

ХАРКІВСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

На правах рукопису

Козуб Павло Анатолійович

**ОПТИМІЗАЦІЯ КАТАЛІТИЧНОГО ПРОЦЕСУ
ОКИСЛЮВАЛЬНОГО АМОНОЛІЗУ МЕТАНУ
ВИРОБНИЦТВА СИНІЛЬНОЇ КИСЛОТИ**

05.17.01 - технологія неорганічних речовин

Автореферат дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата технічних наук



Харків - 1996

661:546

ЛННБ України ім.В.Стефаніка

138



00757101 (L)

Дисертацією є рукопис
Робота виконана на кафедрі речовин,
каталізу та екології Харківського державного політехнічного університету.

- Наукові керівники:
- доктор технічних наук, професор
Лобойко Олексій Якович
 - доктор технічних наук, професор
Гринь Григорій Іванович
- Офіційні опоненти:
- доктор технічних наук, професор
Клещов Микола Федосович
 - кандидат технічних наук, доцент
Ткачук Наталя Михайлівна
- Провідна організація
- Орендний концерн "Стірол",
Міністерство промисловості України,
м. Горлівка

Захист дисертації відбудеться "19" жовтня 1996 р. о 12.00
годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 02.09.10 у Харківському
державному політехнічному університеті (310002, м.Харків, МСП, вул.Фрунзе, 21)
З дисертацією можна ознайомитися в бібліотеці університету.

Автореферат розісланий "18" листопада 1996 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради

Гринь Г.І.

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність проблеми. Прийняття урядової програми "Золото України" призвело до необхідності налагодження промислового виробництва одного з найсуттєвіших для операції збагачення золотоносних руд реагента - діаніду натрію, що є продуктом переробки синильної кислоти (HCN).

Найбільш економічним способом синтезу HCN є так званий метод Андрусова (окислювальний амоніліз метану, ОАМ). Але не зважаючи на те, що подібні підприємства розташовані на більшості золотодобувних комплексів як близького так і далекого зарубіжжя, середній ступінь використання аміаку і природного газу для методу ОАМ рідко перевищує 65 %.

Сучасний стан економіки, що характеризується значним підвищенням рівня цін на паливні та енергетичні ресурси призвів до пошуків нових ефективних технологій та інтенсифікації виробництва продуктів хімічного синтезу. Одним з способів підвищення ефективності виробництв є їх оптимізація. Але, режим хімічного процесу, який є оптимальний з технологічної точки зору, не завжди є економічно найефективнішим.

Запропонований нами підхід до вивчення відносно нових та оптимізації добре відомих хімічних процесів передбачає використання даних технологічного контролю діючого виробництва, що отримані в режимі пасивного спостереження разом з проведенням лабораторних досліджень.

Застосування такої методики до процесу ОАМ дає можливість дослідити основні причини його недостатньої ефективності, значно спрощує пошуки нових рішень щодо вдосконалення технології виробництва HCN та дозволяє спроектувати нові виробничі технології з урахуванням усіх нових досягнень в науці та техніці.

Робота виконувалася відповідно до постанов Міністерства освіти України № 360-III від 03.03.94 р. та ДКНТ України № 52 від 22.03.94 р.

Метою роботи є: пошук та опрацювання ефективної методики дослідження та оптимізації хімічних виробництв; дослідження фізико-хімічних особливостей технологічного процесу окислювального амонілізу метану; створення математичної моделі процесу для прогнозування впливу основних технологічних чинників на його хід; пропозиції щодо підвищення ефективності виробництва HCN.

Предметом вивчення є процес окислювального амонілізу метану в технології синильної кислоти, а саме: математичне відображення каталітичного

простору реактора синтезу HCN та котла-утилізатора; визначення хімізму процесу окислювального амонілізу метану та дослідження складу реакційної суміші; аналіз взаємних зв'язків між технологічними параметрами і пошук економічно-оптимального режиму роботи.

Характеристика методології, методу дослідження, предмету та об'єкту. Основними методами при вивченні впливу різних чинників на хід хімічних процесів були нелінійний регресійний (метод найменших квадратів) та кореляційний аналіз, які були доповнені оригінальними прийомами, що дозволили уніфікувати описання складу реакційної суміші та виявити характер взаємодії між різними параметрами.

Усі розрахунки перевірялись на відсутність внутрішніх протиріч у знайдених залежностях та на несуперечливість їх фізико-хімічним законам і раніше встановленим особливостям досліджуваного процесу при повному дотриманні основних правил математичної статистики. Розрахунки виконувались на ЕОМ з використанням спеціально розроблених програм та стандартних математичних пакетів.

Наукова новизна. Запропоновано хімізм процесу ОАМ; доведено, що найбільш імовірним є проміжне утворення мурашиної кислоти та водню.

Запропоновано та доведено правомірність використання оригінальних показників при описанні складу реакційної суміші (одиниця стехіометричної суміші, стехіометричні надлишки, стехіометричні виходи продуктів), що мають чіткий фізичний зміст і спрощують створення математичної моделі.

Побудовано математичну модель виробничого процесу синтезу HCN, яка є достатньою для проведення повного циклу технологічних розрахунків та відтворення складу контакт-газу на будь-якій технологічній стадії.

