

ОНИЩЕНКО В. О. асп.; МИЛЕНЬКИЙ В. В., к.т.н., доц.  
 Національний технічний університет України  
 «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»

## СТАТИЧНА МОДЕЛЬ РЕАКТОРА ОКИСНЕННЯ АМІАКУ У ВИРОБНИЦТВІ АЗОТНОЇ КИСЛОТИ

За результатами досліджень статичної моделі досліджено режими роботи реактора окислення аміаку сформована математична модель, що дозволяє дослідити перехідні процеси в об'єкті. Розглянуто та сформовано параметри визначення температури та концентрації оксиду азоту, тиск в реакторі та температуру в шарі каталізатора. Сформовані рівняння матеріального та теплового балансів, а також рівняння статички в розмірній та безрозмірній формі

**Ключові слова:** реактор окислення, статична модель, матеріальний баланс, платиновий каталізатор, окислення аміаку, математична модель.

© Онщенко В. О., Миленський В. В., 2017.

**Постановка проблеми.** З загального кола практичних задач виробництва азотної кислоти, в яких виникає потреба виявити зміну властивостей перехідних процесів, виділені найважливіші, на нашу думку є завдання контролю і регулювання в автоматизованих системах управління цими технологічними процесами. Однією з вимог до систем автоматичного управління є вимога підтримувати поточне значення регульованої величини заданому значенню, в кожній конкретний момент часу та дотримання регламентовані значення параметрів процесу. Тому моделювання об'єктів для систем автоматичного управління мають важливе значення. Крім завдання дослідження параметрів процесу, існує також більш складна задача дослідження зміни нестационарних режимів роботи реактора окислення аміаку.[1]

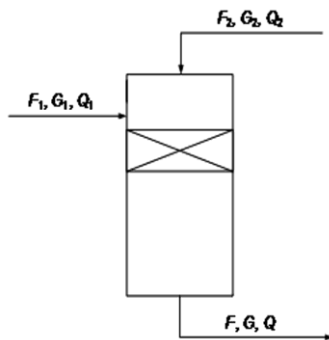


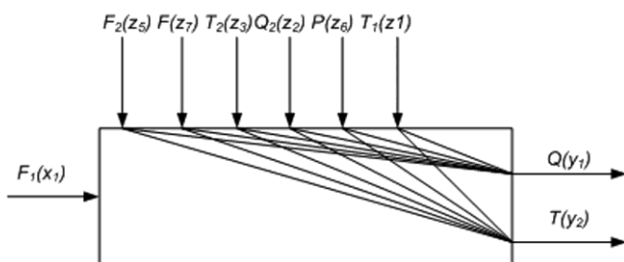
Рис. 1 – Структурна схема реактора окислення аміаку з однією полицею.

**Мета статті.** Дослідження розробленої математичної моделі статички реактора окислення з подальшим аналізом перехідних процесів в об'єкті. Дослідження впливу збурень на вихідні змінні процесу, визначення залежності температури вихідного потоку від витрати основного та зворотного потоків.

В реакторі окислення аміаку в шарі каталізатора відбувається окислення аміаку з протіканням каталітичної [1] реакція окислення. Суміш речовин Аміаку і кисню по каналу «основного» ходу з витратою  $F_2$ , температурою  $T_2$  і концентрацією аміаку  $Q_2$  подається на вхід каталізатора реактора окислення. На перший шар суміш кисню і аміаку з «основним» ходом подається через теплообмінник реактора окислення, а на другий і третій шар з попередніх шарів реактора окислення, частина суміші подається минаючи внутрішній теплообмінник реактора окислення через регулюючі клапани (на рис. 1).

