂ , нм ³ /год.	Витрата NO _x , нм ³ /год.	Витрата NH ₃ на відновлення NO, нм ³ /год.	Витрата NH ₃ на відновлення NO ₂ , нм ³ /год.	Витрата NH ₃ , нм ³ /год.
Тарілка №1	28,911	8,267	37,178	19,274	11,023	30,297
Тарілка №2	28,860	8,121	36,981	19,240	10,828	30,068
Тарілка №3	28,804	8,109	36,913	19,203	10,812	30,015
Тарілка №4	28,765	8,111	36,876	19,177	10,814	29,991
Тарілка №5	28,756	8,111	36,867	19,171	10,815	29,985
Тарілка №6	28,751	8,132	36,883	19,167	10,843	30,010
Тарілка №7	28,807	8,186	36,993	19,205	10,915	30,119
Тарілка №8	28,890	8,202	37,092	19,260	10,936	30,196
Тарілка №9	29,055	8,273	37,328	19,370	11,031	30,401
Тарілка №10	29,243	8,395	37,637	19,495	11,193	30,688

ЛІТЕРАТУРА

1. *Товажнянський Л. Л.* Технологія зв'язаного азоту: підручник / Л.Л. Товажнянський, О.Я. Лобойко та ін. – Харків: НТУ “ХПІ”, 2007. – 536 с.
2. *Лобойко О.Я.* Методи розрахунків у технології неорганічних виробництв (т.1. Зв'язаний азот): підручник / О.Я. Лобойко, Л.Л. Товажнянський, І.О. Слабун та ін. – Харків: НТУ “ХПІ”, 2001. – 512 с.
3. *Олевский В.М.* Производство азотной кислоты в агрегатах большой единичной мощности / под ред. В.М. Олевского. – М.: Химия, 1985. – 398 с.

4. Жаворонков Н.М. Справочник азотчика: В 2 ч. / Под ред. Н.М. Жаворонкова. – М.: Химия, 1987. – Ч.2. – 464 с.
5. Концевой А.Л. Алгоритмізація і програмування розрахунків у виробництві азотної кислоти: навч. посіб. для студ. спеціальності «Хімічна технологія неорганічних речовин»/ А.Л. Концевой, В.Г. Жук. – К.: НМК ВО, 1992. – 116 с.

УДК 66.097.1

МОДЕЛЮВАННЯ ГЕТЕРОГЕННОГО КАТАЛІТИЧНОГО ПРОЦЕСУ ВІДНОВЛЕННЯ КЕТОНІВ

Скорецька І.І., Безносик Ю.О.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ГЕТЕРОГЕННЫХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ ВОССТАНОВЛЕНИЕ КЕТОНОВ

Скорецкая И.И., Безносик Ю.А.

MODELING OF HETEROGENEOUS CATALYTIC REDUCTION PROCESS OF KETONES

Skoretska I., Beznosyk Yu.

Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут», Київ, Україна
ninyovska@mail.ua

В статті розглянуто математичну модель реакції відновлення циклогексанолу за механізмом Меєрвейна-Понндорфа-Верлея. Проаналізовано активність трьох каталізаторів, за участі яких відбувалась реакція та обрано для подальших розрахунків найактивніший.

Ключові слова. Механізм Меєрвейна – Понндорфа – Верлея, математична модель, гетерогенний каталіз, цеоліти, кетони

В статье рассмотрена математическая модель реакции восстановления циклогексанола по механизму Меервейна-Понндорфа-Верлея. Проанализирована активность трех катализаторов, при участии которых происходила реакция и выбран для дальнейших расчетов наиболее активный.

Ключевые слова. Механизм Меервейна - Понндорфа - Верлея, математическая модель, гетерогенный катализ, цеолиты, кетоны

The article considers the mathematical model of the reduction reaction of cyclohexanol by the Meerwein-Ponndorf-Verley mechanism. The activity of the three catalysts with the assistance of which the reaction took place has been analyzed and selected the most active for further calculations.

Key words. Meerwein-Ponndorf-Verley mechanism, mathematical model, heterogeneous catalysis, zeolites, ketones