

НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ
«КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ»

ХІМІКО-ТЕХНОЛОГІЧНИЙ ФАКУЛЬТЕТ

КАФЕДРА ТЕХНОЛОГІЇ НЕОРГАНІЧНИХ РЕЧОВИН
ТА ЗАГАЛЬНОЇ ХІМІЧНОЇ ТЕХНОЛОГІЇ

«На правах рукопису»

УДК _____

«До захисту допущено»

В. о. завідувача кафедри

доц. Толстопалова Н. М

_____ підпис

“ ____ ” _____ 2015 р.

МАГІСТЕРСЬКА ДИСЕРТАЦІЯ

зі спеціальності 8.05130101 Хімічні технології неорганічних речовин

на тему: «Моделювання кінетики складних хімічних процесів»

Студент групи ХН-31м

Бредихін Іван Вікторович

_____ підпис

Науковий керівник

к.т.н., доц. Концевой. С.А.

_____ підпис

Консультанти:

Охорона праці та безпека
у надзвичайних ситуаціях

к.т.н., доц. Полукаров Ю. О.

_____ підпис

Науковий консультант

к.т.н., доц. Концевой А. Л.

_____ підпис

Рецензент

_____ підпис

Засвідчую, що у цій магістерській
дисертації немає запозичень з праць інших
авторів без відповідних посилань.

Студент _____
підпис

Київ – 2015

РЕФЕРАТ

Пояснювальна записка: 67 с., 18 рис., 15 табл., 28 посилань, 1 додаток.

Об'єкт дослідження — складні хімічні процеси.

Предмети дослідження — кінетика синтезу метанолу; рівновага хімічних процесів; складання кінетичних рівнянь складних хімічних систем.

Метод дослідження — комп'ютерне моделювання та програмування.

Мета дослідження — розрахунок реактора синтезу метанолу; розрахунок рівноваги хімічних реакцій; написання програми-генератора кінетичних рівнянь складних хімічних систем.

Новизна роботи — адаптовано та реалізовано розрахунок реактора синтезу метанолу за сучасною кінетичною моделлю; запропоновано альтернативний розрахунок стану рівноваги хімічних процесів; створено програму-генератор кінетичних рівнянь за компонентами на основі рівнянь хімічних реакцій.

За результатами проведених досліджень опубліковано тези до трьох конференцій: у м. Шостка та Дніпропетровську. Підготовлено матеріали для двох статей.

МЕТАНОЛ, КАТАЛІЗАТОР, MATHCAD, СТУПІНЬ ПЕРЕТВОРЕННЯ,
МЕХАНІЗМ, МОДЕЛЬ, РІВНОВАГА, ШВИДКІСТЬ, КІНЕТИКА, PYTHON

РЕФЕРАТ

Пояснительная записка: 67 стр., 18 рис. 15 табл., 28 ссылок, 1 приложение.

Объект исследования — сложные химические процессы.

Предмет исследования — кинетика синтеза метанола; равновесие химических процессов; составление кинетических уравнений сложных химических систем.

Метод исследования — компьютерное моделирование и программирование.

Цель исследования — расчет реактора синтеза метанола; расчет равновесия химических реакций; написание программы-генератора кинетических уравнений сложных химических систем.

Новизна работы — адаптирован и реализован расчет реактора синтеза метанола по современной кинетической модели; предложен альтернативный расчет состояния равновесия химических процессов; создана программа-генератор на основе уравнений химических реакций кинетических уравнений по компонентам.

По результатам проведенных исследований опубликованы тезисы к трем конференциям: в г. Шостка и Днепропетровске. Подготовлены материалы для двух статей.

МЕТАНОЛ, КАТАЛИЗАТОР, MATHCAD, СТЕПЕНЬ ПРЕВРАЩЕНИЯ, МЕХАНИЗМ, МОДЕЛЬ, РАВНОВЕСИЕ, СКОРОСТЬ, КИНЕТИКА, PYTHON

ABSTRACT

Explanatory note: 67 p., 18 fig. 15 tab., 28 ref., 1 app.

Object of study — complex chemical processes.

Subject of study — the kinetics of methanol synthesis; the balance of chemical processes; the compilation of kinetic equations of complex chemical systems.

Methods of the research — computer modeling and programming.

Purpose of the study — the calculation of methanol synthesis reactor; the calculation of the equilibrium of chemical reactions; writing a program generator of kinetic equations of complex chemical systems.

Novelty of the work — the calculation of the methanol synthesis reactor in modern kinetic model was adapted and implemented; the alternative calculation of the equilibrium state of chemical processes were proposed; the program generator of kinetic equations for the components based on the equations of chemical reactions were created.

The results of the research were published into three conferences: in Shostka and Dnipropetrovsk. The materials for two articles were prepared.

METHANOL, CATALYST, MATHCAD, CONVERSION DEGREE,
MECHANISM, MODEL, EQUILIBRIUM, RATE, KINETICS, PYTHON

ЗМІСТ

Перелік умовних позначень, символів, одиниць, скорочень і термінів	7
Вступ	8
1 Моделювання синтезу метанолу	10
1.1 Застосування та виробництво метанолу	10
1.2 Макроскопічний механізм синтезу метанолу	12
1.3 Термодинаміка синтезу метанолу	13
1.4 Кінетичні моделі синтезу метанолу	15
1.5 Моделювання кінетики синтезу метанолу	17
1.6 Розрахунок необхідного для проведення синтезу об'єму каталізатора	18
1.7 Розрахунок за даними досліджень Томського політехнічного університету	27
2 Розрахунок рівноваги хіміко-технологічних процесів	30
2.1 Короткі теоретичні відомості	30
2.2 Приклади розрахунку	32
2.2.1 Традиційний розрахунок	33
2.2.1.1 Ізобарний процес	33
2.2.1.2 Ізохорний процес	34
2.2.2 Кінетичний розрахунок	35
2.2.2.1 Ізохорний процес	35
2.2.2.2 Ізобарний процес	37
2.3 Приклади розрахунку для системи зі зміною об'єму	37
3 Складання систем кінетичних рівнянь	39
3.1 Короткі теоретичні відомості	39
3.2 Програма-генератор кінетичних рівнянь	40

	6
3.2.1 Підготовка до роботи.....	40
3.2.2 Введення вихідних даних.....	41
3.2.3 Запуск програми та результати.....	42
4 Охорона праці та безпека в надзвичайних ситуаціях	44
4.1 Охорона праці	44
4.1.1 Виявлення та аналіз ШНВФ на об'єкті	44
4.1.1.1 Повітря робочої зони.....	44
4.1.1.2 Виробниче освітлення	45
4.1.1.3 Виробничий шум і вібрація.....	46
4.1.1.4 Електробезпека	46
4.2 Безпека в надзвичайних ситуаціях.....	48
4.2.1 Атестація робочого місця.....	48
4.2.2 Безпека експериментальної частини.....	48
4.2.3 Пожежна безпека	49
4.2.4 Аналіз небезпеки об'єкта, який проектується.....	50
Висновки.....	52
Перелік посилань.....	53
Додаток А. Код програми	56
Додаток Б. Публікації	57

**ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, СИМВОЛІВ, ОДИНИЦЬ,
СКОРОЧЕНЬ І ТЕРМІНІВ**

СМ	Синтез метанолу
ХТП	Хіміко-технологічний процес
ТНР	Теорія неорганічних речовин
K_p	Константа рівноваги
k	Константа швидкості
ШНВФ	Шкідливі та небезпечні виробничі фактори
НС	Надзвичайна ситуація

ВСТУП

Синтез метанолу — один з багатотоннажних синтезів хімічної технології. З огляду на важкість перебігу реакції синтезу, дуже велику роль починає відігравати точність при проектуванні виробництва, контролі та регулюванні параметрів процесу. Крім того, такі невисокі показники виходу метанолу, які демонструють сучасні агрегати за один цикл (близько 4 %), залишають велике поле для оптимізації методів проведення процесу. Саме тут стає доречним використання математичного моделювання. Використання математичної моделі дозволяє визначити (розрахувати) позитивні та негативні ефекти від модифікації технологічної схеми процесу: зміну продуктивності установки, дезактивацію каталізатора та т. і.

Звісно, найважливішим та найскладнішим етапом життєвого циклу математичної моделі є етап її створення. Проте, як показує досвід, створення моделі автоматично не означає її застосування на практиці. Для цього їй доводиться проходити етапи адаптації, алгоритмізації та власне реалізації. І дуже часто — по-перше, залежно від складності моделі; по-друге, — від педантичності автора (скрізь і поруч спокійному застосуванню моделі заважають недостатність або неточність даних стосовно неї) — вони виявляються зовсім не простими. Саме це було метою першої частини представленої роботи: реалізація однієї з кінетичних моделей реакцій, що перебігають під час синтезу метанолу, задля визначення необхідного для проведення процесу в певних умовах об'єму каталізатора.

Розрахунок рівноважного стану хімічних процесів — одна з найбільш розповсюджених задач, з якими доводиться стикатися студентам та працюючим хімікам-технологам. Проте зазвичай цей розрахунок здійснюють майже виключно одним способом та лише для процесів, що проходять при постійному тиску в системі. У ході роботи над другим розділом даної роботи ми намагалися виправити цю ситуацію. Шляхом розробки альтернативного варіант розрахунку

рівноважного складу газових сумішей та зупиняючи увагу також і на ізохорних процесах.

Кінетика — один з найважливіших розділів фізичної хімії та хімічної технології. Вміння правильного застосування її законів є атрибутом кожного професійного хіміка-технолога. Проте, на жаль, таке, здавалося б, нескладне питання, як складання диференціальних рівнянь швидкостей реакцій за компонентами у відповідності до закону діючих мас, дуже часто викликає труднощі та призводить до помилок. Внесення ясності в це питання стояло на меті під час виконання третьої частини даної роботи.

Тож в цілому метою даної роботи було вдосконалення існуючих та розробка нових методик розрахунку термодинаміки та кінетики складних хіміко-технологічних процесів.

1 МОДЕЛЮВАННЯ СИНТЕЗУ МЕТАНОЛУ

1.1 Застосування та виробництво метанолу

Метанол — один із важливих за сферами використання та масштабами виробництва продукт хімічної промисловості. Він є сировиною для виробництв формальдегіду, метилтретбутилового ефіру (МТБЕ), синтетичної оцтової кислоти, ізопренового каучуку, диметилтерефталату, метиламінів, метилформіату, метилметакрилату. Його використовують у виробництвах фотоплівки, полівінілхлоридних, карбамідних та ін. смол, у виробництвах барвників, розчинників, засобів захисту рослин, антисептичних речовин та ін.

Необмежена розчинність метанолу у воді, дуже низькі температури затвердіння чистого метанолу і його водних розчинів, зокрема, за концентрацій метанолу більше як 50 % мас., обумовили його використання в нафтогазовому комплексі як найбільш ефективного інгібітору гідратоутворення при видобуванні та транспортуванні природного газу.

Метиловий спирт має прийнятні хімотологічні властивості і в теперішній час розглядається як перспективне синтетичне, альтернативне нафтовому, моторне паливо для двигунів внутрішнього згорання (ДВЗ).

При використанні метанолу як палива в ДВЗ зменшується токсичність відхідних газів порівняно з використанням бензину в середньому: за вмістом СО — у 4,4 рази; за NO_x — в 11 разів; неспаленим вуглеводням — на 10 % відн.

Використання 100%-го метанолу як самостійного палива обмежується його високою токсичністю, більш низькими мастильними властивостями та більшою агресивністю до конструкційних матеріалів двигуна в порівнянні з нафтовими паливами. Тому, у теперішній час пропонується використання бензино-метанольних сумішей БМС-5 та БМС-15 з вмістом метанолу 5 та 15 % мас.

За останні 25–30 років у світі спостерігається інтенсивне зростання виробництва метанолу. Це обумовлено як збільшенням попиту на традиційні продукти його переробки (формальдегіду, ізопренового каучуку, оцтової кислоти, ін.), так і розширенням сфер його використання (очистка стічних вод, сировина

для отримання синтетичного протеїну, домішка до моторних палив, паливні елементи, а в країнах з потужним газовидобуванням — як інгібітора гідратоутворення).

Потужності та об'єми виробництва метанолу у світі, Україні та Росії наведені у таблиці 1.1.

Таблиця 1.1 — Світові потужності виробництва метанолу, млн. т/р.

Показник	Світ		Україна		Росія	
	2005 р.	2011 р.	2005 р.	2011 р.	2005 р.	2011 р.
Потужності виробництва	44,69	~ 60,0	0,18	—	—	—
Вироблено метанолу, всього,	35,09	40,9	0,18	—	2,9	3,6
у т.ч. для внутрішньої переробки	—	—	0,18	—	1,46	2,2

У теперішній час близько 70 % метанолу, який виробляється у світі, спрямовується на виробництво формальдегіду, оцтової кислоти та МТБЕ.

Уперше метиловий спирт був виділений в чистому вигляді із водного дистиляту сухої перегонки деревини Ж. Дюма і Е. Пеліго у 1834 р. Майже протягом дев'яноста років це був єдиний промисловий процес його виробництва з декількох відомих способів отримання метанолу, але поступово він був витиснений синтезом шляхом гідрування оксидів вуглецю воднем на каталізаторах.

Промислове виробництво метанолу із оксидів вуглецю й водню вперше введено в експлуатацію 1923 р. в Німеччині. Синтез проводили під тиском 25,0-35,0 МПа на цинк-хромовому каталізаторі при 320-380 °С.

Перше виробництво синтетичного метанолу в СРСР споруджено в 1934 р. на Новомосковському (Росія, Тульська обл.) хімічному комбінаті. Технологічним газом слугував водяний газ, який виробляли газифікацією коксу. Синтез проводили за тих же параметрів

Як сировина для виробництва метанолу можуть використовуватися газоподібні й рідкі вуглеводні, тверде паливо, відходи інших виробництв, наприклад, синтез-газ виробництва ацетилену термоокислювальним піролізом метану (природного газу), коксовий газ, ін.