Ці потоки називаються «холодними» байпасом. У відповідності з рис. 2. «холодний» байпас з витратою  $F_1$ , температурою  $T_1$  і концентрацією аміаку  $Q_1$  подається на вхід каталізатора реактора окислення через регулюючий клапан 1. На вході в каталізатор реактора окислення ці два потоки змішуються між собою, а на каталізаторі утворюється оксид азоту. Процес відбувається при температурі  $T$  і тиску  $P$  Продукти реакції відводяться з реактора витратою  $F$ , який фактично дорівнює сумі двох витрат  $F_1$  і  $F_2$ . Концентрація азоту на виході з реактора  $Q$ . Модель, розроблена для одного шару реактора (на прикладі першої) може бути застосована для другого і для третього шару реактора окислення. Для цього необхідно врахувати індекси, що позначають прив'язку потоків і параметрів до нумерації шарів каталізатора. На виробництві азотної кислоти на стадії окислення аміаку використовують технологічну схему установки з трьох шаровим реактором окислення з процесом, який проводиться під атмосферним тиском не концентрованої азотної кислоти на виході. У цій схемі вихідною речовиною потоку реактора є оксид азоту, а газ, який очищений від азоту і містить достатньо велику кількість реагентів, повертають в реактор. Тому у вхідних потоках азот міститься в невеликих концентраціях. Концентрація азоту, який утворюється внаслідок реакції, визначає температуру на каталізаторі реактора окислення. Реакція окислення аміаку є екзотермічною. Температура на каталізаторі реактора підтримується на заданому рівні за рахунок подачі на вхід каталізатора потоку холодної суміші аміаку і повітря – «холодного» байпаса. До вихідних параметрів координат процесу, як правило, відносять концентрацію  $Q$  азоту на виході каталізатора реактора окислення, температуру  $T$  в реакторі і тиск  $P$ . У виробництві азотної кислоти тиск  $P$  визначається роботою компресора і тому цей параметр потрібно віднести до параметрів збурення. В процесі управління реактором окислення досить регулювати температуру, а концентрацію в цьому випадку можна тільки контролювати. До вхідних координат процесу слід віднести лише витрати суміші аміаку по «холодного» байпасу  $F_1$ . Витрата суміші аміаку за основним

ходом  $F_2$  на вході в реактор та на вході в катализатор не може бути регульованим параметром і тому його слід віднести до збурень. Всі інші параметри процесу є координатами збурення. До них слід віднести температури вхідних потоків  $T_1$  і  $T_2$  і концентрації  $Q_1$  і  $Q_2$  в них цільового компонента. Інформаційно-логічна схема шару катализатора реактору окиснення аміаку наведена на рис. 2.



**Рис. 2 – Інформаційно-логічна схема полиці реактора окиснення аміаку.**

моделі реактора треба скласти дві моделі: за концентрації  $Q$  цільового компонента оксиду азоту, та за температури  $T$ .

Реактор окиснення аміаку являється одним із важливих об'єктів в процесі виробництва азотної кислоти. Каталітичні процеси які відбуваються в результаті окиснення, виділяють значну кількість тепла та можуть бути небезпечними для робочого персоналу, який знаходиться на виробництві. В даному об'єкті присутні елементи пришвидшення проходження реакції синтезу аміаку, в результаті змінюється тиск в реакторі. Такими елементом в реакторі є платиновий катализатор. Аміак в реакторі змішаний з повітрям [3] проходить через катализатор і на виході з об'єкту виділяється оксид азоту. В реакторі окиснення об'єкті основним параметром контролю вибрано концентрацію оксиду азоту. Для дослідження залежності концентрації від температури та впливу збурень на регулювання концентрації оксиду азоту, побудована модель статистики, яка буде описувати поведінку об'єкту в певній точці вимірювання.

Розглянемо побудовану модель статистики по концентрацією  $Q$  оксиду азоту, який утворюється внаслідок реакції, або за концентрацією одного з реагентів, який витрачається в реакції. Вибір тієї чи іншої компоненти, за концентрації якої складається модель, залежить від можливості вимірювання концентрації, регулювання, цілі управління та ін. Розглянемо складання математичної моделі статистики за концентрацією  $Q$  азоту, який утворюється в реакції (цільового компонента). Складемо рівняння матеріального балансу по цільовому компоненті (компоненти, яка утворюється в реакції). Цільова компонента надходить в реактор і з першим [4], і з другим потоком, що утворюється на катализаторі реактору окиснення в наслідок реакції, накопичується в реакторі і відводиться з потоком, який виходить з реактора.