Вивчено та кількісно оцінено вплив нестабільності концентраційного режиму на процеси технології зв'язаного азоту. Дано кількісну характеристику залежності активності каталізатору від часу його пробігу.

Вперше виявлено пролонговану дію каталітичних отрут - вищих гомологів метану і сполук сірки, а також зв'язок їх впливу з часом пробігу каталізатора. Підтверджено можливість утворення значної кількості диціану, що вперше дозволило звести матеріальний баланс по всім компонентам до $\pm 0,1$ %. Вивчено не досліджений раніше вплив на вихід HCN температури початкової реакційної суміші.

Деталізовано особливості процесу гідролізу HCN водяною парою. Наведено шляхи зменшення ступеня розкладу ціаністого водню і, як наслідок,

підвищення виходу HCN та зменшення кількості аміаку в контакт-газі.

Запропоновано оптимальний концентраційно-часовий режим синтезу HCN методом окислювального амонілізу метану.

Практична цінність роботи. Наслідком проведених досліджень є оптимальний технологічний режим отримання ціанистого водню методом окислювального амонілізу метану, що містить в собі найбільш раціональні умови синтезу для кожного часового інтервалу експлуатації платиноїдного каталізатора, урахування сезонних змін навколишнього середовища і особливостей хімізму процесу, передбачення негативних наслідків дії каталітичних отрут.

Результати досліджень використані на Северодонецькому державному промисловому виробництві "Об'єднання Азот" та ПО "Навої-азот".

На захист виносяться:

- оригінальні підходи до вивчення складних хіміко-технологічних процесів;
- результати теоретичних і експериментальних досліджень методики побудови математичної моделі складних хіміко-технологічних процесів та їх оптимізації;
- результати теоретичних та експериментальних досліджень вивчення хімізму процесу ОАМ;
- результати оптимізаційних розрахунків та технологічні рішення по підтриманню раціонального рівня параметрів синтезу HCN.

Апробація роботи. Основні результати дисертаційної роботи доповідались та обговорювались на Міжнародних науково-технічних конференціях microCAD'94, microCAD'95, microCAD'96 (м. Харків, 1994-1996 рр.); на Міжнародному хімічному конгресі CHISA'96 (м. Прага, Чехія, 1996 р.); на Міжнародному хімічному конгресі "Reaction Mechanisms" (м. Кент, Великобританія, 1996 р.); на Всеукраїнській науково-методичній конференції "Екологія та інженерія. Стан, наслідки, шляхи утворення екологічно чистих технологій" (м. Дніпродзержинськ, 1996 р.); на Міжнародній науковій конференції "Хімреактор-13" (м.Новосибірськ, Росія, 1996 р.); на Міжнародній науково-технічній конференції "Розвиток технічної хімії в Україні" (м. Харків, 1995 р.). За результатами роботи подано дві заявки на патент України.

Публікації. За темою дисертації опубліковано 11 робіт.

Обсяг дисертації. Дисертація викладена на 141 сторінці машинописного тексту, містить 124 найменування праць вітчизняних та закордонних авторів. Додаток викладено на 26 сторінках.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У першій главі зроблено аналіз літературних джерел з проблеми оптимізації хімічних процесів, проаналізовані особливості методів моделювання.

Докладно вивчено сучасний рівень знань по технології та хімізму процесу ОАМ. Показано особливості впливу складових частин реакційної суміші на показники ефективності сумарної реакції утворення HCN і розглянуто можливий хімізм деяких стадій.

Констатовано, що літературні дані щодо впливу на хід процесу складу реакційної суміші мають суперечливий характер, а наведені хімізми не є бездоганними. Показано, що при описанні процесу ОАМ використовується велика кількість пов'язаних між собою параметрів, які ускладнюють його оптимізацію.

Аналіз літературних даних дозволив вибрати напрямок подальших досліджень щодо побудови повної моделі процесу ОАМ, за допомогою якої можливо оптимізувати виробництво.

Дослідженню результатів лабораторних експериментів (табл.1), які були отримані раніше академіком Атрощенко, присвячено другу главу. Їх бездоганна методологія та величезний об'єм дають ідеальну базу даних для статистичної обробки. З цього масиву було отримано нові відомості стосовно впливу складу початкової реакційної суміші на вихід HCN, доведено відсутність причинної залежності між ним та температурою синтезу та створено модель розрахунків складу контакт-газу (рис.1).

Але це не дозволило усунути принципові недоліки, які є невід'ємні від лабораторних досліджень, а саме: невеликі часові інтервали їх проведення,

Таблиця 1 - Фрагмент даних лабораторних досліджень щодо впливу параметрів процесу на вихід HCN

