

ЛИТЕРАТУРА

1. Мержанов А. Г. Докл. АН СССР, 1977, 233, 6, 1130.
2. Алдушин А. П., Мержанов А. Г. Докл. АН СССР, 1977, 236, 5, 1133.
3. Любов Б. Я. Кинетическая теория фазовых превращений.— М.: Металлургия, 1969.
4. Любов Б. Я. Теория кристаллизации в больших объемах.— М.: Наука, 1975.
5. Алдушин А. П., Луговой В. Д., Мержанов А. Г. и др. Докл. АН СССР, 1978, 243, 6, 1434.
6. Боровиков М. Б., Буровой И. А., Гольдшлегер У. И. и др. Докл. АН СССР, 1983, 272, 2, 327.
7. Некрасов Е. А., Тимохин А. М. ФГВ, 1984, 20, 3, 17.
8. Некрасов Е. А., Тимохин А. М. ФГВ, 1984, 20, 4, 21.
9. Хайкин Б. И., Филоненко А. К., Худяев С. И. ФГВ, 1968, 4, 4, 591.
10. Мержанов А. Г., Руманов Э. И., Хайкин Б. И. ПМТФ, 1972, 6, 99.
11. Артемьев С. С., Шкуро И. О. Простой, быстрый, надежный алгоритм переменного порядка и шага, основанный на методах типа Розенброка.— Новосибирск, 1981.— (Препр./АН СССР, ВЦ; № 543).
12. Ивлева Т. П., Мержанов А. Г., Шкадинский К. Г. Докл. АН СССР, 1984, 256, 4, 897.
13. Хайкин Б. И., Худяев С. И. Докл. АН СССР, 1979, 245, 1, 155.

гг. Томск, Фрунзе

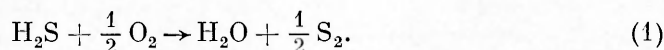
Поступила в редакцию 10/VII 1989,
после доработки — 22/I 1990

УДК 665.632.074 : 66.011

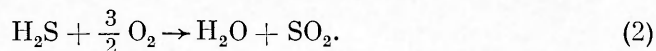
П. А. Теснер, М. С. Немировский, Д. Н. Мотыль

РАСЧЕТ РЕАКТОРА ТЕРМИЧЕСКОЙ СТУПЕНИ ПРОЦЕССА КЛАУСА

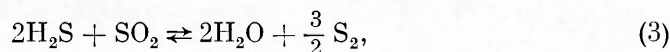
При производстве серы из сероводорода процесс Клауса — основной. В настоящее время при помощи этого процесса во всем мире получается около 30 млн т серы в год в основном при переработке сероводорода, добываемого вместе с природным газом и нефтью. Значительная часть серы образуется уже в первой — термической стадии при неполном горении сероводорода в воздухе [1]:



В технологической практике известно [2, 3], что потребление кислорода идет очень быстро и сопровождается образованием диоксида серы



После потребления всего кислорода идет более медленная реакция взаимодействия образовавшегося диоксида серы с сероводородом



которая является лимитирующей стадией процесса. Таким образом, (2) и (3) есть последовательные стадии суммарной реакции (1). При этом реакция (2) экзотермическая, а (3) эндотермическая. Конечно, (1) — (3) — брутто-реакции и они не отражают сложного химического механизма процесса, который рассматривается в работах [4, 5]. В [6] экспериментально изучена кинетика гомогенной реакции (3) в границах температур 800—1200 °С. Порядок прямой реакции по сероводороду равен единице, по диоксиду серы — 0,5, энергия активации E — 59 800 Дж/моль (14 300 кал/моль), предэкспонент — $1,59 \cdot 10^6$.