Рівняння матеріального балансу за цільовою компонентою має вигляд.

$$dm_1 + dm_2 + dm_p = dm_v + dm, \quad (1)$$

де  $dm_1$  – маса оксиду азоту, яка потрапляє в реактор окиснення з першим потоком;  $dm_2$  – маса азоту, яка потрапляє в реактор з другим потоком;  $dm_p$  – маса азоту, яка утворюється в реакції;  $dm_v$  – маса азоту, яка накопичується в реакторі об'ємом  $V$ ;  $dm$  – маса азоту, яка відводиться з колони. Запишемо рівняння (1) у технологічних змінних.

$$dm_1 = F_1 Q_1 dt, \quad (2)$$

де  $F_1$  – витрата азоту на вході в реактор,  $кг/с$ ;  $Q_1$  – концентрація азоту в реакторі по основному ходу, *масова частка*;  $dt$  – приріс часу,  $с$ .

$$dm_2 = F_2 Q_2 dt, \quad (3)$$

де  $F_2$  – витрата азоту на вході в реактор по зворотному ходу,  $кг/с$ ;  $Q_2$  – концентрація азоту в катализаторі, *масова частка*;

$$dm_p = \rho V K (Q - Q_n) dt, \quad (4)$$

де  $\rho$  – щільність газової суміші в реакторі (визначається з рівняння Менделєєва-Клапейрона),  $кг/м^3$ ;  $V$  – вільний об'єм реактора синтезу,  $м^3$ ;  $K$  – швидкість хімічної реакції,  $1/с$ ;  $Q$  та  $Q_n$  – концентрація азоту на виході та на виході з катализатора відповідно, *масова частка*; У разі першого шару катализатора, концентрації азоту в потоці основного ходу та зворотного  $Q_1$  і  $Q_2$  однакові і розрахувати їх можна прирівнявши до величині  $Q_n$ . Для другого і третього шару катализатора, концентрація метанолу  $Q_n$  формується в результаті змішування двох потоків і, відповідно, буде визначатися за формулою:

$$Q_n = \frac{(F_1 Q_1 + F_2 Q_2)}{F_1 + F_2}, \quad (5)$$

Швидкість хімічної реакції  $K$ , залежить від температури процесу. Ця залежність визначається рівнянням Арениуса:

$$K = K_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right), \quad (6)$$

де  $K_0$  – константа швидкості реакції,  $1/с$ ;  $E$  – енергія активації реакції,  $Дж/моль$ ;  $R$  – універсальна газова стала,  $Дж/моль$ ;  $T$  – температура реакції,  $К$ .

Також потрібно зазначити, що вихідні координати реактора окиснення є взаємопов'язаними. Так, наприклад, зміна температури  $T$  в реакторі з одного боку згідно із законом Ле Шательє [2] змінить кількість речовини, яка утворюється, тобто викличе зміну концентрації  $Q$ , а з іншого боку призведе до зміну тиску  $P$  в реакторі. З цього випливає, що зміна будь-якої з вхідних координат (регулюючої або збурюючої) призведе до зміну відразу всіх вихідних координат. Для отримання математичної

$$dm_v = \rho V Q dt, \quad (7)$$

де  $\rho$  – щільність газової суміші в реакторі,  $\text{кг}/\text{м}^3$ ;  $V$  – вільний об'єм реактора синтезу,  $\text{м}^3$ ;  $Q$  – концентрація азоту на виході з каталізатора відповідно, *масова частка*; Таким чином, з урахуванням рівнянь (2) – (7) рівняння (1) в технологічних змінних прийме вигляд:

$$F_1 Q_1 dt + F_2 Q_2 dt + \rho V K_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \left(Q - \frac{F_1 Q_1 + F_2 Q_2}{F_1 + F_2}\right) dt = \rho V dQ + (F_1 + F_2) Q dt, \quad (8)$$