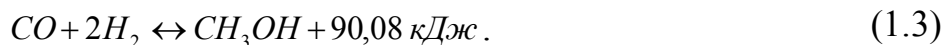
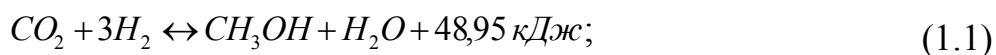
У теперішній час найбільш розповсюдженою сировиною є природний газ та газу нафтопереробки, які піддають паровій, парокисневій, або парокиснево-вуглекислотній конверсія метану і його гомологів з метою отримання технологічного газу для СМ: суміші ($\text{CO} + \text{CO}_2 + \text{H}_2$).

Зважаючи на обмежені запаси нафти та природного газу в надрах України, стрімке зростання світових цін на них, у майбутньому, напевно, відбудеться неминучий перехід у нашій державі на використання як сировини для виробництва метанолу, вищих спиртів, аміаку вугілля та коксового газу [1].

1.2 Макроскопічний механізм синтезу метанолу

Впродовж тривалого часу вважалося (без надсерйозних для того причин, варто зауважити), що вуглець у молекулі CH_3OH походить з молекули оксиду вуглецю (II) [2]. Проте у 1975 році Розовським О. Я. і Лін Г. І. на основі фундаментальних досліджень за допомогою методів відносних селективностей, мічених атомів, а також прямого експерименту [3] встановлено інший макромеханізм процесу утворення метанолу, який не передбачався класичними концепціями. Цими вченими доказано, а потім іншими дослідниками підтверджено: на оксидних каталізаторах власне СМ перебігає шляхом гідрування CO_2 (а не CO) з утворенням метанолу й води [1].

Запишемо всі вище згадані реакції:



1.3 Термодинаміка синтезу метанолу

Температурні залежності констант рівноваги реакцій (1.1) та (1.2) мають наступний вигляд [1]:

$$\lg Kp_M = \lg \frac{P_{CH_3OH}^* \cdot P_{H_2O}^*}{P_{CO_2}^* \cdot (P_{H_2}^*)^3} = \quad (1.4)$$

$$= \frac{1581,7}{T} - 8,7639 \cdot \lg T + 2,1105 \cdot 10^{-3} \cdot T - 1,9303 \cdot 10^{-7} \cdot T^2 + 15,0921 ;$$

$$\lg Kp_K = \lg \frac{P_{CO_2}^* \cdot P_{H_2}^*}{P_{CO}^* \cdot P_{H_2O}^*} = \quad (1.5)$$

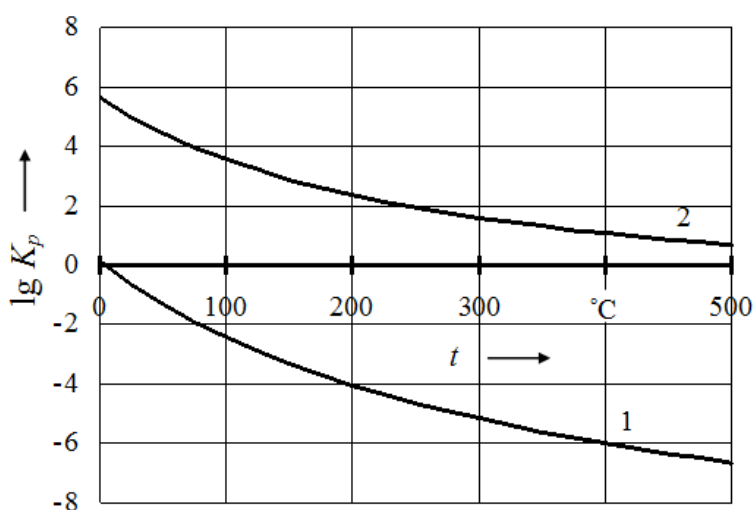
$$= \frac{2167}{T} - 0,5194 \cdot \lg T + 1,037 \cdot 10^{-3} \cdot T - 2,331 \cdot 10^{-7} \cdot T^2 - 1,2777 ,$$

де Kp_M — константа рівноваги реакції синтезу метанолу (1.1), атм^{-2} ;

Kp_K — константа рівноваги реакції конверсії оксиду карбону (II) (1.2);

T — температура, за якої досліджується рівновага, К.

На рисунку 1.1 зображено характер зміни значень констант рівноваги в залежності від температури [1].



1 — $CO_2 + 3H_2 \leftrightarrow CH_3OH + H_2O$; 2 — $CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2$.

Рисунок 1.1 — Залежність констант рівноваги реакцій, які перебігають при синтезі метанолу, від температури

Реакції (1.1), (1.2) екзотермічні, тому їх константи рівноваги з підвищенням температури зменшуються, і, як наслідок, зменшується концентрація метанолу в рівноважній суміші. Це підтверджується даними, які наведені в табл. 1.2 (початкова суміш, % об.: CO₂ — 6; CO — 12; H₂ — 58; інертів (CH₄+N₂) — 24; H₂/CO=4,83; $f' = (H_2+CO_2)/(CO+CO_2) = 3,89$) та на рисунку 1.1.

Таблиця 1.2 — Вплив температури процесу на склад рівноважної суміші, P = 4,9 МПа [2]

Температура, °C	Рівноважна суміш, % об.						Рівноважний ступінь перетворення, % відн.	
	CO ₂	CO	H ₂	H ₂ O	CH ₃ OH	CH ₄ +N ₂	CO+CO ₂	H ₂
180	5,99	0,35	40,50	2,20	18,22	32,74	74,2	48,8
200	6,56	0,99	42,88	1,40	16,33	31,84	68,4	44,24
220	6,69	2,15	44,95	1,03	14,32	30,86	61,8	39,68
240	6,57	4,19	47,70	0,79	11,32	29,43	51,3	32,93
260	6,26	6,55	50,46	0,72	8,12	27,89	38,8	25,1
280	5,88	8,92	53,09	0,71	4,99	26,41	25,3	16,8
300	5,79	10,43	55,04	0,84	2,69	25,21	14,2	9,6

Реакція (1.2) перебігає без зміни об'єму; (1.1) — зі значним зменшенням об'єму. Аналіз рівнянь (1.4) та (1.5) показує, що збільшення тиску при даних температурі й складі початкової суміші призведе до зростання рівноважних концентрацій метанолу та ступенів перетворення водню й двооксиду вуглецю. Вплив тиску на склад рівноважної суміші та рівноважну концентрацію метанолу показано в таблиці 1.3 (початкова суміш, % об.: CO₂ — 6; CO — 12; H₂ — 58; інерти — 24).

Таблиця 1.3 — Вплив тиску на склад рівноважної суміші при T = 260 °C [4]

Тиск, МПа	Рівноважна суміш, % об.						Рівноважний ступінь перетворення, %	
	CO ₂	CO	H ₂	інерти	H ₂ O	CH ₃ OH	CO+CO ₂	H ₂
2,94	6,11	8,47	52,98	26,57	0,53	5,34	26,8	17,5
4,91	6,27	6,38	50,24	28,02	0,73	8,36	39,9	25,7
7,36	6,29	4,24	47,09	29,06	1,11	11,67	52,6	34,2
9,81	6,11	2,93	44,66	30,72	1,57	14,01	60,8	39,8

Таким чином, для отримання високих рівноважних концентрацій метанолу і, відповідно, досягнення високих ступенів перетворення оксидів вуглецю й водню бажані низькі температури 240... 260 °С на виході з реактора (низькотемпературній синтез). При цьому процес можна проводити під тиском 5,0... 10,0 МПа.

У практичних умовах, виходячи зі складу технологічного газу, технологічних передумов, вимог до якості метанолу-сирцю, техніко-економічних міркувань та ін., параметри синтезу встановлюють для кожного конкретного виробництва й вони не завжди співпадають із параметрами, які обґрунтовані як оптимальні з точки зору термодинаміки [1].

1.4 Кінетичні моделі синтезу метанолу

У роботі [5] проведено огляд найвідоміших кінетичних моделей СМ різних авторів ХХ ст. Наведемо частину з них.

Однією з перших запропонованих моделей синтезу метанолу була модель Клієра (1982 р.), що базувалася на уявленні про перебіг під час СМ реакцій обох оксидів карбону паралельно. Рівняння швидкості цільової реакції у цій моделі має наступний вигляд:

$$r_{CH_3OH} = \frac{A_1 A_2^3 \cdot \left(\frac{p_{CO_2}}{p_{CO}} \right)^3 \cdot A_3 A_5^2 \cdot \left(p_{CO} p_{H_2} - \frac{p_{CH_3OH}}{K_{p_1}} \right)}{\left(1 + A_2 \frac{p_{CO_2}}{p_{CO}} \right)^3 \cdot \left(1 + A_3 p_{CO} + A_4 p_{CO_2} + A_5 p_{H_2} \right)^3} + A_6 \cdot \left(p_{CO_2} - \frac{p_{CH_3OH} p_{H_2O}}{p_{H_2}^3 K_{p_2}} \right), \quad (1.6)$$

де A_i — константа швидкості, c^{-1} ;

p_i — парціальний тиск компонента, МПа;

K_{p_i} — константа рівноваги, $МПа^{-2}$.

Модель Вілла заснована на підході Ленгмюра-Хіншельвуда та враховує взаємодію адсорбованої молекули СО з двома молекулами водню:

$$r_{CH_3OH} = \frac{f_{CO} f_{H_2}^2 - \frac{f_{CH_3OH}}{K_p}}{(A_1 + A_2 f_{CO} + A_3 f_{CO} + A_4 f_{H_2})^3}, \quad (1.7)$$

де A_i — константа швидкості, c^{-1} ;

f_i — парціальна фугітивність компоненту, МПа;

K_p — константа рівноваги, $МПа^{-2}$.

Перша вітчизняна модель, що застосовувалась для опису СМ на цинк-хромових каталізаторах, була виведена з припущення, що синтез відбувається з CO , а лімітуючою стадією є адсорбція водню:

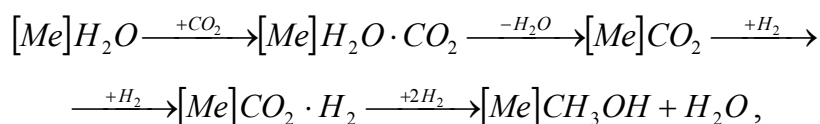
$$r_{CH_3OH} = k \cdot \left(\frac{p_{CO}^{1/2} p_{H_2}}{p_{CH_3OH}^{2/3}} - \frac{1}{K_p} \cdot \frac{p_{CH_3OH}^{1/3}}{p_{CO}^{1/2} p_{H_2}} \right), \quad (1.8)$$

де k — константа швидкості, $МПа^{1/6}/c$;

p_i — парціальний тиски компоненту, МПа;

K_p — константа рівноваги, $МПа^{-2}$.

І власне модель, за якою проводились наші розрахунки, — модель Розовського А. Я., що, як зазначалося вище, передбачає утворення метанолу з CO_2 . Перша стадія синтезу — «ударне» заміщення міцно хемосорбованої води молекулами CO_2 :



де $[Me]$ — активний центр на поверхні каталізатора.

Припускалось, що синтез сильно вповільнюється водою, адже протікає на каталітичних центрах однієї природи.

Кінетичні рівняння СМ та конверсії CO_2 в CO відповідно мають вигляд:

$$W_M = \frac{1}{m_{\text{кат}}} \cdot \frac{dn_{\text{CH}_3\text{OH}}}{d\tau} = \frac{k_M \cdot K_1 \cdot P_{\text{CO}_2} \cdot P_{\text{H}_2} \cdot \left(1 - \frac{1}{Kp_M} \cdot \frac{P_{\text{CH}_3\text{OH}} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}_2}^3 \cdot P_{\text{CO}_2}}\right)}{K_1 \cdot P_{\text{CO}_2} + K_2 \cdot P_{\text{H}_2\text{O}} + K_1 \cdot K_2 \cdot P_{\text{CO}_2} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}}, \quad (1.9)$$

$$W_K = \frac{1}{m_{\text{кат}}} \cdot \frac{dn_{\text{CO}_2}}{d\tau} = \frac{k_K \cdot K_2 \cdot P_{\text{H}_2\text{O}} \cdot P_{\text{CO}} \cdot \left(1 - \frac{1}{Kp_K} \cdot \frac{P_{\text{CO}_2} \cdot P_{\text{H}_2}}{P_{\text{H}_2\text{O}} \cdot P_{\text{CO}}}\right)}{K_1 \cdot P_{\text{CO}_2} + K_2 \cdot P_{\text{H}_2\text{O}} + K_1 \cdot K_2 \cdot P_{\text{CO}_2} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}}, \quad (1.10)$$

де $m_{\text{кат}}$ — маса каталізатора, т;

τ — час, с;

$n_{\text{CH}_3\text{OH}}$, n_{CO_2} — кількості речовин відповідно CH_3OH та CO_2 , моль;

k_M , k_K — константи швидкостей реакцій утворення метанолу та двооксиду вуглецю за реакціями (1.1) та (1.2) відповідно, моль/(т·с·МПа);

K_1 , K_2 — константи рівноваги стадій адсорбції CO_2 та H_2O відповідно, МПа⁻¹;

P_i — поточні парціальні тиски учасників реакцій, МПа.

1.5 Моделювання кінетики синтезу метанолу

Найбільш популярними напрямками моделювання СМ є оптимізація роботи реакторів, модернізація технологічних схем та розробка систем керування промисловим процесом. Так у роботах закордонних вчених [7-9] моделюється робота відповідно багатотрубного, радіального реакторів СМ та вивчається вплив зміни структури потоків на продуктивність за цільовим компонентом.

Серед робіт вітчизняних вчених можна знайти направлену на розробку системи управління процесом синтезу метанолу з комбінованою моделлю для впровадження на ПАТ «Сєвєродонецьке об'єднання Азот» [10]. Авторами розробляється теоретична модель, коефіцієнти якої в подальшому коректуються на основі статистичних експериментальних даних з промислової установки.

У роботі [11] автори пропонують дві схеми-конструкції реакторів СМ, що мають забезпечити приблизно вдвічі більший вихід спирту, ніж стандартні. Щоправда, не зовсім зрозуміло, за рахунок чого.

Більш близькими до нашої є роботи [12-14]. Перші дві мають спільних авторів та містять інформацію про адаптацію та використання однієї з кінетичних моделей утворення CH_3OH з CO та дані стосовно складу технологічного газу, отримані з промислової установки. Крім того, в роботі [13] запропоновано варіанти урахування ступеня дезактивації каталізатора та реконструкції установки з впровадженням у технологічну схему реактора передкаталізу.