С учетом скорости обратной реакции дифференциальное кинетическое уравнение скорости реакции (3) имеет вид

$$\frac{dz}{d\tau} = k(T) [c_{\text{H}_2\text{S}} c_{\text{SO}_2}^{0,5} - c_{\text{H}_2\text{O}} c_{\text{S}_2}^{0,75} / k_p(T)], \quad (4)$$

где z — количество прореагировавшего сероводорода ко времени τ , выраженное в долях от исходного количества; $k(T)$ — константа скорости реакции; c — текущие концентрации компонентов (моль/м³); $k_p(T)$ — константа равновесия реакции (3) вычислялась по термодинамическим данным [7].

В настоящей работе на базе кинетических исследований выполнены расчеты изменения температуры и степени конверсии реакции (3) по длине реактора. Расчеты выполнены для реакторов идеального вытеснения (РИВ) и идеального смешения (РИС). В обоих случаях принято, что расход воздуха соответствует стехиометрии реакции (1) и что процесс (3) начинается при температуре, достигаемой смесью газов в результате завершения реакции (2). Эта температура рассчитывалась по энтальпийному балансу.

Для РИВ материальный баланс записывается в виде дифференциального уравнения следующего вида [8]:

$$\frac{dz}{dl} = \frac{\rho}{n_{\text{H}_2\text{S}}^0} k(T) [c_{\text{H}_2\text{S}} c_{\text{SO}_2}^{0,5} - c_{\text{H}_2\text{O}} c_{\text{S}_2}^{0,75} / k_p(T)]. \quad (5)$$

Здесь ρ — сечение реактора (см²); n_i^0 ; n_i — число молей i -го компонента, поступающее в единицу времени в начало реакционной зоны и текущее значение (моль/с); l — текущая длина реактора; i — индекс веществ H₂S, SO₂, H₂O, N₂, S₂, CO₂. Тепловой баланс реактора определяется уравнением

$$\frac{dT}{dl} = - \frac{dz}{dl} \frac{n_{\text{H}_2\text{S}}^0}{\sum n_i c_{p_i}} [-I_{\text{H}_2\text{S}}(T) - 0,5I_{\text{SO}_2}(T) + I_{\text{H}_2\text{O}}(T) + 0,75I_{\text{S}_2}(T)], \quad (6)$$

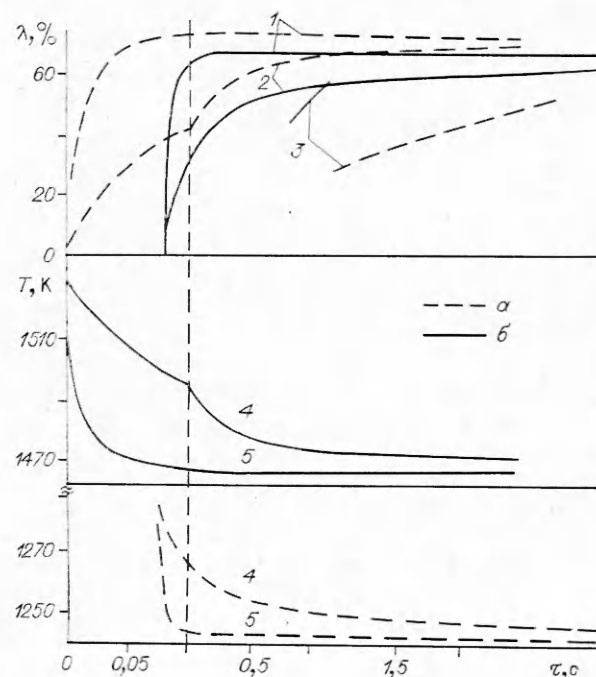
где $I_i(T)$; $I_i(T^0)$ — мольная энтальпия i -го компонента при температуре T (Дж/моль); индекс нуль относится к исходной смеси.

Интегрирование уравнений (5), (6) осуществлялось численным методом на ЭВМ ЕС 1035. Результаты интегрирования для различных составов исходного кислого

газа представлены на рисунке. Расчет РИС выполнен в соответствии с моделью [9]. Составлены уравнения материального

$$n_{\text{H}_2\text{S}}^0 - V k(T) [c_{\text{H}_2\text{S}} c_{\text{SO}_2}^{0,5} - c_{\text{H}_2\text{O}} c_{\text{S}_2}^{0,75} / k_p(T)] - n_{\text{H}_2\text{S}} = 0. \quad (7)$$

(V — объем реактора, см³)



Зависимость степени конверсии λ (1–3) и температуры продуктов сгорания (4, 5) от времени пребывания τ .