Об'ємний склад суміші, %			Витрати суміші, дм ³ /год	Температура, К	Об'ємний склад сухого контакт-газу, %						Вихід HCN, %	
NH ₃	CH ₄	O ₂			HCN	NH ₃	CH ₄	CO	H ₂	O ₂	по NH ₃	по CH ₄
6,7	7,8	17,9	662	1133	2,1	2,0	1,5	1,8	1,3	-	42,6	16,0
8,2	8,9	17,4	603	1223	0,9	0,2	3,6	7,8	9,5	0,2	10,3	10,3
9,5	10,5	16,8	625	1163	3,7	1,5	1,2	6,5	13,3	0,6	39,3	35,3
9,9	10,5	16,7	628	1158	2,4	1,1	-	6,5	15,4	1,4	24,1	23,8
10,6	10,5	16,5	633	1363	1,4	0,4	-	8,0	18,0	0,6	13,3	13,2
10,6	11,4	16,3	641	1163	4,5	2,5	-	6,3	15,3	0,5	41,6	39,6
11,3	11,3	16,2	646	1363	2,7	1,0	-	8,8	17,4	0,2	24,3	24,0
11,8	12,1	15,9	657	1083	6,8	3,2	-	6,2	19,4	0,6	57,8	56,6
12,0	12,2	15,9	660	1093	7,3	4,2	3,0	4,1	12,5	1,2	61,9	58,3
12,4	11,3	16,0	393	1083	5,8	3,2	3,0	4,2	11,7	0,7	46,4	51,1

Об'ємний склад, %

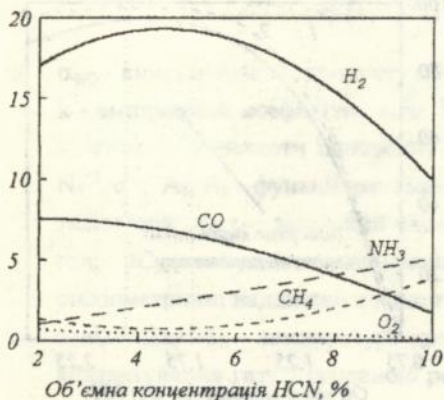


Рисунок 1. - Залежність концентрації основних компонентів контакт-газу від концентрації HCN

Першою умовою методики є використання даних перебігу реального виробничого процесу, тому для аналізу були взяті результати технологічного контролю приблизно за 16 місяців (10 змін каталізатора), які було зібрано в режимі пасивного спостереження (табл.2).

Другою умовою є структурність моделі. Розподіл процесу на окремі технологічні одиниці і фізико-хімічні об'єкти та процеси значно спрощує математичні залежності. Більш того - розподіл реакційного простору на декілька реакційних зон дає можливість проведення поглибленого аналізу хімізму процесу.

Таблиця 2 - Фрагмент даних технологічного моніторингу процесу окислення аміаку

Доба від поч. року	Витрати, м ³ /год		Об. концентрація NH ₃ , %	Тиск в реакторі, МПа	Температура К	Час пробігу сіток, год		Вихід NO, %
	Повітря	Аміак				№ ³ 1-6	№ 7-12	
42	56500	6450	10,43	0,719	1158	2408	2408	91,60
54	51500	5900	10,44	0,669	1163	2255	275	92,10
72	57000	6550	10,21	0,709	1168	1176	184	92,13
104	51000	5900	10,29	0,648	1163	22	22	96,87
138	51000	5700	10,21	0,689	1163	165	165	93,61
185	53000	5900	10,32	0,679	1163	1143	44	91,66
208	50500	5650	10,32	0,618	1163	1955	917	93,70
306	57500	6500	10,16	0,709	1163	476	476	94,42
344	54500	6500	10,63	0,739	1163	1378	468	87,61
348	57000	6700	10,24	0,719	1163	1336	1336	95,09

³ Номер сітки в комплекті

наявність спрощуючих обмежень, та значно менша ніж у виробничих умовах кількість параметрів. На основі цього зроблено висновок про необхідність створення нової методики досліджень.

Третю главу присвячено розробці основ методики та підтвердженню її дієвості на прикладі розв'язання тестової задачі - дослідження та оптимізації процесу каталітичного окислення аміаку. Особливості його перебігу добре відомі як для лабораторних, так і для виробничих умов. Крім того, він має значний ступінь подібності процесу ОАМ.

Використання нових показників складу реакційної суміші уніфікувало описання будь-якої по кількості компонентів реакційної суміші і стало ще однією складовою частиною запропонованої методики. Частина реакційної суміші, в якій мольні частки реагентів відносяться як їх стехіометричні коефіцієнти в цільовій реакції, та яку віднесено до суми цих коефіцієнтів, була прийнята за міру кількості інших компонентів і одержала найменування одиниця стехіометричної суміші. Інші показники - стехіометричні надлишки та стехіометричні виходи окремих продуктів, - характеризують склад реакційної суміші до та після реакції.

Зрештою, обов'язковою умовою методики є вивчення впливу на процес усіх відомих чинників та їх взаємодії. Це стосується не тільки технологічних параметрів (тиск, час контактування, час пробігу каталізаторних сіток, склад суміші та ін.), але й таких, як сезонні коливання складу та температури повітря, принципи регулювання та ін.