Автори ж роботи [14] для розрахунків використовували кінетичну модель, що передбачає утворення метанолу з CO_2 . Ними запропоновані та математично підтверджені незначні модернізації технологічної схеми та напрямків газових потоків.

Поданий в роботі літературний огляд можна підсумувати наступним чином: синтез метанолу є надважливою галуззю хімічної промисловості; це призвело до численних наукових, з ним пов'язаних, досліджень; результатом цих досліджень стала велика кількість різноманітних кінетичних теорій та моделей, що в більшій чи меншій мірі (залежно від складу вихідного газу, параметрів проведення процесу, застосовуваного каталізатора та ін.) вдало описують процес синтезу; чималі труднощі для застосування тієї чи іншої моделі становить невелика докладність їх опису авторами: не завжди чітко зрозуміло, де брати ту чи іншу константу, з'являються помилки через неуважність видавництва або автора джерела та ін. Тож адаптація теоретичних моделей для проведення практичних розрахунків є доволі актуальною задачею. Саме цим ми і займалися в першій частині нашої роботи.

1.6 Розрахунок необхідного для проведення синтезу об'єму каталізатора

Кінцевим результатом виконаного нами у ході роботи над дисертацією розрахунку є об'єм каталізатора, що має бути завантажений у колону синтезу. Проте це лише один з варіантів його застосування. По-перше, він дозволяє спостерігати за впливом складу вихідного газу на процес утворення метанолу;

по-друге, — тим чи іншим способом експериментувати з часом контакту та витратою вихідного газу та, на жаль, за відсутності температурних залежностей констант рівноваги, лише в обмежених границях — температурами проведення процесу. Крім того, даний розрахунок може бути використаний у навчальному процесі (наприклад, під час вивчення дисципліни «Комп'ютерні технології у науковій та інженерній діяльності в технології неорганічних речовин») як приклад числового інтегрування системи диференціальних рівнянь з метою проведення технологічного розрахунку.

Всі розрахунки здійснено у середовищі Mathcad 15.

Склад газу за полицями взято з матеріального балансу, складеного авторами [6].

Вихідні дані.

Тиск процесу P , МПа — 5.

Насипна густина каталізатора $\rho_{\text{кат}}$, т/м³ — 1,3.

Ступінь використання поверхні η , частка — 0,5.

Склад газу на вході до кожної полиці наведено в таблиці 1.4.

Таблиця 1.4 — Вихідні дані

Параметр	1 полиця	2 полиця	3 полиця	4 полиця
Витрата газу на вході, м ³ /год	891000	924200	957300	990500
Температура на вході $T_{\text{вх}}$, К	513	518,5	523,5	528
Об'ємна частка CH_3OH після полиці, частка	0,01	0,016	0,022	0,027
Вміст CO_2 на вході, частка	0,2282	0,2291	0,2301	0,2308
Вміст CO на вході, частка	0,2027	0,2011	0,2003	0,1978
Вміст H_2 на вході, частка	0,4630	0,4539	0,4468	0,4357
Вміст CH_3OH на вході, частка	0,0041	0,0100	0,0160	0,0210
Вміст H_2O на вході, частка	0,0009	0,0030	0,0040	0,0070
Вміст інертних газів, частка	0,1011	0,1029	0,1028	0,1077

Постійні кінетичних рівнянь (1.9) та (1.10) за температури синтезу 240 °С та за умови 30 % ступеня дезактивації каталізатора [3]:

$$k_M = 4,1 \text{ мкмоль } \text{CH}_3\text{OH}/(\text{г кат-ра} \cdot \text{с} \cdot \text{МПа});$$

$$k_K = 4,15 \cdot K_{p_K} \text{ мкмоль } \text{CO}_2/(\text{г кат-ра} \cdot \text{с} \cdot \text{МПа});$$

$$K_1 = 18 \text{ МПа}^{-1};$$

$$K_2 = 23 \text{ МПа}^{-1}.$$

Розрахунок.

Задачею здійснюваного розрахунку, нагадаємо, є визначення необхідного для досягнення певного виходу метанолу об'єму каталізатора. Першим кроком до розв'язання цієї задачі є визначення часів контакту газової суміші з шарами каталізатора, необхідних для досягнення певного значення вмісту метанолу, на виході з кожної з чотирьох полиць. Ця мета досягається шляхом розв'язання системи диференціальних рівнянь (1.9) і (1.10).

Для проведення числового інтегрування цієї системи необхідно здійснити математичні перетворення з правими та лівими частинами рівнянь (1.9) і (1.10) таким чином, щоб врешті-решт залишились лише дві невідомі (не беручи у рахунок час τ).

Одним з варіантів такого перетворення є такий, за якого ліві частини складуть вирази $\frac{dx_{\text{CO}_2}}{d\tau}$ та $\frac{dx_{\text{CO}}}{d\tau}$, а усі парціальні тиски після знаків «дорівнює» будуть виражені через ці два ступеня перетворення: x_{CO_2} та x_{CO} .

Для реалізації цього задуму виконуються наступні кроки:

1. Обидві частини рівняння (1.9) множаться на масу каталізатора $m_{\text{кат}}$.
2. З виразу поточної кількості речовини метанолу:

$$n_{\text{CH}_3\text{OH}} = n_{\text{CH}_3\text{OH}}^0 + n_{\text{CO}_2}^0 \cdot x_{\text{CO}_2},$$

дістаємо:

$$dn_{CH_3OH} = n_{CO_2}^0 \cdot dx_{CO_2}.$$

Підставляючи отриманий вираз у рівняння швидкості утворення метанолу та ділячи обидві його частини на $n_{CO_2}^0$, отримуємо шукану ліву частину:

$$\frac{dx_{CO_2}}{d\tau} = \frac{k_M \cdot K_1 \cdot P_{CO_2} \cdot P_{H_2} \cdot \left(1 - \frac{1}{K_M} \cdot \frac{P_{CH_3OH} \cdot P_{H_2O}}{P_{H_2}^3 \cdot P_{CO_2}}\right)}{K_1 \cdot P_{CO_2} + K_2 \cdot P_{H_2O} + K_1 \cdot K_2 \cdot P_{CO_2} \cdot P_{H_2O}} \cdot \frac{m_{кам}}{n_{CO_2}^0}. \quad (1.11)$$

Аналогічним чином проводимо перетворення з кінетичним рівнянням утворення CO_2 . В результаті маємо:

$$\frac{dx_{CO}}{d\tau} = \frac{k_K \cdot K_2 \cdot P_{H_2O} \cdot P_{CO} \cdot \left(1 - \frac{1}{K_K} \cdot \frac{P_{CO_2} \cdot P_{H_2}}{P_{H_2O} \cdot P_{CO}}\right)}{K_1 \cdot P_{CO_2} + K_2 \cdot P_{H_2O} + K_1 \cdot K_2 \cdot P_{CO_2} \cdot P_{H_2O}} \cdot \frac{m_{кам}}{n_{CO}^0}. \quad (1.12)$$

3. Поточні парціальні тиски учасників перетворень, якщо знехтувати зміною об'єму газової суміші, виражаються через ступені перетворення CO та CO_2 наступним чином:

$$P_{CO_2} = P \cdot (N_{CO_2}^0 \cdot (1 - x_{CO_2}) + N_{CO}^0 \cdot x_{CO}); \quad (1.13)$$

$$P_{H_2} = P \cdot (N_{H_2}^0 - 3 \cdot N_{CO_2}^0 \cdot x_{CO_2} + N_{CO}^0 \cdot x_{CO}); \quad (1.14)$$

$$P_{CH_3OH} = P \cdot (N_{CH_3OH}^0 + N_{CO_2}^0 \cdot x_{CO_2}); \quad (1.15)$$

$$P_{H_2O} = P \cdot (N_{H_2O}^0 + N_{CO_2}^0 \cdot x_{CO_2} - N_{CO}^0 \cdot x_{CO}); \quad (1.16)$$

$$P_{CO} = P \cdot (N_{CO}^0 \cdot (1 - x_{CO})), \quad (1.17)$$

де N_i^0 — мольні частки учасників процесу у вихідній суміші;

P — тиск, за якого проводиться процес, МПа.

4. Величини $n_{CO_2}^0$ та n_{CO}^0 , моль, що фігурують у рівняннях (1.11) і (1.12), являють собою кількості відповідно CO_2 та CO , що контактують з каталізатором у кожний момент часу за умови заданої витрати газової суміші та початкових їх концентрацій:

$$n_{CO_2}^0 = \frac{R_{CO_2}^0}{V_m} \cdot \tau = \frac{R \cdot N_{CO_2}^0}{V_m} \cdot \frac{V_{кат}}{R} = \frac{N_{CO_2}^0 \cdot m_{кат}}{V_m \cdot \rho_{кат}},$$

де R — витрата вихідної газової суміші, m^3/c ;

$V_{кат}$, $m_{кат}$, $\rho_{кат}$ — відповідно об'єм, маса та насипна густина каталізатора, що завантажуються у реактор, m^3 , t , t/m^3 ;

V_m — молярний об'єм ідеального газу за н. у., $m^3/моль$.

Вираз для n_{CO}^0 можна отримати аналогічно:

$$n_{CO}^0 = \frac{N_{CO}^0 \cdot m_{кат}}{V_m \cdot \rho_{кат}}.$$

Після відповідних заміन у рівняннях (1.11) та (1.12) та нескладних спрощень отримуємо кінцевий варіант системи, який можна використовувати безпосередньо для розрахунків:

Числове інтегрування отриманих рівнянь з допомогою функції Mathcad `rkfixed()`, синтаксис якої з частиною результатів для першої полки можна побачити на рисунку 1.2 (аргументи функції `rkfixed()`: x — вектор початкових умов; 0, 6 — межі інтегрування, c ; 10000 — кількість кроків інтегрування; D — система диференціальних рівнянь), дає можливість побудувати графіки $x_{CO_2} = f(\tau)$ та $x_{CO} = f(\tau)$ (на одній координатній площині, рисунок 1.3) та $N_{CO_2} = f(\tau)$, $N_{H_2} = f(\tau)$, $N_{CH_3OH} = f(\tau)$, $N_{H_2O} = f(\tau)$, $N_{CO} = f(\tau)$ (на іншій, рисунок 1.4). 3

останнього після масштабування осей (рисунок 1.5) визначаємо час контакту, необхідний для забезпечення заданої умовою об'ємної частки метанолу на виході з полиці.

Знаючи час контакту, можна розрахувати об'єм каталізатора на кожній з полиць з урахуванням ступеня використання поверхні η , м³:

$$V_{кат} = \frac{R \cdot \tau}{\eta}. \quad (1.19)$$

Після цього, використовуючи рівняння (1.12)–(1.16), розраховуємо склад (% об.) газу на виходах з полиць. Значення ступенів перетворення беремо з таблиці результатів роботи функції `rkfixed()` (відповідні визначеному з графіка часу). Через нехтування зміною об'єму системи розрахована мольна частка метанолу на виході з полки може дещо відрізнятися від очікуваної. У такому випадку треба трохи під корегувати значення часу та за тим самим принципом знайти нові ступені перетворення.

Отримані результати зведено до таблиці 1.5.

Таблиця 1.5 — Результати розрахунку

Параметр	1 полиця	2 полиця	3 полиця	4 полиця
Об'ємна частка CH ₃ OH після полиці, частка (вихідні дані)	0,01	0,016	0,022	0,027
Вміст CO ₂ на вході, %	22,82	22,91	23,01	23,08
Вміст CO ₂ на виході, %	22,49	22,70	22,84	23,11
Вміст CO на вході, %	20,27	20,11	20,03	19,78
Вміст CO на виході, %	20,52	20,24	20,12	19,67
Вміст H ₂ на вході, %	46,30	45,39	44,68	43,57
Вміст H ₂ на виході, %	45,01	44,24	43,56	42,67
Вміст CH ₃ OH на вході, %	0,41	1,00	1,60	2,10
Вміст CH ₃ OH на виході, %	1,04	1,62	2,22	2,71
Вміст H ₂ O на вході, %	0,09	0,30	0,40	0,70
Вміст H ₂ O на виході, %	0,71	0,79	0,85	0,95
Вміст інертів на вході, %	10,11	10,29	10,28	10,77

Вміст інертів на виході, %	10,24	10,41	10,40	10,90
Час контакту, с	0,038	0,042	0,048	0,059
Ступінь перетворення, CO ₂ , %	2,7	2,6	2,6	2,5
Ступінь перетворення CO, %	0,03	0,56	0,77	1,7
Об'єм каталізатора, м ³	18,8	21,6	25,5	32,5
Σ, м³	98,4			
Продуктивність за CH ₃ OH (ректифікат), т/год	32,05			