Рівняння (8) являє собою нелінійну математичну залежність полиці колони синтезу по концентрації метанолу. Змінними величинами в цій моделі є такі параметри:  $F_1$ ,  $Q_1$ ,  $F_2$ ,  $Q_2$ ,  $Q$ . Проведемо лінеаризацію рівнянь (8) використовуючи розкладання в ряд Тейлора. Згрупуємо в рівнянні (8) постійні величини.

$$F_1 Q_1 + F_2 Q_2 + \rho V K_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \left(Q - \frac{F_1 Q_1 + F_2 Q_2}{F_1 + F_2}\right) dt = (F_1 + F_2) Q, \quad (9)$$

Рівняння (9) є рівнянням статички або статичною моделлю реактора окиснення по концентрації азоту. Це рівняння може бути використане для знаходження режимних параметрів процесу або для знаходження невідомих параметрів математичної моделі. Рівняння (9) є розмірною математичною моделлю реактора окиснення на шарі каталізатора по концентрації азоту у виробництві азотної кислоти. Перейдемо до безрозмірної математичної моделі. Для цього кожний доданок рівняння (9) помножимо і розділимо на номінальне значення відповідної змінної, що дозволить отримати безрозмірну математичну модель.

Виробництво азотної кислоти є одним із небезпечних видів виробництва сильно діючих кислот. На одній із стадій відбувається процес окиснення аміаку з виділенням оксиду азоту. Окиснення відбувається під дією платинового каталізатора також можливим може бути використання інших каталізаторів наприклад оксид хрому. В присутності каталізатору аміак досить швидко окисляється [5] киснем, при цьому виділяється значна кількість теплоти. Для отримання оксиду азоту використовують трьох шаровий реактор окиснення в якому по чергово пропускають через шари каталізатора аміак змішаний з повітрям. Під дією каталізатору підвищується швидкість реакції, що в подальшому впливає на зміну температури в самому каталізаторі та зміну тиску в об'єкті. Одним із важливих стадій процесу є забезпечення дотримання рівномірного [6] розподілу температури на шарі каталізатора і лінійності процесу при переході вихідної речовини до іншого шару. Для дослідження температурного режиму роботи реактора окиснення, а саме статичних характеристик запропоновано побудувати модель статички, яка буде відображати стан об'єкту при зміні температури вхідних потоків, та температури в самому реакторі. Для цього сформуємо рівняння матеріального балансу.

Рівняння матеріального балансу по цільовому компоненту має вигляд.

$$dq_1 + dq_2 + dq_p = dq_v + dq, \quad (11)$$

де  $dq_1$  – кількість теплоти, що потрапляє в реактор окиснення з першим потоком;  $dq_2$  – кількість теплоти, що потрапляє в колону з другим потоком;  $dq_p$  – кількість теплоти, що утворюється в результаті реакції;  $dq_v$  – кількість теплоти, що накопичується в реакторі об'ємом  $V$ ;  $dq$  – кількість теплоти, що відводиться з реактора. Запишемо рівняння (1.1) у технологічних змінних.

$$dq_1 = F_1 C_1 T_1 dt, \quad (12)$$

де  $F_1$  – витрата азоту на вході в реактор,  $\text{кг}/\text{с}$ ;  $C_1$  – теплоємність азоту в реакторі по основному ходу,  $\text{Дж}/\text{кг K}$ ;  $dt$  – приріс часу,  $\text{с}$ .  $T_1$  – температура потоку основного ходу на вході в шар каталізатору.