1, 5 — РИВ; 2, 4 — РИС; 3 — промышленный реактор [10]. Состав газа: а) H₂S = 46 %, H₂O = 13,4 %, CO₂ — остальное; б) H₂S = 71 %, H₂O = 7 %, CO₂ — остальное.

$$\sum_i I_i(T^0) n_i^0 - \sum_i I_i(T) n_i = 0. \quad (8)$$

Анализ кривых температур и степени конверсии на рисунке показывает, что вследствие эндотермичности реакции (3) температура по длине реактора понижается тем больше, чем выше концентрация сероводорода в газе. При этом для РИВ значительно более резко. Как и следовало ожидать, сравнение результатов для РИС и РИВ показывает значительное преимущество РИВ. Так, при переработке кислого газа с содержанием сероводорода 71 % реакция в РИВ практически завершается (95 % от термодинамического предела) за 0,05 с, а в РИС за это время степень конверсии достигает только 30 %.

Кинетические данные по высокотемпературной реакции Клауса в промышленных условиях имеются только для реакторов цилиндрического вида с тангенциальными горелками [10]. Кривые 3 на рисунке идут значительно ниже, чем для РИС, что иллюстрирует низкую эффективность использования реакционного объема промышленных аппаратов этого типа, по-видимому, вследствие наличия обратных вихрей.

Полученные результаты количественно показывают значительные преимущества реакторов, приближающихся к режиму идеального вытеснения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Шурин Р. М., Калинин И. В., Оношко Т. В. и др. Производство газовой серы методом Клауса.— М.: ЦИНТИхимнефтемаш, 1986.
2. Фишер Х. Химия и переработка углеводородов, 1974, 9—10, 89.
3. Нуне G. V. Sulphur, 1988, 198, 24.
4. Cullis C. F., Mulcahy M. F. R. Comb. Flame, 1972, 18, 225—292.
5. Frenkloch M., Lee J. H., White J. N. et al. Comb. Flame, 1984, 41, 1—16.
6. Теснер П. А., Семировский М. С., Мотыль Д. Н. Кинетика и катализ, 1989, 30, 5, 1015.
7. Глушко В. П. Термодинамические свойства индивидуальных веществ.— М.: Наука, 1978.— Т. I, кн. 2.
8. Герасимов Я. М. Курс физической химии.— М.: Химия, 1970.
9. Амелин А. Г. Общая химическая технология.— М.: Химия, 1977.
10. Теснер П. А., Рубинов Р. Х. Газовая промышленность, 1986, 7, 26.

г. Москва

Поступила в редакцию 17/VIII 1989

УДК 539.4.01

*Е. А. Кутанов, Е. А. Самышкин, Е. И. Смуглий,
С. Г. Бычков, Г. И. Ксандопуло*

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЛН НАПРЯЖЕНИЙ В СИЛЬНОПОГЛОЩАЮЩИХ СРЕДАХ ПРИ ОБЛУЧЕНИИ КОРОТКИМИ ЛАЗЕРНЫМИ ИМПУЛЬСАМИ

Фотоакустический (ФА) эффект широко используется для исследования физических свойств газовых и конденсированных сред. Теоретические аспекты ФА генерации под действием импульсного лазерного излучения освещены в литературе [1, 2]. Предлагаемые многими авторами аналитические решения динамической задачи термоупругости для облучаемых тел дают возможность рассчитать профиль волны напряжений в зависимости от режима облучения, упругих и оптических свойств среды, но при этом обычно не учитывается реальная функция временного распределения интенсивности в лазерном импульсе.

© 1990 Кутанов Е. А., Самышкин Е. А., Смуглий Е. И., Бычков С. Г., Ксандопуло Г. И.