Рисунок 1.2 — Використання функції `rkfixed()`

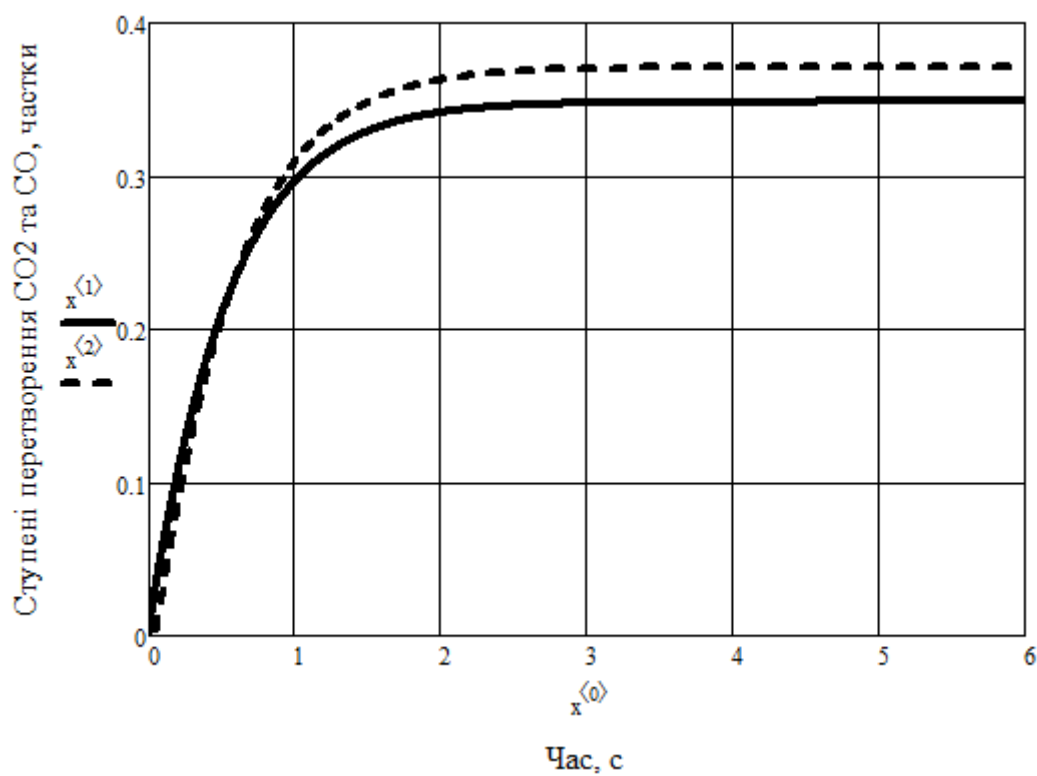


Рисунок 1.3 — Графік змін ступенів перетворення CO_2 та CO у часі

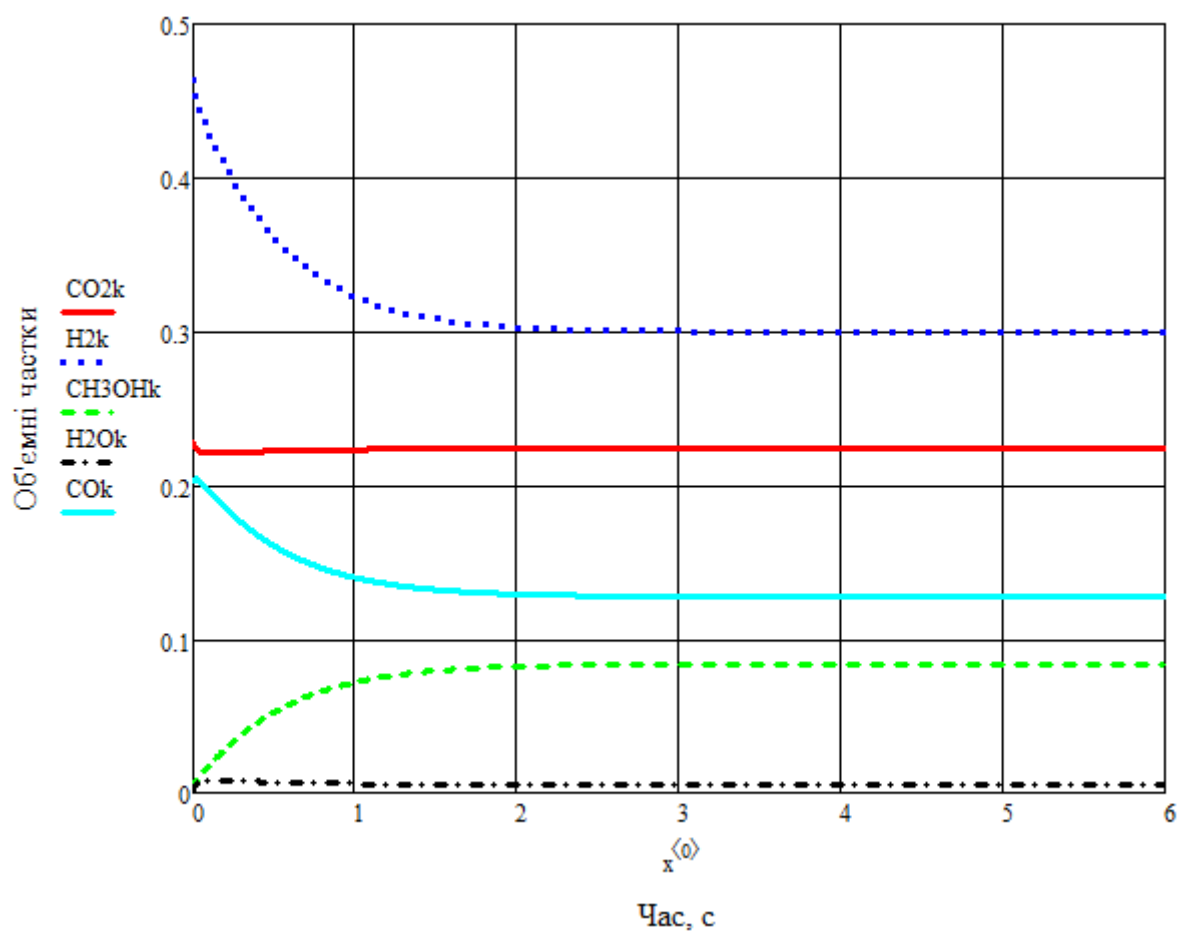


Рисунок 1.4 — Графік змін об'ємних часток компонентів у часі

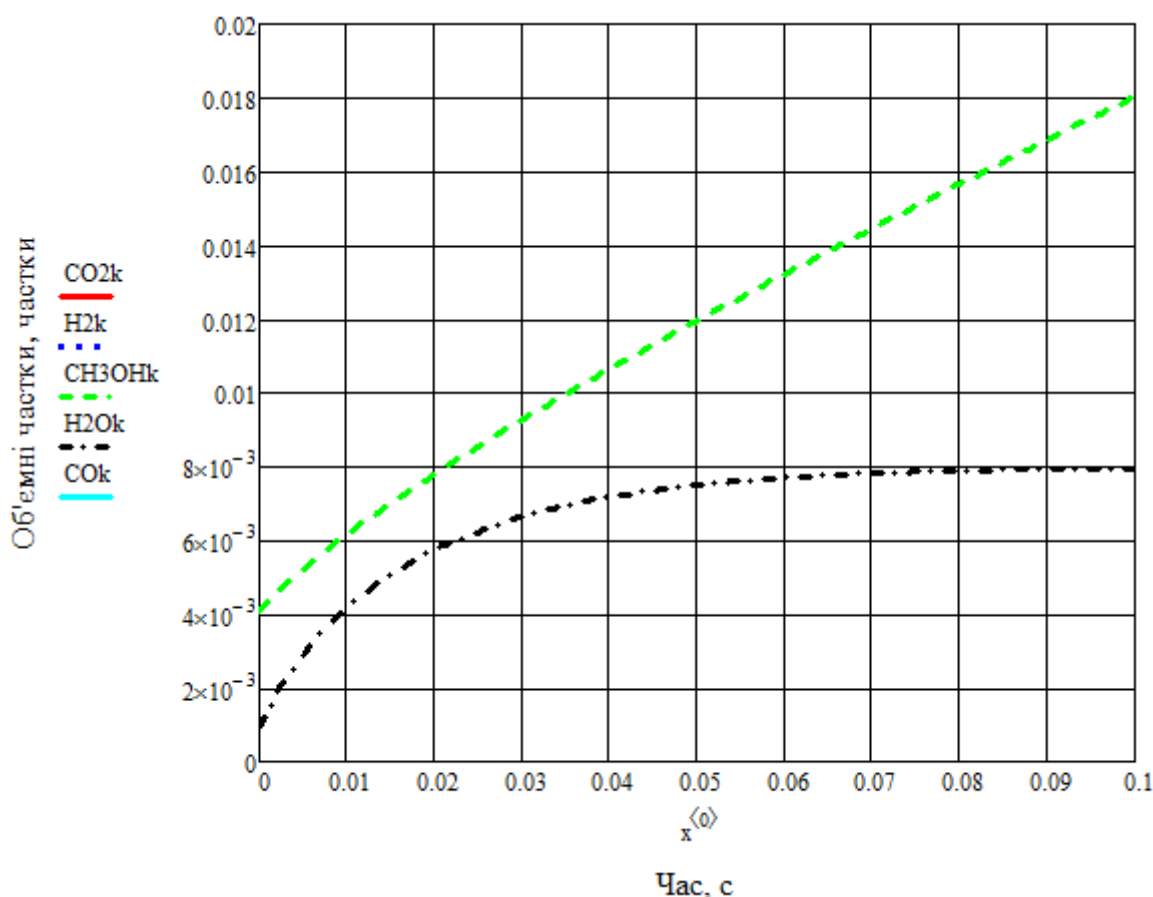


Рисунок 1.5 — Графік змін об'ємних часток компонентів у часі (масштабований)

1.7 Розрахунок за даними досліджень Томського політехнічного університету

Як уже зазначалось у підрозділі 1.5, в роботах [5] і [12] авторами наведені промислові дані та дані власного розрахунку, признаного адекватним, роботи установки М-750 ТОВ «Сибметакхим», м. Томськ. Ці дані (таблиця 1.6) були використані нами для апробації створеної програми на альтернативних вихідних умовах синтезу.

Таблиця 1.6 — Результати перевірних розрахунків з використанням промислових даних, мол. % [12]

Технологічний потік		CO	CO ₂	H ₂	CH ₃ OH	H ₂ O	Інерти
1	2	3	4	5	6	7	8
Промислові дані	Вхід на 1 шар	3,069	2,000	82,483	0,475	0,077	11,896
Розрахунок	Вихід з 1 шару	1,695	1,298	80,879	2,807	0,875	12,446

Продовження таблиці 1.6

1	2	3	4	5	6	7	8
Розрахунок	Вхід на 2 шар	2,083	1,496	81,332	2,148	0,650	12,291
	Вихід з 2 шару	1,065	1,127	80,361	3,705	1,083	12,659
	Вхід на 3 шар	1,569	1,346	80,894	2,893	0,830	12,468
	Вихід з 3 шару	0,543	0,908	79,821	4,538	1,336	12,854
	Вхід на 4 шар	1,076	1,138	80,382	3,681	1,070	12,653
	Вихід з 4 шару	0,321	0,724	79,461	4,994	1,538	12,962
Промислові дані	Вихід з 4 шару	0,410	0,706	79,472	4,898	1,565	12,949

Для правильної інтерпретації отриманих результатів слід зробити деякі зауваження стосовно характеристик роботи установки М-750.

Реакторний блок синтезу метанолу агрегату М-750 — вискоєфективна циркуляційна схема з двома паралельними чотириполичними реакторами. Оскільки в період від початку до закінчення кампанії зменшується активність каталізатора, проектні технологічні параметри синтезу постійно змінюються:

- потік свіжого синтез-газу від 346 200 до 367 600 Нм³/год;
- потік циркуляційного газу від 1 862 000 до 2 178 000 Нм³/год;
- тиск на вході в реактор від 70,7 до 84,8 кгс/см²;
- середня температура шарів — основний параметр, що впливає на продуктивність шару каталізатора в умовах падіння його активності; у відповідності до термодинамічних основ реакції синтезу метанолу її підвищують по мірі спадання активності каталізатора від 225 до 255 °С [15].

Виходячи з того, що ми маємо у своєму розпорядженні лише дані складу технологічного газу, оцінити адекватність результатів роботи створеної програми можна лише приблизно. У таблиці 1.7 наведено результати проведеного нами розрахунку у порівнянні з літературними даними (таблиця 1.6). Підбір значень тиску ($P = 7,4$ МПа) та температури ($T = 503$ К) склав декілька ітерацій.

Підсумовуючи, можна сказати: в ході написання розділу проведено більш-менш пристойну роботу з більш-менш позитивними результатами — створено програму для пошарового розрахунку синтезу метанолу на основі сучасних

уявлень про механізм його утворення на мідь-цинк-алюмінієвому каталізаторі, яка дозволяє на основі даних стосовно складу вихідного газу, що надходить на полку, температури та тиску визначати склад, що відповідає певному часу контакту, та об'єм каталізатора, який цей час здатен забезпечувати. Адекватність програми перевірено на двох суттєво відмінних наборах промислових даних.

Таблиця 1.7 — Порівняння розрахунку з літературними даними

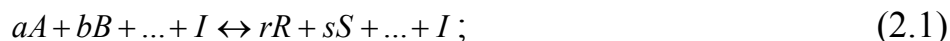
Технологічний потік		CO	CO ₂	H ₂	CH ₃ OH	H ₂ O	Інерти
1	2	3	4	5	6	7	8
Промислові дані	Вхід на 1 шар	3,069	2,000	82,483	0,475	0,077	11,896
Розрахунок [12]	Вихід з 1 шару	1,695	1,298	80,879	2,807	0,875	12,446
Наш розрахунок	Вихід з 1 шару	1,644	1,351	80,933	2,805	0,822	12,445
Розрахунок [12]	Вхід на 2 шар	2,083	1,496	81,332	2,148	0,650	12,291
	Вихід з 2 шару	1,065	1,127	80,361	3,705	1,083	12,659
Наш розрахунок	Вихід з 2 шару	1,019	1,188	80,427	3,690	1,022	12,654
Розрахунок [12]	Вхід на 3 шар	1,569	1,346	80,894	2,893	0,830	12,468
	Вихід з 3 шару	0,543	0,908	79,821	4,538	1,336	12,854
Наш розрахунок	Вихід з 3 шару	0,518	0,92	79,826	4,552	1,324	12,859
Розрахунок [12]	Вхід на 4 шар	1,076	1,138	80,382	3,681	1,070	12,653
	Вихід з 4 шару	0,321	0,724	79,461	4,994	1,538	12,962
Наш розрахунок	Вихід з 4 шару	0,346	0,777	79,547	4,907	1,481	12,942
Промислові дані	Вихід з 4 шару	0,410	0,706	79,472	4,898	1,565	12,949

2 РОЗРАХУНОК РІВНОВАГИ ХІМІКО-ТЕХНОЛОГІЧНИХ ПРОЦЕСІВ

У першій частині даного розділу ми звернемо увагу на деякі нюанси традиційних методів розрахунку рівноваги систем, в яких відбуваються реакції зі зміною об'єму. У другій наведемо альтернативний (кінетичний) метод розрахунку стану рівноваги ХТП.