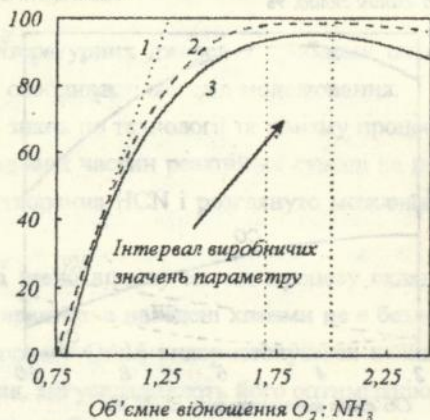
Побудована нами модель підтвердила запропонований підхід до створення моделі складних хімічних процесів. Не дивлячись на те, що залежності отримані на вузькому інтервалі змінювання параметрів, вони не суперечать відомих теоретичним принципам (рис.2). Більш того, отримана модель є достатня для кількісної оцінки впливу на хід процесу параметрів, яких раніше не приймали до уваги:

$$\alpha_{NO} = \alpha_{\max} - k \cdot \exp(-K_{NO} \cdot \tau_{\text{очн}}) - K_{N_2} \cdot \tau_{\text{кон}}, \quad \{1\}$$

$$\alpha_{\max} = f(T_{\text{п}}, E_{O_2}, A_1, dC_{\text{ст}}), \quad k = f(T_{\text{п}}, E_{O_2}, A_1), \quad \{2\}$$

$$K_{N_2} = f(P, E_{N_2}, A_2, dC_{\text{ст}}), \quad \{3\}$$

Вихід NO, %



1 - теоретичні значення; 2 - лабораторні дані; 3 - запропонована модель;

Рисунок 2 - Вплив концентрації аміаку на вихід продукту (NO)

$$A_1 = \frac{\tau_1}{\exp(\tau_1/371)}, \quad A_2 = \frac{\tau_2 \cdot (\tau_1 - \tau_2)}{\exp(\tau_1/371)}, \quad \{4\}$$

де α_{NO} - вихід цільового продукту (NO), %; α_{max} - максимальний вихід NO, %; k - емпіричний коефіцієнт, відн. %; K_{NO} , K_{N_2} - коефіцієнти, що близькі за змістом до константи швидкості цільового процесу та процесу утворення N_2^* , c^{-1} ; A_1 , A_2 - функції, що враховують збільшення активної поверхні каталізатора; τ_1 , τ_2 - загальний час пробігу 1-6 та 7-12 каталізаторних сіток, год; $dC_{ст}$ - швидкість зміни концентраційного режиму, %/год; E_{O_2} , E_{N_2} - стехіометричні надлишки кисню та азоту, відн. од.; P - тиск у каталітичній зоні, МПа; T_n - температура початкової реакційної суміші, К; $\tau_{осн}$ - час контактування газу з основною реакційною зоною, с; $\tau_{кон}$ - час контактування газу з зоною посткаталізу, с.

Так, при повільних змінах концентрації NH_3 залежність ступеня конверсії майже не відрізняється від раніше отриманої в лабораторних умовах. Але підвищення швидкості зміни концентрації будь-якого з компонентів реакційної суміші, призводить до значного падіння ступеня конверсії аміаку (іноді на 10 % і більше). До того ж, цей феномен стає тим помітнішим, чим більшою є активна поверхня каталізатора.

Додатковою перевіркою моделі стала розробка системи рівнянь для розрахунку складу реакційного газу. Виявлено, що процес утворення NO відбувається в першій половині каталізаторного простору з константою швидкості $3,95 \cdot 10^4 \text{ c}^{-1}$ (для порівняння - знайдені іншими дослідниками в лабораторних умовах константи становили $(1,6 \pm 4,1) \cdot 10^4 \text{ c}^{-1}$). Процес розкладання оксиду азоту відбувається в другій половині каталізаторного простору, має нульовий порядок по NO і константу швидкості на рівні $(1 \pm 6) \cdot 10^3 \text{ c}^{-1}$.

Комплексна технологічна модель процесу стала основою для створення програми економічної оптимізації, з якої витікає, що навіть у найпростішому випадку (постійний випуск продукції і незмінність цінової ситуації на сировину та матеріали) підтримання витрат газових потоків не повинно залишатися постійним, а потребує врахування впливу всіх технологічних і нетехнологічних

⁷⁾ Наведені коефіцієнти, на відміну від традиційних констант швидкості, не мають безпосереднього зв'язку з таким фізико-хімічним показником як енергія активації (хоча дозволяють провести його приблизну оцінку), бо отримані для середніх по всій реакційній зоні параметрів (температура, концентрації компонентів і т.д.). Використання коефіцієнтів дозволяє записати залежності між параметрами у звичній для традиційної кінетики формі.

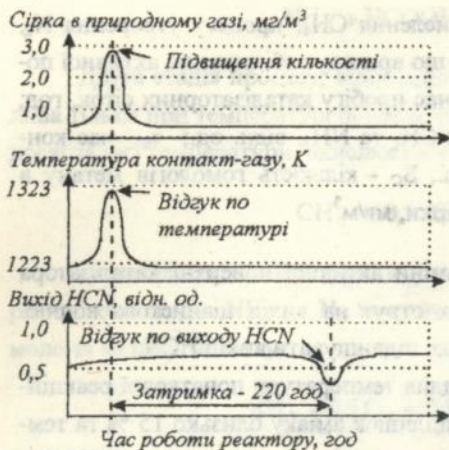


Рисунок 4 - Пролонгована дія домішок природного газу

ток менше ніж чотири впливає, що зона розігріву займає близько 60 % каталітичного простору ($\tau_{\text{п}} \approx (10 \div 20) \cdot 10^{-5}$ с). Далі йде основна реакційна зона, в якій починається та закінчується утворення цільового продукту і протікає реакція непродуктивного окислення NH_3 до N_2 . Зона займає не більше 5% від усього об'єму каталітичного простору ($\tau_{\text{осн}} \leq 0,7 \cdot 10^{-5}$ с). Решту каталітичного простору займає постреакційна зона з середнім часом контактування $(2 \div 4) \cdot 10^{-5}$ с. Реакції в цій зоні не впливають на вихід цільового продукту, але змінюють кількість інших компонентів реакційного газу.