$$dq_2 = F_2 C_2 T_2 dt, \quad (13)$$

де  $F_2$  – витрата азоту на вході в реактор по зворотному ходу,  $\text{кг}/\text{с}$ ;  $C_2$  – теплоємність азоту в реакторі по зворотному ходу,  $\text{Дж}/\text{кг K}$ ;  $dt$  – приріс часу,  $\text{с}$ .  $T_2$  – температура потоку зворотному ходу на вході в шар каталізатора К.

$$dq_p = r_p V K (T - T_n) dt, \quad (14)$$

де  $\rho$  – щільність газової суміші в реакторі (визначається з рівняння Менделєєва-Клапейрона),  $\text{кг}/\text{м}^3$ ;  $V$  – вільний об'єм реактора синтезу,  $\text{м}^3$ ;  $K$  – швидкість хімічної реакції,  $1/\text{с}$ ;  $T$  та  $T_n$  – температури потоку азоту на виході та на вході з каталізатора відповідно,  $\text{K}$ ;

$$dq_v = \rho V C dT, \quad (15)$$

де  $\rho$  – щільність газової суміші в реакторі (визначається з рівняння Менделєєва-Клапейрона),  $\text{кг}/\text{м}^3$ ;  $V$  – вільний об'єм реактора синтезу,  $\text{м}^3$ ;  $dT$  – зміна температури на виході з каталізатора,  $\text{K}$ ;  $C$  – теплоємність азоту в реакторі. У разі другого і третього шару каталізатора, концентрація метанолу  $Q_n$  формується в результаті змішування двох потоків і, відповідно, буде визначатися за формулою:

$$T_n = \frac{(F_1 T_1 + F_2 T_2)}{F_1 + F_2}, \quad (16)$$

Швидкість хімічної реакції  $K$ , залежить від температури процесу. Ця залежність визначається рівнянням Арениуса:

$$K = K_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right), \quad (17)$$

де  $K_0$  – константа швидкості реакції,  $1/c$ ;  $E$  – енергія активації реакції,  $Дж/моль$ ;  $R$  – універсальна газова стала,  $Дж/моль К$ ;  $T$  – температура реакції,  $К$ .

$$dq_v = \rho V T dt, \quad (18)$$

де  $\rho$  – щільність газової суміші в реакторі,  $кг/м^3$ ;  $T$  – температури потоку азоту на виході з каталізатора відповідно,  $К$ ;  $V$  – вільний об'єм реактора синтезу,  $м^3$ ; Таким чином, з урахуванням рівнянь (12) – (18) рівняння (1) в технологічних змінних прийме вигляд:

$$F_1 C_1 T_1 dt + F_2 C_2 T_2 dt + \frac{rPV}{RT} K_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \left(T - \frac{F_1 T_1 + F_2 T_2}{F_1 + F_2}\right) dt = \frac{PVC}{RT} dT + (F_1 + F) CT dt, \quad (19)$$

Рівняння (18) являє собою нелінійну математичну модель полиці колони синтезу по концентрації метанолу. Змінними величинами в цій моделі є такі параметри:  $F_1$ ,  $T_1$ ,  $F_2$ ,  $T_2$ ,  $T$ ,  $P$ . Проведемо лінеаризацію рівнянь (18) використовуючи розкладання в ряд Тейлора. Виразимо з рівняння (18) постійні величини.

$$F_1 C_1 T_1 + F_2 C_2 T_2 + \frac{rPV}{RT} K_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \left(T - \frac{F_1 T_1 + F_2 T_2}{F_1 + F_2}\right) = \frac{PVC}{RT} + (F_1 + F) CT, \quad (20)$$