2.1 Короткі теоретичні відомості

Будь-який хімік-технолог стикався з необхідністю розрахунку рівноваги хімічного процесу. Тим чи іншим чином цього питання торкаються, наприклад, автори [16], [17], [18], [19]. Найбільш повно та конкретно воно висвітлено у навчальному посібнику [20]. Так для реакції (2.1) розглядаються одразу декілька варіантів розрахунку: з використанням понять глибини проходження реакції (рівняння (2.2)), ступеня перетворення (рівняння (2.3)), закону збереження кількості атомів (рівняння (2.4)) та матеріального балансу.



$$\frac{\Delta n_A}{a} = \frac{\Delta n_B}{b} = -\frac{\Delta n_R}{r} = \dots = \Delta \xi, \quad (2.2)$$

де Δn_i — зміна кількості речовини i до моменту досягнення рівноваги, моль;

$\Delta \xi$ — глибина проходження реакції.

$$\begin{aligned} X_A &= \frac{n_{A_0} - n_A}{n_{A_0}}; \\ n_B &= n_{B_0} - \frac{b}{a} n_{A_0} X_A; \\ &\dots \\ n_S &= n_{S_0} + \frac{s}{a} n_{A_0} X_A, \end{aligned} \quad (2.3)$$

де X_A — ступінь перетворення речовини A ;

n_i — рівноважна кількість речовини i ;

n_{i_0} — початкова кількість речовини i .

$$\begin{aligned}
 \Sigma E_{1,i} n_{i_0} &= E_{1,A} n_{A_0} + E_{1,B} n_{B_0} + \dots + E_{1,S} n_{S_0}, \\
 \Sigma E_{2,i} n_{i_0} &= E_{2,A} n_{A_0} + E_{2,B} n_{B_0} + \dots + E_{2,S} n_{S_0}, \\
 &\dots \\
 \Sigma E_{k,i} n_{i_0} &= E_{k,A} n_{A_0} + E_{k,B} n_{B_0} + \dots + E_{k,S} n_{S_0}; \\
 \Sigma E_{1,i} n_i &= E_{1,A} n_A + E_{1,B} n_B + \dots + E_{1,S} n_S, \\
 \Sigma E_{2,i} n_i &= E_{2,A} n_A + E_{2,B} n_B + \dots + E_{2,S} n_S, \\
 &\dots \\
 \Sigma E_{k,i} n_i &= E_{k,A} n_A + E_{k,B} n_B + \dots + E_{k,S} n_S,
 \end{aligned} \tag{2.4}$$

де $E_{k,i}$ — кількість атомів елементу k в речовині i .

Наступним кроком за всіма методами є використання рівняння (2.5).

$$K_p = \frac{n_R^r \cdot n_S^s}{n_A^a \cdot n_B^b} \left(\frac{P}{\sum n_i} \right)^{\Delta v}, \tag{2.5}$$

де K_p — константа рівноваги, МПа ^{Δv} ;

P — тиск у системі, МПа;

Δv — різниця сум коефіцієнтів перед речовинами у правій та у лівій частинах рівняння ($\Delta v = r + s - a - b$).

Проте ніхто ніколи не звертав нашу, студентів, увагу на те, що даний розрахунок є розрахунком **ізобарного** процесу. Дійсно, майже завжди у ТНР ми стикаємось з безперервними, режимними процесами. Проте іноді доводиться-таки розраховувати періодичні, **ізохорні** реактори та реакції, що в них відбуваються. Далі на прикладах ми продемонструємо відмінності цих двох розрахунків як для

одного з традиційних методів (з використанням ступеня перетворення), так і для запропонованого нами альтернативного — кінетичного.

Суть кінетичного розрахунку рівноваги полягає у твердженні: «рівновага — частковий випадок кінетики» (коли час τ прямує до нескінченності). Якщо ми маємо значення вихідних тисків (для визначеності будемо розглядати газофазні реакції) компонентів суміші та константи рівноваги реакцій, що відбуваються в системі, то, задавшись будь-якими значеннями констант швидкостей прямих реакцій та визначивши з рівняння зв'язку константи рівноваги з константами швидкостей константу зворотної реакції, за законом діючих мас ми можемо побудувати кінетичні криві кожного учасника перетворень. Звісно ж, ці кінетичні криві не відповідатимуть дійсним. Проте їх закінчення (плато) для певних значень K_p буде завжди однаковим, причому саме таким, що відповідає стану рівноваги.

2.2 Приклади розрахунку

Всі розрахунки виконані у середовищі Mathcad 15.

Розберемо алгоритм розрахунків більш конкретно та детально на прикладі найпростішої реакції. Для системи зі зміною об'єму нижче наведемо лише лістинги розрахунків з короткими зауваженнями та поясненнями.

Вихідні дані.

Реакція:



Тиск у системі, МПа — 5.

Об'єми компонентів, м³: А — 20; В — 5.

Константа рівноваги — 1.

2.2.1 Традиційний розрахунок

2.2.1.1 Ізобарний процес

Згідно з традиційним методом, вважаємо, що рівноважний ступінь перетворення компонента А складає X_A^* . Тоді рівноважні об'єми учасників реакції:

$$V_A^* = V_A^0 \cdot (1 - X_A^*); \quad (2.7)$$

$$V_B^* = V_B^0 + V_A^0 X_A^*, \quad (2.8)$$

де V_i^0 — початковий об'єм компоненту i , м³.

Рівноважні мольні (об'ємні) частки компонентів:

$$N_A^* = \frac{V_A^*}{V^*} = \frac{V_A^0 \cdot (1 - X_A^*)}{V_A^* + V_B^*} = \frac{V_A^0 \cdot (1 - X_A^*)}{V_A^0 \cdot (1 - X_A^*) + V_B^0 + V_A^0 X_A^*}; \quad (2.9)$$

$$N_B^* = \frac{V_B^*}{V^*} = \frac{V_B^0 + V_A^0 X_A^*}{V_A^0 \cdot (1 - X_A^*) + V_B^0 + V_A^0 X_A^*}. \quad (2.10)$$

Розв'язуючи рівняння константи рівноваги, отримуємо значення X_A^* та за рівняннями (2.9) та (2.10) розраховуємо значення рівноважних мольних часток реагентів:

$$K_p = \frac{p_B^*}{p_A^*} = \frac{N_B^* \cdot P}{N_A^* \cdot P} = \frac{N_B^*}{N_A^*} = \frac{V_B^0 + V_A^0 X_A^*}{V_A^0 \cdot (1 - X_A^*)}. \quad (2.10)$$

Після цього розраховуємо рівноважні тиски:

$$\begin{aligned} p_A^* &= N_A^* \cdot P; \\ p_B^* &= N_B^* \cdot P. \end{aligned} \quad (2.11)$$

На рисунку 2.1 наведено лістинг розрахунку.

Дійсно, реакція перебігає без зміни об'єму, тож загальний об'єм газів та тиск у системі залишаються незмінними.

$K_p := 1$	$P := 5$	$VA0 := 20$	$VB0 := 5$	Вихідні дані
$x := 0.5$				Початкове наближення
Given				
$K_p = \frac{VB0 + VA0 \cdot x}{VA0 \cdot (1 - x)}$				Розв'язок рівняння
$x := \text{Find}(x) \rightarrow \frac{3}{8}$				
$NA := \frac{VA0 \cdot (1 - x)}{VA0 \cdot (1 - x) + VB0 + VA0 \cdot x} = 0.5$				Рівноважні мольні частки
$NB := \frac{VB0 + VA0 \cdot x}{VA0 \cdot (1 - x) + VB0 + VA0 \cdot x} = 0.5$				
$VA := VA0 \cdot (1 - x) = 12.5$	$VB := VB0 + VA0 \cdot x = 12.5$			Рівноважні об'єми

Рисунок 2.1 — Традиційний розрахунок рівноваги реакції (2.1) в умовах ізобарного режиму

2.2.1.2 Ізохорний процес

Відмінність розрахунку полягає у тому, що тепер у рівнянні (2.10) ми не маємо права виражати парціальні тиски учасників через загальний, адже сумарний тиск P в ході реакцій в загальному випадку буде змінюватись. З огляду на те, що тиск газу пропорційний його об'єму, за аналогією з рівняннями (2.7) та (2.8) можемо записати:

$$p_A^* = p_A^0 \cdot (1 - X_A^*); \quad (2.12)$$

$$p_B^* = p_B^0 + p_A^0 X_A^*, \quad (2.13)$$

де p_i^0 — парціальний тиск компоненту i на початку реакції, МПа.

Тоді рівняння константи рівноваги матиме вигляд:

$$K_p = \frac{p_B^*}{p_A^*} = \frac{p_B^0 + p_A^0 X}{p_A^0 \cdot (1 - X_A^*)}$$

Після його розв'язання за рівняннями (2.12) та (2.13) можна розрахувати рівноважні парціальні тиски реагентів, знайти їх мольні частки в рівноважній суміші та об'єми як за умов синтезу в реакторі, так і приведені до н. у. (якщо відомі температури початку та кінця реакції). Лістинг розрахунку наведено на рисунку 2.2.

$K_p := 1$	$P := 5$	$VA0 := 20$	$VB0 := 5$	Вихідні дані
$NA0 := \frac{VA0}{VA0 + VB0} = 0.8$	$NB0 := \frac{VB0}{VA0 + VB0} = 0.2$			Мольні частки
$pA0 := P \cdot NA0 = 4$	$pB0 := P \cdot NB0 = 1$			
$x := 0.5$				Початкове наближення
Given				
$K_p = \frac{pB0 + pA0 \cdot x}{pA0 \cdot (1 - x)}$				Розв'язок рівняння
$x := \text{Find}(x) \rightarrow \frac{3}{8}$				
$pA := pA0 \cdot (1 - x) = 2.5$				
$pB := pB0 + pA0 \cdot x = 2.5$				Рівноважні парціальні тиски
$NA := \frac{pA}{pA + pB} = 0.5$	$NB := \frac{pB}{pA + pB} = 0.5$			Рівноважні мольні частки

Рисунок 2.2 — Традиційний розрахунок рівноваги реакції (2.1) в умовах ізохорного режиму

2.2.2 Кінетичний розрахунок

2.2.2.1 Ізохорний процес

Як уже зазначалось у підрозділі 2.1, першим кроком у ході даного розрахунку є задання будь-якого значення в якості однієї з констант швидкостей

реакції. Друга розраховується з так званого рівняння зв'язку кінетики та термодинаміки хімічних реакцій:

$$K_p = \frac{k_1}{k_2},$$

де k_1 та k_2 — константи швидкостей відповідно прямої та зворотної реакцій.

Далі за рівняннями (2.14) та (2.15) визначають значення парціальних тисків компонентів у вихідній суміші:

$$p_A^0 = P \cdot N_A^0 = P \cdot \frac{V_A^0}{V_A^0 + V_B^0}; \quad (2.14)$$

$$p_B^0 = P \cdot \frac{V_B^0}{V_A^0 + V_B^0}, \quad (2.15)$$

складають систему кінетичних рівнянь:

та розв'язують її шляхом числового інтегрування. З результатів інтегрування отримують рівноважні значення тисків. Лістинг розрахунку, з якого видно, що рівноважні тиски компонентів (після виходу на плато) дорівнюють тим, що були отримані традиційним методом розрахунку — 2,5 МПа, наведено на рисунку 2.3.

У випадку, коли плато не досягається, необхідно збільшити інтервал інтегрування у виклику функції `rkfixed()`.

Рисунок 2.3 — Кінетичний розрахунок рівноваги реакції (2.1) в умовах ізохорного режиму

2.2.2.2 Ізобарний процес

Для кінетичного розрахунку рівноваги ізобарної системи необхідно провести деякі перетворення з кінетичними рівняннями.

Замінімо тиск p_A в системі (2.16) у відповідності з (2.14). Тоді:

і кінетичні рівняння (після спрощень) матимуть вигляд:

Лістинг програми наведено на рисунку 2.4.

Рисунок 2.4 — Кінетичний розрахунок рівноваги реакції (2.1) в умовах ізобарного режиму

2.3 Приклади розрахунку для системи зі зміною об'єму

В даному підрозділі ми наведемо приклади всіх чотирьох видів розрахунку для системи, в якій у ході перетворення відбувається зміна об'єму газів. На рисунку 2.5 — традиційний ізобарний; 2.6 — кінетичний ізобарний; 2.7 — традиційний ізохорний; 2.8 та 2.9 — кінетичний ізохорний розрахунки.

Вихідні дані.

Реакція, що відбувається:



Тиск у системі, МПа — 5.

Об'єми компонентів, м³: А — 20; В — 5.

Константа рівноваги — 1.

Рисунок 2.5 — Традиційний розрахунок рівноваги реакції (2.17) в умовах ізобарного режиму

Рисунок 2.6 — Кінетичний розрахунок рівноваги реакції (2.17) в умовах ізобарного режиму

Рисунок 2.7 — Традиційний розрахунок рівноваги реакції (2.17) в умовах ізохорного режиму

Рисунок 2.8 — Кінетичний розрахунок рівноваги реакції (2.17) в умовах ізохорного режиму

Рисунок 2.9 — Кінетичний розрахунок рівноваги реакції (2.17) в умовах ізохорного режиму (продовження)

В даному розділі розглянуто чотири варіанти розрахунку рівноваги ХТП: два з використанням ступеня перетворення (для ізобарного та ізохорного реакторів) — традиційні; та два (для тих самих умов) кінетичних. Результати розрахунків відповідних процесів обома методами повністю співпадають. Для кожного з методів немає обмежень за складністю системи, що розраховується — усі вони рівнозначні та рівноцінно вірні.

3 СКЛАДАННЯ СИСТЕМ КІНЕТИЧНИХ РІВНЯНЬ

У даному розділі мова піде про методику складання систем диференціальних рівнянь швидкостей хімічних реакцій за компонентами. Після наведення деяких стислих теоретичних засад у другій частині ми продемонструємо можливості розробленої нами невеличкої програми, яка виконує це завдання.

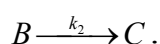
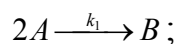
3.1 Короткі теоретичні відомості

Труднощі зі складанням кінетичних рівнянь можуть виникати у випадку, коли не всі коефіцієнти в рівняннях реакцій дорівнюють одиницям. Здавалося б ця проблема цілком вичерпується рівнянням (2.2) у диференціальній формі. Але, як показує практика, це не зовсім так.

Частіше за все в літературі як приклади наводяться саме «прості» реакції, в яких коефіцієнти перед усіма компонентами відсутні. Саме так складаються справи, наприклад, у посібнику [21] та методичних рекомендаціях [22]. У такому серйозному підручнику, як [23] автор на цьому питанні, на жаль, взагалі не зупиняється. У підручнику [24] ці принципи та методика не послідовні.