З урахуванням цих особливостей було створено загальну модель процесу ОАМ, основною частиною якої є залежність виходу HCN від часу пробігу каталізатора, часу перебування газу в реакційних зонах, складу газу, тиску та температури початкової реакційної суміші

$$Y_{\text{HCN}} = 1 - \left[Y_{\text{CO}}^{\text{max}} - k \cdot \exp(-K_{\text{CO}} \cdot \tau_{\text{п}}) \right] + K_{\text{диф}} \cdot \tau_{\text{осн}} - K_{\text{NH}_3/\text{N}_2} \cdot \tau_{\text{осн}}, \quad \{5\}$$

$$Y_{\text{CO}}^{\text{max}} = f(T_{\text{п}}, E_{\text{NH}_3}), \quad k = f(P, E_{\text{CH}_4}), \quad K_{\text{диф}} = f(A, E_{\text{N}_2}, E_{\text{CH}_4}, S_{\text{S}}, S_{\text{C}}), \quad \{6\}$$

$$K_{\text{NH}_3/\text{N}_2} = f(P, E_{\text{NH}_3}), \quad A = \frac{\tau_{\text{кат}}}{\exp(\tau_{\text{кат}}/212)}, \quad \{7\}$$

де Y_{HCN} - стехіометричний вихід цільового продукту, відн. од.; $Y_{\text{CO}}^{\text{max}}$ - максимальний стехіометричний вихід CO, відн. од.; k - емпіричний коефіцієнт, відн. од.; K_{CO} , $K_{\text{NH}_3/\text{N}_2}$, $K_{\text{диф}}$ - коефіцієнти, що близькі за змістом

Характерною особливістю процесу ОАМ є встановлена нами пролонгована дія каталітичних отрут. Час затримки між їх надходженням у реакційний простір і появою наслідків у вигляді змін виходу цільового продукту дорівнює приблизно 200 годинам (рис.4). Це дозволяє передбачити наслідки негативного впливу каталітичних отрут на хід процесу і завчасно провести попереджувальні дії щодо їх усунення.

З факту різкого зниження виходу HCN при кількості каталітичних сі-

до констант швидкостей процесу окислення CH_4 , процесу утворення N_2 , коефіцієнту дифузії, с^{-1} ; A - функція, що враховує збільшення активної поверхні каталізатора; $\tau_{\text{кат}}$ - загальний час пробігу каталізаторних сіток, год; F_{CH_4} , E_{NH_3} - стехіометричні надлишки CH_4 та NH_3 , відн. од.; $\tau_{\text{п}}$ - час контактування газу з зоною розігріву, с.; S_{C} - кількість гомологів метану в реакційній зоні, $\%/\text{м}^3$; S_{S} - кількість сірки, $\text{мг}/\text{м}^3$;

Аналіз рівняння {5} показує, що зміни активної поверхні каталізатора зумовлюють ступінь впливу каталітичних отрут на вихід ціанистого водню. Причому при деяких умовах отруєння може підвищувати вихід HCN .

Відповідно до рівняння {6}, існує вплив температури початкової реакційної суміші на вихід цільового продукту. Надлишок аміаку близько 15 % та температура реакційної суміші 318-348 К забезпечують перетворення в HCN 85-90 % стехіометричної суміші.

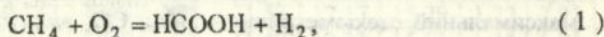
При дослідженні початкових даних були підтверджені гіпотези вчених (Бобков, Хазенберг, Шмідт) щодо присутності в контакт-газі ще одного компонента, який досі не брався до уваги при технологічних розрахунках - диціану (C_2N_2). Матеріальний баланс процесу ОАМ було зведено з точністю до $\pm 0,1$ об. % (досі 5-15 об. %), що дозволило отримати нові дані відносно хімізму процесу. Утворення C_2N_2 відбувається в основній реакційній зоні у високо-температурній її частині, що свідчить про ендотермічність процесу

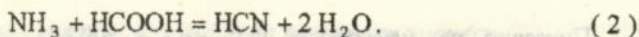
$$Y_{\text{C}_2\text{N}_2} = Y_{\text{C}_2\text{N}_2}^{\text{max}} \cdot \left[1 - \exp \left(-K_{\text{C}_2\text{N}_2} \cdot \tau_{\text{очн}} \right) \right], \quad \{8\}$$

$$Y_{\text{C}_2\text{N}_2}^{\text{max}} = f \left(P, E_{\text{NH}_3}, E_{\text{CH}_4}, E_{\text{C}}, A, E_{\text{H}_2}, E_{\text{N}_2} \right), \quad \{9\}$$

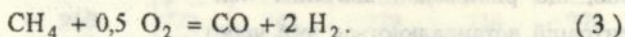
где $Y_{\text{C}_2\text{N}_2}$ - стехіометричний вихід диціану, відн. од.; $Y_{\text{C}_2\text{N}_2}^{\text{max}}$ - максимальний стехіометричний вихід C_2N_2 , відн. од.; $K_{\text{C}_2\text{N}_2}$ - коефіцієнт, що близький за змістом до константи швидкості, с^{-1} ; E_{C} , E_{H_2} , E_{N_2} - стехіометричні надлишки гомологів метану, H_2 та N_2 , відн. од.