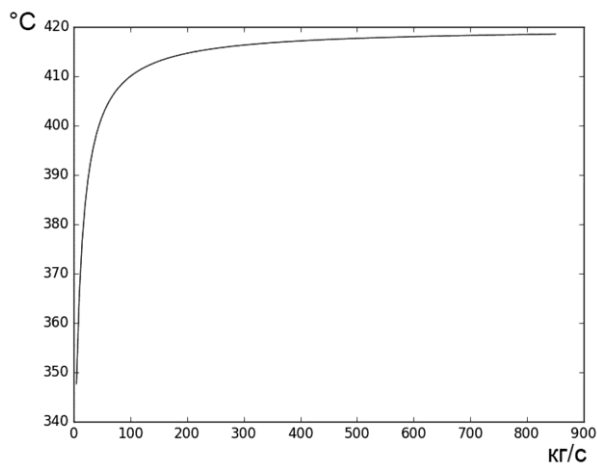
Рівняння (20) є рівнянням статички або статичною моделлю реактора окиснення по температурі вихідного потоку синтез-газу. Це рівняння може бути використане для знаходження режимних параметрів процесу або для знаходження невідомих параметрів математичної моделі. Рівняння (20) є розмірною математичною моделлю реактора окиснення на шарі каталізатора по концентрації азоту у виробництві азотної кислоти. Зробивши перехід до безрозмірної математичної моделі. Для цього кожний доданок рівняння (20) помножимо і розділимо на номінальне значення відповідної змінної, що дозволить отримати безрозмірну математичну модель. В результаті побудови математичної моделі було досліджено, що в даному процесі важливим параметром також є тиск в системі, який можливо дослідити за допомогою статичної моделі реактора окиснення.

Процес окиснення аміаку – досить складний процес і в залежності від тих чи інших умов може протікати в різних напрямках. Оптимальне значення, найбільш вигідне в сенсі кількості одержуваного продукту, час контактування (зіткнення газів з каталізатором) коливається в межах від однієї до двох десятитисячних доль секунди. При меншому часу зіткнення газу з каталізатором вихід окису азоту знижується, через те, що аміак не встигає окислюватися на каталізаторі. При більшому часу контактування вихід  $N_0$  також знижується через протікання шкідливих побічних реакцій. Підвищення тиску збільшує швидкість окиснення аміаку до окису азоту. Однак це призводить до збільшення втрат платини каталізатора. В умовах процесу окиснення аміаку платиновий каталізатор поступово стає пухким, втрачає свою первісну міцність і найдрібніші частинки його несуться з газовим потоком. В установках, що працюють під атмосферним тиском при температурі близько  $500^\circ C$  [7], втрати платини на 1 т азотної кислоти складають  $0,04-0,06$  г. З підвищенням тиску і температури втрати каталізатора збільшуються в  $5-7$  разів. Тому азотну кислоту отримують головним чином в установках, що працюють під атмосферним тиском.

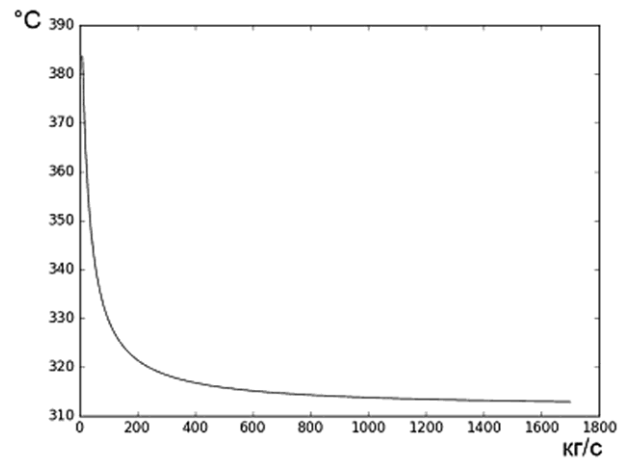
Подувавши математичку модель реактора окиснення можливо дослідити властивості об'єкту та перехідні процеси. На рис. 3. зображений графік перехідного процесу за основним потоком витрати аміаку на вході в реактор окиснення. На даному рисунку спостерігається не лінійна залежність температури від витрати аміаку по основному ходу. Збільшення витрати аміаку значно впливає на зростання температури процесу. Для отримання високої концентрації окисі азоту (до  $60-70\%$  вмісту) потрібно дотримуватись температурного режиму в межах від  $300-400^\circ C$ . Для даного температурного режиму спалювання каталізатора є мінімальним а степінь окислення аміаку максимальною.