Більше того, у [21] подано наступну інформацію:

Реакції:



Кінетичні рівняння:

$$-\frac{dn_A}{d\tau} = \frac{k_1 n_A^2}{V};$$

$$\frac{dn_B}{d\tau} = \frac{k_1 n_A^2}{V} - k_2 n_B.$$

Але ж це не є вірно. Згідно з цією системою виходить, що доданок за першою реакцією для обох компонентів у якийсь проміжок часу за величиною є однаковим. Насправді ж кількість утвореної речовини В у будь-який момент, згідно з рівнянням реакції, вдвічі більша за кількість речовини А, що у той саме момент прореагувала.

Саме такі нюанси і покликана вирішити розроблена нами програмка.

3.2 Програма-генератор кінетичних рівнянь

В даному підрозділі ми наведемо лістинг коду написаної для автоматичного складання систем кінетичних рівнянь програми та опишемо процес роботи з нею.

3.2.1 Підготовка до роботи

Для виконання програми на персональному комп'ютері має бути встановлений інтерпретатор Python 3.4. Запуск програми може проводитися декількома способами (детальніше див. [25]). Ми розглянемо лише найбільш простий — за допомогою стандартного інтегрованого середовища розробки IDLE (Python 3.4 GUI), що входить до стандартного пакету установки Python. Після його запуску користувачу відкривається вікно, зображене на рисунку 4.1.

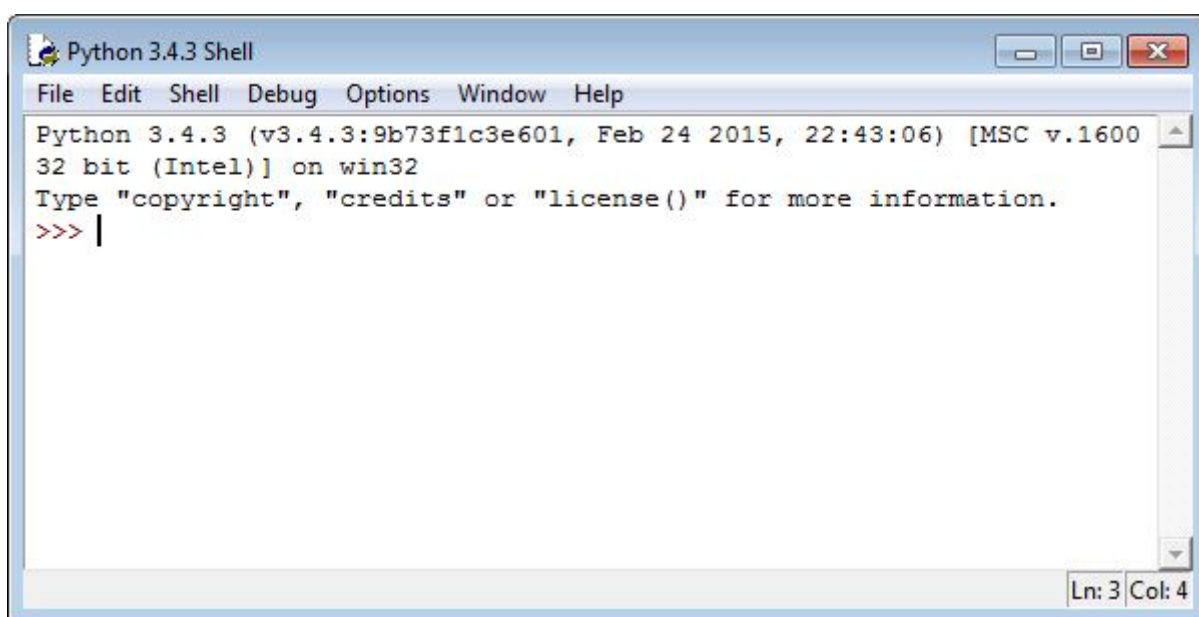


Рисунок 4.1 — Стартове вікно Python IDLE

Наступним кроком є відкриття файлу з програмою: File → Open → Вибір файлу у вікні провідника MS Windows → Открыть. Відкриється нове вікно з текстом програми (рисунок 4.2).

Рисунок 4.2 — Вікно з кодом програми

3.2.2 Введення вихідних даних

Для вводу рівнянь реакцій необхідно створити у каталозі з програмою файл «input.txt» та записати в нього реакції, які цікавлять користувача, дотримуючись наступних правил:

- кожна реакція має починатись з нової строчки;
- реагенти та продукти рівноважних реакцій (для яких задано дві константи швидкості — прямої та оборотної реакцій) мають бути розділені знаком « $\rightleftharpoons$ »;
- реагенти та продукти необоротних реакцій розділяються знаком « $\rightarrow$ »;
- пробіли та регістр символів ролі не відіграють.

Приклад файлу, що задовольняє зазначеним умовам наведено на рисунку 4.3.

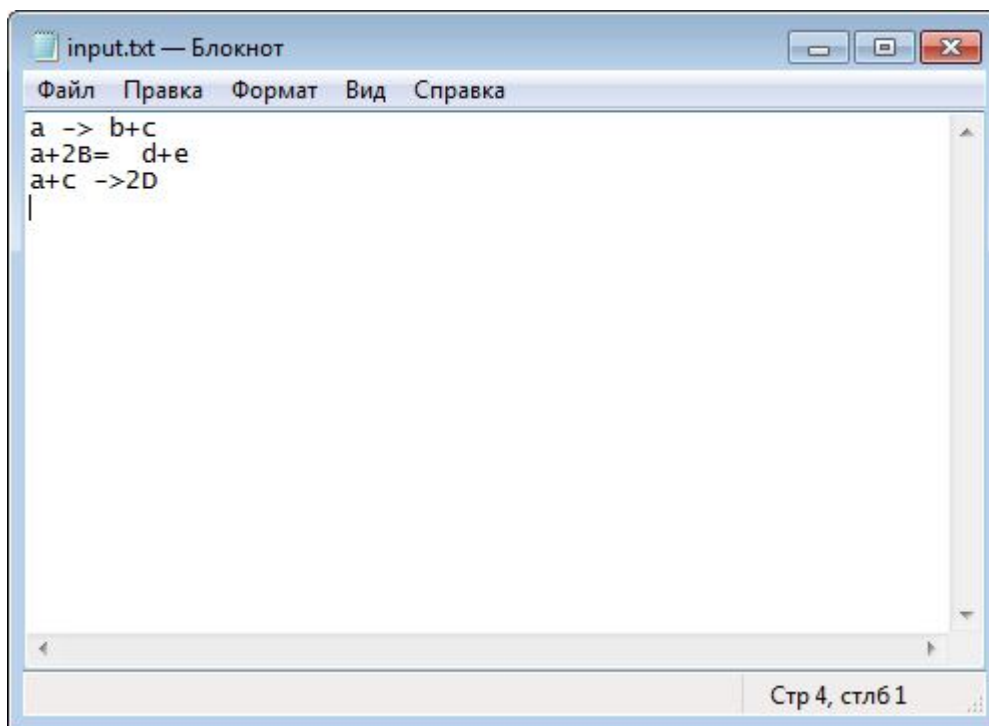


Рисунок 4.3 — Ввід даних

3.2.3 Запуск програми та результати

Після збереження файлу з рівняннями реакцій можна запускати програму. Для цього, перебуваючи у вікні з текстом програми (рисунок 4.2) необхідно натиснути кнопку F5 або ж натиснути Run → Run Module у меню вікна.

Після виконання програми в каталозі з файлами програми та вихідних даних буде створено html-документ «output.html», відкривши який у будь-якому інтернет-браузері можна побачити результат (рисунок 4.4). У випадку деяких помилок можливе виведення інформації, що їх стосується та рекомендацій для їх уникнення. Після внесення виправлень у файл з вихідними даними послідовність дій та сама.

На рисунку 4.5 наведено уривок коду розробленої програми з коментарями безпосередньо в ньому. В додатку А розміщено весь код.

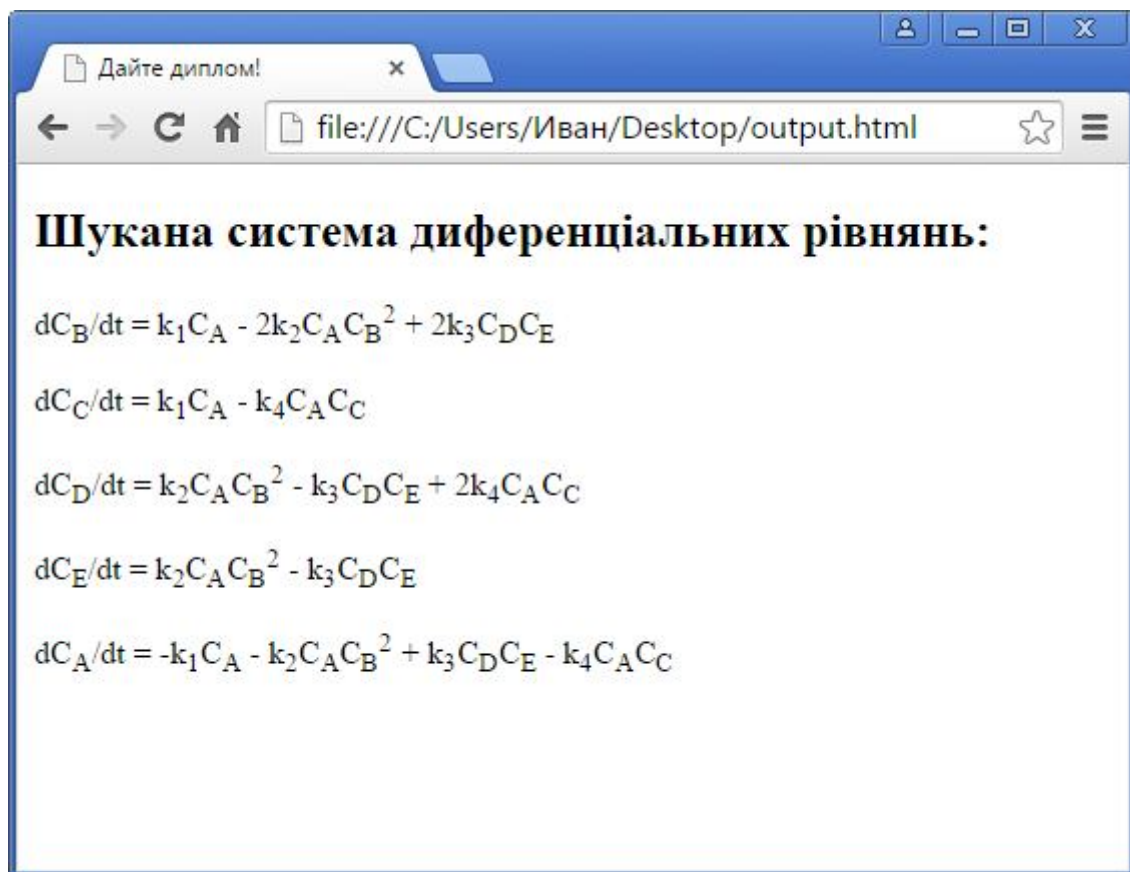


Рисунок 4.4 — Результат роботи програми

Рисунок 4.5 — Приклад загального вигляду програмного коду

4 ОХОРОНА ПРАЦІ ТА БЕЗПЕКА В НАДЗВИЧАЙНИХ СИТУАЦІЯХ

Як видно з основної частини НДР, в процесі її виконання мали місце такі ШНВФ. У процесі роботи використовувалась електрична енергія.

Робота виконана з урахуванням вимог охорони праці та пожежної безпеки. На основі аналізу шкідливих і небезпечних факторів розроблено заходи щодо поліпшення умов праці на робочому місці, з пожежної безпеки та безпеки у НС.

4.1 Охорона праці

4.1.1 Виявлення та аналіз ШНВФ на об'єкті

4.1.1.1 Повітря робочої зони

Як видно з основної частини НДР в процесі її виконання мали місце ШНВФ Виконувані під час написання дисертації роботи відносяться до категорії Іа згідно з ДСН 3.3.6.037–99 [26]; робоче місце — постійне. У таблицях 4.1 та 4.2 подано оптимальні, допустимі та реальні величини параметрів мікроклімату за таких умов. Таблиця 4.3 містить коротку санітарну характеристику робочого приміщення.

Таблиця 4.1 — Оптимальні величини температури, відносної вологості та швидкості руху повітря в робочій зоні

Період року	Температура повітря, °С		Відносна вологість, %		Швидкість руху повітряних мас, м/с	
	Оптимальна	Реальна	Оптимальна	Реальна	Оптимальна	Реальна
Холодний	22-24	21	40-60	60	0,1	< 0,1
Теплий	23-25	28	40-60	60	0,1	< 0,1

Для нормалізації повітря передбачено кондиціонування та аерацію.

З метою ефективної ліквідації пилу щоденно проводиться вологе прибирання.

Таблиця 4.2 — Допустимі величини температури, відносної вологості та швидкості руху повітря в робочій зоні

Період року	Температура повітря, °С	Відносна вологість, %	Швидкість руху повітряних мас, м/с
Холодний	21-25	75	не більше 0,1
Теплий	22-28	55 — при 28 °С	0,1-0,2

Таблиця 4.3 — Коротка санітарна характеристика робочого приміщення

Назва приміщення	Кімната
Назва шкідливої речовини	Аміак
Група шкідливої речовини	Подразнююча
Клас небезпечності шкідливої речовини	IV
ГДК шкідливої речовини у повітрі, мг/м ³	20
Агрегатний стан	Газ
Засоби індивідуального захисту	Фільтруючий промисловий протигаз марки А
Засоби долікарняної допомоги	Свіже повітря

Параметри мікроклімату вимірювалися наступними приладами: термометром, психрометром та анемометром

4.1.1.2 Виробниче освітлення

Проводжувані роботи, згідно з ДБН В.2.5-28-2006 [27], можна віднести до II розряду зорових робіт середньої точності. Санітарні норми освітлення за таких умов зведені до таблиці 4.4.