Знайдені математичні залежності дозволили уточнити хімізм процесу. Найбільш імовірним маршрутом була прийнята схема в дві стадії через утворення мурашиної кислоти, в якій іншим кінцевим продуктом першої реакції є водень (раніше було розглянуто утворення води)

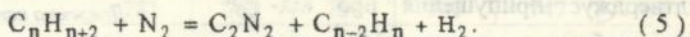
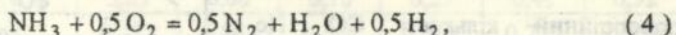




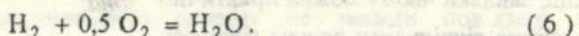
Друга стадія процесу, відповідно до рівняння (2), термодинамічно можлива тільки при температурі більшій ніж 540 К. Тому частина метану, яка ще не досягла цієї температури, окислюється до оксиду вуглецю (II)



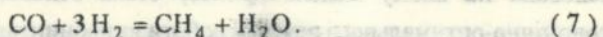
Підвищення температури за рахунок реакції (1) збільшує ймовірність реакції окислення NH_3 до N_2 та синтезу C_2N_2 , який утворюється з вищих гомологів метану та азоту



І тільки після повного витрачання NH_3 відбувається процес окислення H_2



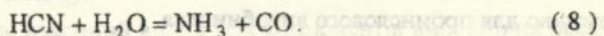
Нарешті, в постреакційній зоні частина оксиду вуглецю (II) та водню призводять до утворення невеликої кількості метану згідно реакції



Ця система хімічних рівнянь є достатня для відтворення складу реакційної суміші на будь-якій стадії перебігу процесу та будь-якій частині реакційного простору (рис.5). При цьому коефіцієнти цих рівнянь мають зміст близький до традиційних констант швидкості.

Так, реакція (3) має константу швидкості $4,5 \cdot 10^3 \text{ c}^{-1}$. Константа швидкості утворення N_2 по реакції (4) має порядок, близький до раніше встановленої величини в процесі окислення аміаку - $(1 \div 10) \cdot 10^4 \text{ c}^{-1}$. З більшою швидкістю утворюється диціан - константа дорівнює приблизно $1 \cdot 10^6 \text{ c}^{-1}$, а константа швидкості утворення HCN є не меншою за $1 \cdot 10^7 \text{ c}^{-1}$. Хімізм, який запропоновано, пояснює відсутність безпосереднього зв'язку між сумарним тепловим ефектом процесу та складом контакт-газу - реакції (1) - (2) і (3) - (4) мають майже такий самий тепловий ефект.

Не менш важливою частиною технології є процес охолодження контакт-газу. На цій стадії частина утвореного HCN реагує з парами води



Показано, що цей процес найбільш активно протікає не стільки в зоні високих температур, скільки в зоні конденсації парів H_2O . Установлено, що рівноважні значення концентрацій встановлюються вже через 0.1 с від початку конденсації, а рівноважний ступінь розкладання HCN пропорційний початковій кількості ціанистоводневої кислоти та обернено пропорційний кількості CO. Це підтверджує припущення про відсутність безпосереднього зв'язку між виходом HCN та температурою реакції, завдяки чому можна практично повністю ліквідувати процес гідролізу HCN після котла-утилізатора.

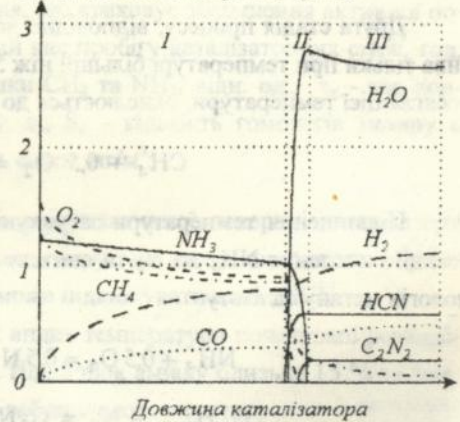
Установлений хімізм процесу та заснована на ньому модель процесу стала основою програми розрахунків економічно-оптимального режиму роботи виробництва, де цільовою функцією є собівартість продукції.

$$C = f(Q_{ам}, Q_{п.г.}, Q_{пов.}, Q_{вод.}, C_S, C_C, P, \tau_{кат}, D, Ц_{Pt}, Ц_{ам}, Ц_{п.г.}, Ц_{с.к.}, Ц_e \dots), \{10\}$$

де C - собівартість тони продукції, грн; $Q_{ам}$ - витрати аміаку, $m^3/год$; $Q_{п.г.}$ - витрати природного газу, $m^3/год$; $Q_{пов.}$ - витрати повітря, $m^3/год$; $Q_{вод.}$ - витрати водню, $m^3/год$; C_S - кількість сполук сірки у природному газі, mg/m^3 ; C_C - кількість гомологів метану в природному газі, %; P - тиск у реакторі, МПа; $\tau_{кат}$ - час пробігу каталізатора, год; D - доба від початку року; $Ц_{Pt}$ - ціна платиноїдної сітки, грн/г; $Ц_{ам}$ - ціна аміаку, грн/т; $Ц_{п.г.}$ - ціна природного газу, грн/ m^3 ; $Ц_{вод.}$ - ціна водню, грн/т; $Ц_{с.к.}$ - ціна сірчаної кислоти, грн/т; $Ц_e$ - ціна електричної енергії, грн/кВт·год.