Однак вплив температури не завжди так чітко виражено. При підвищенні температури понад певної межі більше  $200$   $кг/с$  для каталітичних реакцій окислення аміаку, починають протікати шкідливі побічні реакції при цьому температура майже не змінюється. У таких випадках необхідно аналізувати вплив температури на кожну реакцію окремо та вирішувати проблему відновлення каталізатору. Це ж відноситься і до наступних шарів каталізатору, які в результаті будуть складаються з декількох реакцій, особливо якщо вони мають різний знак теплового ефекту. В даній моделі знаки співпадають і реакція протікає в одному напрямку.

Математична модель реактора окислення дозволяє проаналізувати не тільки стаціонарні режими по основному потоку, а також дослідити режим роботи реактора по зворотному потоку. Графік перехідного процесу роботи реактора по зворотному ходу зображено на рис. 4



**Рис. 3 – Графік перехідного процесу зміни температури в залежності від витрати аміаку по основному каналу.**



**Рис. 4. – Графік перехідного процесу зміни температури в залежності від витрати аміаку по зворотному каналу.**

**Висновки.** Проаналізувавши результати можна зробити висновок про вплив зазначених факторів на процес окислення аміаку, виявлення дефектів в каналах зв'язку з об'єктом. Математичне моделювання підтвердило гіпотезу про важливість дотримання чітко дотримуватись температурних режимів об'єкту. Також моделювання підтвердило особливість роботи об'єкту під високим навантаженням а саме балансування потоків основного та зворотного (інакше висока імовірність втрати працездатності каталізатора). Крім того в висновках можна зазначити не припустимість полум'яного [8] горіння.

#### Список використаної літератури

1. Попок Е. В. Моделирование промышленного реактора низкотемпературного синтеза метанола / Е. М. Юрьев, А. В. Кравцов // *Фундаментальные исследования. – Химические науки.* – 2012. № 3. – С. 446–451.
2. Бродський Б. Е. Про завдання якнайшвидшого виявлення моменту зміни імовірнісних характеристик випадкової послідовності / Б. Е. Бродський, Б. С. Дарховський // *Автоматика і телемеханіка.* – 1983. – № 10. – С. 125–131.
3. Бродський Б. Е. Непараметрический метод виявлення моментів перемикання двох випадкових послідовностей / Б. Е. Бродський, Б. С. Дарховський // *Автоматика і телемеханіка.* – 1989. – № 10. – С. 66–74.
4. Кербер М. Л. Термопластичные полимерные композиционные материалы для автомобилестроения / М. Л. Кербер, Т. П. Кравченко // *Пластические массы.* – 2000. – № 9. – С. 34–40.
5. Автоматизация типовых технологических процессов и установок: навч. посіб. [для студент. вищ. навч. закл.] / А. М. Коритін, Н. К. Петров, С. Н. Радімов. – К. : ІЗМН, 1988. – 432 с.
6. Строганов Р. П. Комп'ютерне управління технічними системами. [для студ. вищ. навч. закл.] / Р. П. Строганов, Л. В. Бабко, В. С. Корольов. – К. : ІЗМН, 1999. – 110 с.
7. Дворецкий С. В. Основы проектирования химических производств / С. В. Дворецкий, Р. С. Кормильцин. – М. : изд-во «Машиностроения-1», 2005. – 280 с.
8. Новый довідник хіміка і технолога. Загальні відомості. Будова речовини. / під заг. ред. А. В. Москвіна. – СПб.: АНО НВО «Професіонал». – 2006. – 1464 с. – ISBN: 5-94365-046-06.

Надійшла до редакції 10.11.2016