Таблиця 4.4 — Санітарні норми освітлення робочої зони

Штучне освітлення		Освітленість на робочій поверхні від системи загального освітлення, лк	100
		Циліндрична освітленість, лк	Не нормується
		Показник дискомфорту, М	60
		Коефіцієнт пульсації освітленості К _п , %	20
Природне освітлення	КПО, % при	верхньому або верхньому і боковому	2,0
		боковому	0,5

Для забезпечення даних норм у кімнаті передбачені наступні системи освітлення: природне бокове, загальне штучне, штучне місцеве та суміщене; встановлені три нормальні люмінесцентні лампи загального освітлення та одна — місцевого, потужністю 20 та 15 Вт відповідно, які забезпечують питому встановлену потужність близько 3 Вт/м^2 , що не перевищує максимально допустимої за будь-якого індексу приміщення за умови освітленості на робочій поверхні від системи загального освітлення 100 лк.

Раз на рік передбачено контроль освітлення люксометром 10-116.

4.1.1.3 Виробничий шум і вібрація

Згідно з ДСН 3.3.6.037–99 [28], допустимий рівень шуму на робочому місці складає 50 дБА (таблиця 4.5), як для робіт творчої діяльності.

Таблиця 4.5 — Допустимі рівні звукового тиску та шуму

Вид трудової діяльності, робоче місце	Рівні звукового тиску в дБ в октавних смугах з середньогеометричними частотами, Гц								Рівень шуму, дБА
	31,5	125	250	500	1000	2000	4000	8000	
Творча діяльність; робоче місце типу кабінет	86	61	54	49	45	42	40	38	50

Головними джерелами шуму в нашому випадку були витяжні шафи та мішалки.

Фактичне значення рівня звуку складало 35 дБА, що задовольняє вимогам. Отже розробляти додаткові заходи боротьби з шумом немає потреби.

4.1.1.4 Електробезпека

Більшість часу робота проходила за персональним комп'ютером. Він живиться постійним струмом силою 3,25 А та напруги 20 В (згідно з характеристиками, вказаними на блоці живлення) від трифазної мережі змінного струму промислової частоти 50 Гц та напруги 220 В з глухозаземленою нейтраллю.

При експлуатації електрообладнання можливі змішані електричні травми у результаті порушення ізоляції.

Для змінного струму із частотою 50 Гц гранично допустимі значення напруги дотику й струму, що проходить через тіло людини, при аварійному режимі: $U_{\text{дот}} = 36 \text{ В}$, $I_{\text{л}} = 6 \text{ мА}$; при нормальному режимі роботи електричного обладнання: $U_{\text{дот}} = 2 \text{ В}$, $I_{\text{л}} = 0,3 \text{ мА}$. Струм, який проходить через тіло людини, розраховується за формулою, мА:

$$I_{\text{л}} = \frac{U_{\phi} \cdot 10^3}{R_{\text{л}} + R_0},$$

де U_{ϕ} — фазова напруга, В;

$R_{\text{л}}$ — опір тіла людини, Ом; $R_{\text{л}} = 2 \dots 4 \text{ кОм}$;

R_0 — опір нейтралі заземлення, Ом; $R_0 = 4 \text{ Ом}$.

$$I_{\text{л}} = \frac{220 \cdot 10^3}{4000 + 4} = 0,055 \text{ А}.$$

Напруга дотику:

$$U_{\text{д}} = I_{\text{л}} \cdot R_{\text{л}} = 0,055 \cdot 4000 = 220 \text{ В}.$$

Порівнюючи розрахункові значення з нормативними, бачимо, що при порушенні вимог ПУЕ можуть мати місце електричні травми з важким наслідками.

Безпека експлуатації при нормальному режимі електроустановок дотримуватиметься наступними чинниками: ізоляцією струмоведучих частин (опір ізоляції не менш 0,5 МОм) та їх недоступністю. В аварійному режимі роботи електрообладнання як захід електробезпеки передбачено заземлення.

4.2 Безпека в надзвичайних ситуаціях

4.2.1 Атестація робочого місця

Карта умов праці на робочому місці

№ п/п	Фактори виробничого середовища	Норматив ГДР, ГДК	Фактичне значення	Ступінь шкідливості фактора Х–балів	Тривалість за зміну, Т	Шкідливість фактична, (Хфакт), балів
1	Шкідливі хім. Речовини, мг/м ³ I клас небезпечності II III–IV	— — 20	— — 2	—	1	—
2	Пил, мг/м ³	0,1	0,2	2	1	2
3	Температура робочої зони, °C	22- 28	28	—	1	—
4	Шум, дБА	50	50	—	0,5	—
5	Швидкість повітря, м/с	0,1- 0,2	0,1	—	1	—
6	Напруженість праці: Увага, % Напруженість аналізаторних функцій	>75 Робота високої точності				

Сума значень факторів виробничого середовища, ($\sum X_{\text{факт}}$) балів: 2.

Розмір доплати за умови праці: 4 %.

Відповідальний за заповнення карти: Бредихін І. В.

Дата заповнення: 4.06.2015 р.

4.2.2 Безпека експериментальної частини

До самостійної роботи в лабораторії допускаються особи, що досягли 18 років та пройшли відповідні інструкції.

До робочого обладнання можна віднести переважно ПК, взаємодія з яким при недотриманні норм роботи з електричним обладнанням може призвести до пожежі та навіть вибуху відносно невеликої сили.

Головними засобами запобігання вище названої ситуації є суворе дотримання правил експлуатації обладнання. Усі електричні прилади підлягають заземленню. Для надання першої допомоги передбачена аптечка з необхідним набором медикаментів.

4.2.3 Пожежна безпека

У робочому приміщенні можливими джерелами пожежі є перенавантаження електрообладнання, іскри електрообладнання, електрозамикання, накопичення статичної електрики, руйнування кабелю, проводки, прямий удар блискавки в споруду, пожежа у сусідньому приміщенні (кухні). Заходи з пожежної профілактики поділяються на організаційні, технічні, режимні, експлуатаційні.

Організаційні заходи передбачають правильну експлуатацію устаткування, своєчасний інструктаж працюючих, проведення занять з пожежно-технічного мінімуму, створення добровільних пожежних дружин, перевірку їх готовності до пожежогасіння, тренування, створення пожежно-технічних комісій.

До технічних заходів відноситься дотримання протипожежних норм і правил при конструюванні та проектуванні будівель, обладнання, утримання в справному стані обладнання, суворий контроль за дотриманням правил експлуатації та дотримання правил та інструкцій з протипожежної безпеки.

До заходів пожежної профілактики при проектуванні і будівництві належать: підвищення вогнестійкості будівель та споруд; зонування території (планування з урахуванням ознак пожежної небезпеки); протипожежні розриви; протипожежні перешкоди.

Заходи режимного характеру регулюють режим і правила роботи. Куріння допускається тільки у спеціально відведених місцях, обладнаних урнами і ємностями з водою. У цих місцях повинні бути вивішені написи «Місце для куріння».

Експлуатаційними заходами є своєчасні ремонти, огляд, випробування обладнання.

У таблиці 4.6 наведені показники пожежо- і вибухонебезпечності речовин і матеріалів і класифікація приміщення за пожежо- і вибухонебезпечністю. Для гасіння джерел пожежі поряд з робочими місцями обладнуються протипожежні щити з набором засобів пожежегасіння: вогнегасники вуглекислотні ВВ-2, ВВ-5, ВВ-8, пінні вогнегасники і ящики з піском.

Таблиця 4.6 — Показники пожежо- і вибухонебезпечності речовин та матеріалів. Класифікація виробництва щодо пожежо- і вибухонебезпечності та влаштування блискавкозахисту

Назва дільниці	Лабораторія	
Речовини, що використовуються у виробництві	Папір	Електроізоляція
Агрегатний стан	Твердий	Твердий
Горючість, займистість	Горючий	Горючий
Температура спалаху	223	220
Швидкість загорання	432	152
Вогнегасні засоби	Вогнегасник ВХП	Вогнегасник ВХП
Категорія приміщення за ОНТП 24-86	В	
Клас приміщення згідно з ПУЕ	2	
Категорія об'єкта і тип зони захисту щодо влаштуванню блискавкозахисту за СН 305-77В	II А	

Для запобігання прямого удару блискавки будівля захищена стрижньовими блискавковідводами.

4.2.4 Аналіз небезпеки об'єкта, який проектується

Даний об'єкт, згідно з положенням «Про план ліквідації аварійних ситуацій», відноситься до категорії А. Постадійний аналіз умов виникнення та розвитку аварій зведено до таблиці 4.7.

Таблиця 4.7 — Аналіз умов виникнення та розвитку аварійних ситуацій

Найменування стадії розвитку аварійної ситуації	Основні принцип аналізу умов виникнення (переходу на іншу стадію) аварійної ситуації (аварії) та її наслідків	Способи попередження та засоби локалізації аварії
Виникнення пожежі	Порушення цілісності ізоляційного матеріалу; недотримання вимог техніки безпеки та правил користування обладнанням	Дотримання вимог техніки безпеки та правил користування обладнанням; використання засобів пожежогасіння
Перекидання полум'я на інші об'єкти	Наявність поруч з джерелом пожежі горючих предметів	Локалізація потенційних джерел займання
Викид	Знос обладнання, порушення правил експлуатації	Блокування аварійної апаратури, обмеження; виведення людей з небезпечної зони
Природні катаклізми	Стихія	Організаційні засоби: вивчення правил поведінки при стихійних лихах

Основною аварійною ситуацією може бути виникнення пожежі. Для її ліквідації в лабораторії передбачені вогнегасники, а також ящики з піском. При виникненні пожежі в лабораторії знаходяться два запасних виходи (розмір дверей $L = 0,8$ м), ширина коридору — 1,1 м, наявні площадки ($1,2 \text{ м}^2$) та є план евакуації при пожежі.

Визначення можливих втрат людей в осередку ураження площею $0,5 \times 0,5 \text{ км}^2$.

Враховуючи, що забезпеченість людей протигазами становить 80 %, маємо наступні втрати:

а) у разі перебування людей у будівлях і простіших укриттях:

$$B = 100 \cdot 0,14 = 14 \text{ осіб};$$

б) у разі перебування людей на відкритій місцевості:

$$B = 100 \cdot 0,25 = 25 \text{ осіб}.$$

Встановлюємо структуру втрат:

— легкого ступеня: $25 \cdot 0,25 = 6$ осіб;

— середньої тяжкості: $25 \cdot 0,4 = 10$ осіб;

— смертельне ураження: $25 \cdot 0,35 = 9$ осіб.

ВИСНОВКИ

В першій частині дисертації проведено адаптацію однієї з найбільш авторитетних кінетичних моделей синтезу метанолу, яка відповідає сучасним уявленням про механізм його утворення на мідь-цинк-алюмінієвому каталізаторі, для обрахування об'єму каталізатора, що необхідно завантажити до реактора синтезу задля забезпечення певної продуктивності за цільовим продуктом. Після проведення доволі оригінальних математичних перетворень (і, відповідно, застосування знань, отриманих під час проходження курсу математичного аналізу) отримана модель була успішно застосована (у середовищі Mathcad) для розрахунку колони синтезу продуктивністю 900 т/добу за метанолом-сирцем. Отриманий в результаті об'єм каталізатора — $98,4 \text{ м}^3$ — добре узгоджується з даними з літературних джерел. Крім того, розроблену програму було використано з принципово іншими вихідними даними складу синтез-газу. Порівняння отриманих результатів з розрахунками авторів роботи, з якої згадані дані було взято, дало максимальне розходження в отриманих значеннях 6 %, середнє — 3 %; з промисловими даними складу газу на виході з колони — 5 %.

Друга частина роботи була присвячена розрахунку рівноваги хімічних процесів. Запропоновано альтернативний (кінетичний) його метод, що ґрунтується на твердженні «рівновага — частковий випадок кінетики» (коли час реакції прямує до нескінченності) та результати якого повністю збігаються з результатами традиційного (з використанням поняття ступеня перетворення). Крім того, звернено увагу на можливість та методику проведення розрахунку не тільки процесів, що відбуваються за постійного тиску, але і таких, що проходять без зміни об'єму системи — ізохорних.

Результатом роботи над третьою частиною стало створення невеликої програми на сучасній мові програмування Python, котра, приймаючи від користувача список рівнянь хімічних реакцій (як оборотних, так і ні) у вигляді документу формату '.txt' після виконання повертає документ html з системою диференціальних рівнянь швидкостей реакцій за кожним компонентом.

ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ

1. ТОВАЖНЯНСЬКИЙ Л. Л. Технологія зв'язаного азоту [Текст]: Підручник / За ред. Л. Л. ТОВАЖНЯНСЬКОГО, О. Я. ЛОБОЙКО. – Харків: НТУ “ХПІ”, 2007. – 536 с.
2. Технология синтетического метанола [Текст]: Учеб. пособ. / М. М. Караваев, В. Е. Леонов, И. Г. Попов, Е. Т. Шепелев / Под ред. М. М. Караваева. – М.: Химия, 1984. – 240 с.
3. Розовский А.Я. Теоретические основы процесса синтеза метанола [Текст]: Учеб. пособ. / А. Я. Розовский, Г. И. Лин – М.: Химия, 1990. – 271 с.
4. Попов И. Г., Химическое равновесие в системе $\text{H}_2 - \text{CO}_2 - \text{CO} - \text{H}_2\text{O} - \text{CH}_3\text{OH}$ / И. Г. Попов, Ю. В. Лендер // Укр. хим. журнал. – 1975. – Т. ХІІ, Вып. 10. – Библиогр.: с. 1033–1038.
5. Юрьев Е. М. Кинетические модели синтеза метанола / Е. В. Попок, Е. М. Юрьев // ФГБОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», Томск / Фундаментальные исследования. – 2013. – №8. – Библиогр.: с. 779–782.
6. Концевой А. Л. Курс лекцій. Комп'ютерний практикум. Методичні рекомендації до виконання курсового проекту з дисципліни «Хімічна технологія каталізаторів та каталітичних процесів» для студентів спеціальності 8.05130101 «Хімічні технології неорганічних речовин» хіміко-технологічного факультету [Текст] / А. Л. Концевой, Банюк К. М. – НТУУ “КПІ”, 2011.– 229 с.
7. Montebelli A. Optimization of compact multitubular fixed-bed reactors for the methanol synthesis loaded with highly conductive structured catalysts [Text] / A. Montebelli, C. G. Visconti, G. Groppi, E. Tronconi, S. Kohler // Chemical Engineering Journal 255. – 2014. – Bibl.: p. 257–265.
8. Lei K. Study on Effective Radial Thermal Conductivity of Gas Flow through a Methanol Reactor [Text] / K. Lei, H. Ma, H. Zhang, W. Ying, D. Fang // Int. J. Chem. React. Eng. №13(1). – 2015. – Bibl.: p. 103–112.
9. Manenti F. Systematic staging design applied to the fixed-bed reactor series for methanol and one-step methanol/dimethyl ether synthesis [Text] / F. Manenti,

A. R. Leon-Garzon, Z. Ravaghi-Ardebili, C. Pirola // Applied Thermal Engineering xxx. – 2014. – Bibl/: p 1–10.

10. Абдалхамид Д. Адаптация математической модели реактора синтеза метанола / Д. Абдалхамид, М. Г. Лория, А. Б. Целищев, П. И. Елисеев, И. И. Захаров // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. – № 6/3 (66). – 2013. – Библ.: с. 4–6.