Таким чином, вперше враховано вплив на хід процесу майже всіх (навіть не технологічних) чинників. Розрахунки показали, що оптимальний режим завжди є конкретним і залежить від поєднання різних параметрів, що особливо важливо для промислового виробництва.

Склад, од. стехіометричної суміші



I - зона розігріву; II - основна реакційна зона; III - посткаталітична зона;

Рисунок 5 - Імітаційна модель складу реакційної суміші для процесу OAM.

Таблиця 4 - Вплив відношення повітря/аміак на показники процесу

Показники процесу	Відношення повітря/аміак, відн. од.					
	5,80	6,10	6,40	6,70	7,00	7,30
Об. концентрація HCN, %	5,94	6,11	6,19	6,17	5,97	5,81
Випуск продукту, т/год	0,565	0,603	0,633	0,653	0,653	0,656
Собівартість, грн/т	810	770	743	729	736	770

Таблиця 5 - Вплив витрат аміаку на показники процесу

Показники процесу	Витрати аміаку, м ³ /год					
	800	900	1000	1100	1200	1300
Об. концентрація HCN, %	5,83	6,00	6,16	6,29	6,41	6,52
Випуск продукту, т/год	0,472	0,547	0,624	0,701	0,779	0,858
Собівартість, грн/т	781	763	750	745	747	761

Велика кількість параметрів, які зумовлюють значення цільової функції, не дозволяє наглядно відобразити всі результати розрахунків, але з таблиць 4 - 5 видно, що значення оптимального режиму не завжди пов'язані з максимальним значенням концентрації HCN чи випуску продукції.

ВИСНОВКИ

1. Доведено, що повнофакторна економічна оптимізація сладного хіміко-технологічного процесу (ОАМ) є можливою тільки шляхом обробки виробничих даних. Експериментальні дослідження не дозволяють побудувати коректну модель процесу ОАМ, бо принципово не враховують цілий ряд факторів.

2. Для обробки результатів виробничого експерименту було створено нову методику, яка передбачає структурний підхід, врахування всіх технологічних параметрів та єдине описання складу реакційної суміші.

3. Проведено тестування запропонованої методики на прикладі добре вивченого і близького до ОАМ процесу окислення аміаку. Воно підтвердило її правильність та дозволило одержати нові дані про процес каталітичного окислення аміаку. Було зроблено комплексну оцінку впливу нестабільності концентраційного режиму і часу пробігу каталізатора на вихід цільового продукту. Урахування першого з них може підвищити вихід NO на 2÷5 %, другого - на 1÷3 %.

Розроблену і перевірену методику використано при дослідженні процесу окислювального амонілізу метану.

4. Уперше досліджено взаємний вплив усіх компонентів виробничої реак-

ційної суміші на перебіг процесу та виявлено пролонговану дію каталітичних отрут (сірки і гомологів метану), які впливають на хід реакції тільки за 200 годин.

5. Досліджено вплив на синтез HCN температури початкової реакційної суміші. Виявлено, що попередній підігрів до 318-348 К підвищує вихід HCN до 85-90 %.

6. Підтверджено існування в контакт-газі диціану, який не враховувався в технологічних розрахунках і об'ємна кількість якого може досягати 1,5 %. Описано умови утворення C_2N_2 і показано, що цьому процесу сприяє підвищена кількість гомологів метану в природному газі. Врахування C_2N_2 дозволило довести похибку матеріального балансу до $\pm 0,1$ %.

7. Досліджено процес розкладання HCN водяною парою. Виявлено, що розкладання HCN відбувається в зоні конденсації пари в котлі-утилізаторі. Показано, що існують оптимальні умови охолодження контакт-газу, які гарантують практично повне усунення процесу часткового розкладання HCN після платиноїдних сіток.

8. З'ясовано хімізм процесу і запропоновано хімічні взаємодії, що дозволяють з абсолютною точністю описати склад реакційної суміші. Встановлено, що водень є основним продуктом, а не побічним, як вважалося раніше.

9. Побудовано математичну модель процесу, коефіцієнти якої за своїм змістом є близькі до традиційних констант швидкості. Показано, що поняття загальної швидкості для процесу ОАМ є некоректним. Запропоновано вести розрахунки швидкостей для кожної окремої реакції.

10. На основі знайдених закономірностей проведено оптимізаційні економічні розрахунки, які показали можливість зниження собівартості одиниці продукції майже на 30% при умові використання всіх пропозицій щодо вдосконалення процесу.

11. Комплекс досліджень по вивченню можливостей інтенсифікації процесу ОАМ та отримані результати дозволяють закласти в проєкт майбутнього ціан-виробництва найбільш ефективні на сьогоднішній день рішення. Це гарантує не тільки загальну економічність золотодобувного комплексу України, але й створює реальні передумови для забезпечення такого технічного рівня, що значно перевищує світовий.

Основні матеріали дисертації опубліковані в таких роботах:

1. Козуб П.А., Трусов Н.В., Гринь Г.И. Эффективный метод построения

математических моделей сложных химических процессов // Мат. Междунар. научно-техн. конф. "Компьютер: наука, техника, технология, образование, здоровье", Харьков-Мишкольц, 1994, Ч.2, С.79.

2. О необходимости учета нестабильности режима при поиске эффективных условий процесса / Козуб П.А., Трусов Н.В., Гринь Г.И., Лобойко А.Я. // Мат. Междунар. научно-техн. конф. "Информационные технологии: наука, техника, технология, образование, здоровье", Харьков, 1995, Ч.2, С.56.

3. О необходимости организации производства синильной кислоты в Украине методом окислительного аммонолиза метана / Козуб П.А., Трусов Н.В., Гринь Г.И., Лобойко А.Я. // Мат. Міжнар. науково-техн. конф. "Розвиток технічної хімії в Україні", Харків, 1995, Вип.1, С.36-37.

4. Козуб П.А., Трусов Н.В., Гринь Г.И. Математическая модель кинетики процесса окислительного аммонолиза метана // Мат. Междунар. научно-техн. конф. "Компьютер: наука, техника, технология, образование, здоровье", Харьков, 1996, Ч.1, С.147-150.

5. Козуб П.А., Трусов Н.В., Гринь Г.И. Некоторые причины перерасхода энергии в основном неорганическом синтезе и один из способов их устранения // Мат. Всеукраїнської наук.-метод. конф. "Екологія та інженерія. Стан, наслідки, шляхи утворення екологічно чистих технологій", Дніпродзержинськ, 1996, С.29.

6. Козуб П.А., Трусов Н.В., Гринь Г.И. Некоторые особенности построения и оптимизации эмпирических моделей сложных химико-технологических процессов // В кн.: Мат. научно-технич. конф. "Химреактор-ХІІІ", Новосибирск, 1996, С.53-56.

7. Kozub P.A., Trusov N.V., Grin G.I. The physical meaning of reaction order as instrument of exploration of its kinetic features // Mat. 12th International Congress of Chemical and process Engineering "CHISA'96", Praha, 1996, Sec. P5, №21.

8. Kozub P.A., Trusov N.V. Difference and mutual relation between theoretical and empirical models of chemical processes // Mat. 12th International Congress of Chemical and process Engineering "CHISA'96", Praha, 1996, Sec. P9, №22.

9. Kozub P.A., Trusov N.V. The problem of choice of modeling method and estimation of its efficiency // Mat. 12th International Congress of Chemical and process Engineering "CHISA'96", Praha, 1996, Sec. P9, №23.

10. Kozub P.A., Trusov N.V. The control and optimization of commercial process by means empirical model // Mat. 12th International Congress of Chemical and process Engineering "CHISA'96", Praha, 1996, Sec. P9, №24.

11. Kozub P., Trusov N., Grin G. New about mechanism of Andrussow's HCN synthesis // Books of abstr. of 6th International Meeting on Reaction Mechanisms, Canterbury, 1996, P.62-66.

Особистий внесок автора. Автором розроблено методику аналізу виробничих даних (1,6), досліджено зв'язок між та теоретичною моделями (7,8), доведено ефективність запропонованої методики (5,9,10). Автором проведені теоретичні та експериментальні роботи щодо створення математичної моделі процесу окислення аміаку (1,2,6.). Автором детально досліджено процес окислювального амонілізу метану (4,11), проведені розрахунки економічно оптимального режиму виробничого процесу (3).

Kozub P.A. Optimization of catalytic HCN synthesis by Andrussow's method.

The thesis for a candidate's degree of technical science is submitted; speciality 05.17.01 - technology of inorganic substances, Kharkiv State Polytechnic University, Kharkiv, 1996.

The thesis contains an exploration of commercial processes of oxidizing amonolysis of methane and oxidation of ammonia. The original approach of building of mathematical model of complicated chemical process is proposed. Mechanism of Andrussow's process is improved. The basic technological factors which defines its efficiency are established. New concentration-time regime of HCN synthesis is proposed.

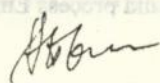
Козуб П.А. Оптимизация каталитического процесса окислительного амонілізу метана в производстве синильной кислоты.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.01 - технология неорганических веществ, Харьковский государственный политехнический университет, Харьков, 1996.

Защищается диссертационная работа, которая содержит исследования процессов окислительного амонілізу метана и окисления аммиака в производстве синильной и азотной кислот. Предложена оригинальная методика построения математической модели сложных процессов. Усовершенствован химизм процесса, выявлены основные технологические факторы влияющие на его эффективность. Предложен концентрационно-временной режим синтеза HCN.

Ключові слова:

Окислювальний амоніліз метану, оксид азоту, аміак, гетерогенний каталіз, хімізм процесу, математична модель, оптимізація.



Підп. до друку 11.11.1996р. Формат 60x84/16. Папір друк.
Ум. друк. арк. 1.0. Тираж 100. Зам. 41-10.

Харківський державний політехнічний університет,
редакційно-видавничий відділ.
Надруковано на ризографі ХДПУ.
310002, м.Харків, вул. Фрунзе, 21.

430106

AB 36.138