11. Мещеряков Г. В. Колонны синтеза метанола с повышенным выходом продукта / Г. В. Мещеряков, А. И. Казаков // Башкирский химический журнал. – Том 14, №4. – 2003. Библ.: с. 47–50.

12. Попок Е. В. Моделирование промышленного реактора низкотемпературного синтеза метанола / Е. В. Попок, Е. М. Юрьев, А. В. Кравцов // Фундаментальные исследования. – Химические науки. – №3. – 2012. Библ.: с. 446-451.

13. Коробочкин В. В. Повышение эффективности установок синтеза метанола с использованием метода математического моделирования / В. В. Коробочкин, Кравцов А. В., Попок Е. В. // Фундаментальные исследования. – Технические науки. – №9. – 2012. Библ.: с. 151–156.

14. Мещеряков Г. В. Синтез метанола с двумя трубчатыми реакторами и отбором продуктов синтеза после каждого реактора / Г. В. Мещеряков, Ю. А. Комиссаров, В. А. Мишанова // Башкирский химический журнал. – Том 19, №1. – 2012. Библ.: с. 113–115.

15. NewChemistry.ru. Новые химические технологии. Аналитический портал химической промышленности [Электронный ресурс] / Базовая нефтехимия. – Режим доступа: http://newchemistry.ru/letter.php?n_id=681, вільний. – Загол. з екрана: Математический синтез. – Мова рос.

16. Бесков В. С. Общая химическая технология [Текст]: учебник для вузов. – М.: ИКЦ «Академкнига», 2005. – 452 с.

17. Савельев Н. И. Балансовые расчеты химико-технологических процессов [Текст]: учеб. пособие. – Чебоксары: Изд-во Чуваш. ун-та, 2014. – 136 с.

18. Ефанова Э. А. Расчет химического равновесия многокомпонентной смеси [Текст] / Метод. указания / Э. А. Ефанова, И. А. Суворова. – Казань, 2006, 48 с.
19. Концевой А. Л. Прикладні розділи хімічної технології неорганічних речовин [Текст] / Навч. посіб. / А. Л. Концевой, С. А. Концевой. – НТУУ «КПІ», 2013. – 187 с.
20. Теорія процесів виробництв неорганічних речовин [Текст] / Навч. посіб. / І. М. Астрелін, А. К. Запольський, В. І. Супрунчук, Г. М. Прокоф'єва.: За ред. А. К. Запольського. – К.: Вища шк., 1992. – 339 с.
21. Батунер Л. М. Математические методы в химической технологии [Текст] / Л. М. Батунер, М. Е. Позин. – Л.: Изд-во «Химия», 1971. – 824 с.
22. Методичні вказівки до виконання лабораторних робіт з дисципліни «Математичне моделювання та застосування електронно-обчислювальних машин в хімічній технології» для студентів хіміко-технологічного факультету [Текст] / Навч. вид. / Т. В. Бойко, В. І. Бендюг, І. О. Потяженко, О. М. Жигір, А. М. Шахновський, О. С. Бондаренко. – К.: НТУУ «КПІ», 2007. – 126 с.
23. Кубасов А. А. Химическая кинетика и катализ. Часть 1 [Текст] / А. А. Кубасов. – М.: Изд-во Московского университета, 2004. – 144 с.
24. Walas S. M. Chemical Reaction Engineering Handbook of Solved Problems [Text] / S. M. Walas. – Gordon and Breach Publishers, 1995. – 888 p.
25. Лутц М. Изучаем Python [Текст] / М. Лутц. – Пер. с англ. – СПб.: Символ-Плюс, 2011. – 1280 с.
26. ДСН 3.3.6.037–99. Санітарні норми виробничого шуму, ультразвуку та інфразвуку [Текст]. – Чинний від 01.12.1999. – Міністерство охорони здоров'я України, 1999. – 15 с.
27. ДБН В.2.5.-28-2006 Природне і штучне освітлення [Текст]. – Чинний від 15.05.2006. – Державні будівельні норми України, 2006. – 96 с.
28. ДСН 3.3.6.037–99. Санітарні норми виробничого шуму, ультразвуку та інфразвуку [Текст]. Чинний від 01.12.1999. – Міністерство охорони здоров'я України, 1999. – 15 с.

ДОДАТОК А. КОД ПРОГРАМИ

ДОДАТОК Б. ПУБЛІКАЦІЇ

Моделювання та автоматизація робочих процесів

УДК 66.074.5 : 665.612

МАТМОДЕЛЮВАННЯ ОЧИЩЕННЯ ГАЗУ ВІД ОКСИДУ КАРБОНУ (IV)

А.Л. Концевой, С.А. Концевой

Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут»

Пр. Перемоги, 37, м. Київ 03056

kontsev@xtf.kpi.ua

Сучасні технології очищення технологічного газу виробництва аміаку передбачають використання розчинів моноетаноламіну (вітчизняні схеми) або поташу (імпортовані схеми). Схеми очищення під тиском відрізняються також конструкціями абсорберів і регенераторів та їх кількістю в залежності від продуктивності. Нами розроблено математичні моделі обох технологій, які передбачають матеріальні, теплові і конструктивні розрахунки відповідного процесу.

Алгоритм розрахунку матеріального балансу обох апаратів передбачає від основних вихідних даних: продуктивність за газом або аміаком, концентрацію розчину і склад вихідного газу, ступінь карбонізації регенованого і відпрацьованого розчинів, розчинність компонентів газової суміші, концентрацію CO_2 в очищеному газі. Результатом розрахунку є витрати і склад потоків газу і розчину на вході і виході апаратів.

В ході теплових розрахунків абсорберів визначається розігрів розчину (кінцева температура), а тепловий розрахунок регенератору передбачає визначення витрати теплоти ($\text{МДж/м}^3 \text{CO}_2$), що підводиться з конвертованим газом або паром.

Конструктивний розрахунок насадкових абсорберів і регенераторів базується на визначенні об'єму насадки з рівняння швидкості масовиддачі з використанням об'ємних коефіцієнтів масопередачі [1] значень рушійної сили процесу. Попередньо отримано рівняння залежності рівноважного тиску CO_2 від температури і ступеня карбонізації над відповідним розчином апроксимацією довідкових даних [1, 2], що використовується для розрахунку рушійної сили. Для тарілчастих апаратів за залежності рівноважного тиску CO_2 від ступеня карбонізації, ступенем досягнення рівноваги і коефіцієнта корисної дії тарілки числовим інтегруванням визначається кількість теоретичних і фактичних тарілок.

Однопотокowe очищення газу розчином моноетаноламіну виробництва аміаку продуктивністю 600 т/добу за аміаком передбачає використання одного трисекційного насадкового абсорберу і одного тарілчастого регенератору, а двопотокowe очищення цеху продуктивністю 1360 т/добу за аміаком базується на використанні тарілчастих апаратів: одного абсорберу і двох регенераторів. Алгоритмом передбачено також альтернативний розрахунок насадкового абсорберу. Для двопотокowego очищення газу гарячим розчином поташу продуктивністю 1360 т/добу за аміаком застосовують два насадкових абсорбера і два насадкових регенератора. Вказані особливості технологічних схем враховано при моделюванні відповідного процесу. В результаті отримані рішення в середовищі Excel, що дозволяють проводити багатоваріантні розрахунки з варіюванням вихідних параметрів абсорбції і регенерації. Даний підхід використано насамперед в навчальному процесі при виконанні курсових і дипломних проєктів, коли від студента вимагається поєднання знань технології і програмування. Можна проводити також аналіз роботи діючих агрегатів за результатами їх обстежень.

Список літературних джерел:

1. Семенова, Т.А. Очистка технологических газов / Т.А. Семенова, И.Л. Лейтес, Ю.В. Аксельрод и др. – М.: Химия, 1977. – 488 с.
2. Жаворонков Н. М. Справочник азотчика: В 2 ч. / Под ред. Н. М. Жаворонкова. – М.: Химия, 1986. – Ч. 1. – 512 с.

II Міжнародна науково-практична конференція

«ХІМІЧНА ТЕХНОЛОГІЯ: НАУКА, ЕКОНОМІКА ТА ВИРОБНИЦТВО» 27-29 листопада 2014 року

м. Шостка

КІНЕТИЧНИЙ РОЗРАХУНОК РІВНОВАГИ ХІМІЧНИХ РЕАКЦІЙ

Концевой С.А., Бредихін І.В.

НТУУ «Київський політехнічний інститут»

Україна, Київ

e-mail: serkon157@ukr.net

Ми пропонуємо альтернативний метод проведення розрахунків рівноваги хімічних процесів – так би мовити, кінетичний. Полягає він у числовому вирішенні системи диференціальних рівнянь, що описують кінетику процесу. Для реакції $A \rightleftharpoons B$, у випадку проведення процесу у періодичному режимі, вирішувана система повинна мати наступний вигляд:

$$\begin{cases} \frac{dP_A}{d\tau} = -k_1 \cdot P_A + k_2 \cdot P_B^2; \\ \frac{dP_B}{d\tau} = 2 \cdot (k_1 \cdot P_A - k_2 \cdot P_B^2). \end{cases}$$

При розрахунку безперервного процесу:

$$\begin{cases} \frac{dV_A}{d\tau} = -k_1 \cdot \frac{V_A}{V_A + V_B} \cdot P + k_2 \cdot \left(\frac{V_B}{V_A + V_B} \cdot P \right)^2; \\ \frac{dV_B}{d\tau} = 2 \cdot \left(k_1 \cdot \frac{V_A}{V_A + V_B} \cdot P - k_2 \cdot \left(\frac{V_B}{V_A + V_B} \cdot P \right)^2 \right). \end{cases}$$

Значення константи k_1 може обиратись будь-яким. Це означає, що час контакту є не реальним, а фіктивним. Константа k_2 визначається з рівняння, що пов'язує кінетику з термодинамікою:

$$K_p = \frac{k_1}{k_2}.$$

Рівноважні тиски та об'єми визначаються за умови припинення зміни їх значень у процесі інтегрування, що визначають або з графіка зміни парціальних тисків у часі (функція Odesolve Mathcad), або безпосередньо з розраховуваних значень (функція rkfixed).

Альтернативний метод розрахунку має наступні переваги:

- для когось написання системи кінетичних рівнянь може виявитись завданням простішим, аніж складання матеріального балансу;
- успіх знаходження значення ступеня перетворення за традиційним способом, у випадку реалізації його у середовищі Mathcad, залежить від початкового наближення і іноді воно взагалі не може бути порахованим;
- у випадку однієї реакції у системі можна подивитись на взаємне розташування кінетичних кривих її учасників;
- у випадку декількох реакцій у системі можна подивитись на нього, якщо відоме співвідношення швидкостей цих реакцій.

РОЗРАХУНОК РІВНОВАГИ РЕАКЦІЙ, ЩО ПРОХОДЯТЬ ЗІ ЗМІНОЮ ОБ'ЄМУ

Бредихін І.В., Концевой С.А.

НТУУ «Київський політехнічний інститут»

Україна, Київ

e-mail: ivan-bredihin@mail.ru

Алгоритм розрахунку рівноваги хімічних процесів є доволі усталеним. Проте часто залишається без уваги факт його не універсальності.

Продемонструємо зміст нашого зауваження на прикладі найпростішої реакції:



Вихідний тиск у системі – P ; вихідні об'єми учасників: V_{A_0} та V_{B_0} .

Традиційний метод розглядуваного розрахунку полягає у вираженні константи рівноваги (значення якої розраховується за рівняннями залежності $K_p = f(T)$) через молярні частки реагентів:

$$K_p = K_N \cdot P^{\Delta n},$$

де $\Delta n = \sum n_i^{\text{прав}} - \sum n_k^{\text{лів}}$ – різниця сум коефіцієнтів у правій частині рівняння реакції та у лівій. У нашому випадку: $2 - 1 = 1$);

$$K_N = \frac{\prod (N_i^{\text{прав}})}{\prod (N_k^{\text{лів}})} - \text{відношення добутку рівноважних мольних часток}$$

речовин, взятих у ступенях, що дорівнюють стехіометричним коефіцієнтам, у правій частині рівняння до добутку рівноважних мольних часток у відповідних ступенях у лівій частині. У нашому випадку:

$$K_N = \frac{N_B^2}{N_A} = \frac{(V_{B_0} + 2 \cdot V_{A_0} \cdot X_A)^2}{V_{A_0} \cdot (1 - X_A) \cdot (V_{B_0} + V_{A_0} \cdot (1 + X_A))},$$

де $(V_{B_0} + 2 \cdot V_{A_0} \cdot X_A)$ – рівноважний об'єм компонента В;

$V_{A_0} \cdot (1 - X_A)$ – рівноважний об'єм компонента А;

$(V_{B_0} + V_{A_0} \cdot (1 + X_A))$ – рівноважний об'єм усієї суміші;

X_A – ступінь перетворення компонента А. Після розв'язання отриманого рівняння отримують значення X_A , за допомогою якого визначають решту шуканих величин.

Даний розрахунок є розрахунком безперервного, усталеного процесу. У випадку ж процесу періодичного права частина вирішуваного рівняння повинна мати інший вигляд:

$$K_p = \frac{(P_{B_0} + 2 \cdot P_{A_0} \cdot X_A)^2}{P_{A_0} \cdot (1 - X_A)}.$$

Відповідно, іншими виявляться значення ступеня перетворення та рівноважних парціальних та загального тисків.