



Безносик Ю. О.

МАТЕМАТИЧНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ПРОЦЕСУ ХЕМОСОРБЦІЇ ХЛОРООРГАНІЧНИХ ВИРОБНИЦТВ

У роботі наводяться дані з математичного моделювання одночасної абсорбції хлору і хлористого водню розчинами лугу. При моделюванні припущено, що реакції в рідкій фазі є миттєвими і протікають в області зовнішньої дифузії.

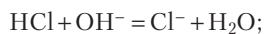
Ключові слова: хемосорбція, реактивна абсорбція, абсорбція, хлор, хлористий водень, миттєва реакція.

1. Вступ

Нейтралізація абгазів з газового потоку в хлороорганічних виробництвах проводиться після абсорбції хлористого водню водою. До складу абгазів крім інертних компонентів входять хлор та хлористий водень, кількість яких треба знизити до санітарних норм. Після санітарної колони очищені абгази викидаються в атмосферу. Але аналіз складу викидних газів часто показує перевищення концентрацій хлороводню і хлору перед викидом їх в атмосферу. Тому метою даної роботи є аналіз роботи санітарної колони та розробка математичної моделі процесу очистки газових викидів від хлору і хлороводню.

2. Постановка проблеми

Процес нейтралізації абгазів протікає в протиточних абсорбційних колонах, які зрошуються лужним розчином. При цьому в рідкій фазі протікають дві паралельні незворотні реакції:



Отже, процес нейтралізації абгазів може розглядатися як процес одночасної хемосорбції хлористого водню і хлору розчином лугу.

3. Аналіз літературних даних

Процес одночасної абсорбції з хімічною реакцією, або хемосорбції (або реактивної абсорбції (*reactive absorption*)) двох компонентів, присвячено багато досліджень [1–7]. Хімічна реакція може значно підвищити розчинність газу, дозволяючи знижувати необхідні витрати розчинника. Крім того, якщо швидкість хімічної реакції досить висока, то вона призводить до збільшення швидкості абсорбції, а отже до зменшення розмірів абсорбційних колон [8, 9].

Проте майже не має робіт, в яких досліджувалась одночасна хемосорбція хлороводню і хлору, або були запропоновані надійні методи розрахунку такого процесу [10–12].

4. Розробка математичної моделі і результати досліджень

Система рівнянь, що описують покомпонентний матеріальний баланс хемосорбції в ізотермічних умовах, має вигляд:

$$d\overline{C_{\text{HCl}}}/dz + N_{\text{HCl}}\overline{C_{\text{HCl}}} = 0, \quad (1)$$

$$d\overline{C_{\text{Cl}_2}}/dz + N_{\text{Cl}_2}\overline{C_{\text{Cl}_2}} = 0, \quad (2)$$

$$1 - \overline{C_{\text{OH}}} = \overline{C_{\text{HCl}}}/\alpha_{\text{HCl}}M_{\text{HCl}} + \overline{C_{\text{Cl}_2}}/\alpha_{\text{Cl}_2}M_{\text{Cl}_2}. \quad (3)$$

Дана система рівнянь отримана з розгляду матеріального балансу нескінченно малого обсягу абсорбера без урахуванням поздовжнього перемішування газу і рідини в колоні і приведена до безрозмірної форми [4].

Система рівнянь написана з урахуванням наступних припущень:

- процес протікає в режимі повного витіснення в обох фазах;
- з газового потоку абсорбуються тільки хлористий водень і хлор;
- реакція хемосорбції в рідкій фазі протікає миттєво;
- параметри хемосорбції постійні по висоті колони.

Миттєвою може вважатися реакція, яка полягає в перенесенні іона водню між молекулами розчиненої речовини і розчинника [2, 3], зокрема при абсорбції кислоти (HCl) сильним лугом (NaOH). У роботах [10, 12] розглянута хімічна абсорбція хлору лугу і отримано значення для швидкості реакції порядку 10^{10} л/(моль с), тобто процес протікає дуже швидко, практично миттєво.

В режимі миттєвої реакції розчинний газ миттєво реагує з активним компонентом розчину. Реакційна поверхня в цьому випадку збігається з кордоном розділу фаз, реакція протікає в зовнішньодифузійній області. Швидкість процесу визначається тільки швидкістю дифузії компонентів з газового потоку до реакційної поверхні. Дійсна кінетика до уваги не береться. Опір рідкої фази дорівнює нулю, а всі опір абсорбції для обох компонентів зосереджені в газовій фазі.

Граничні умови системи (1–3):

$$z = 0, \overline{C_{\text{HCl}}}(0) = 1, \overline{C_{\text{Cl}_2}}(0) = 1;$$

$$z = 1, \overline{C_{\text{OH}}}(1) = 1.$$

Число одиниць переносу при хемосорбції N для розглянутого випадку може бути обчислено в наближенні незалежної дифузії компонентів, тобто:

$$1/N_{\text{HCl}} = 1/N_{\text{HCl}}^{\Gamma} + 1/\alpha_{\text{HCl}}N_{\text{HCl}}^{\text{ж}}\chi_{\text{HCl}};$$

$$1/N_{\text{Cl}} = 1/N_{\text{Cl}_2}^{\Gamma} + 1/\alpha_{\text{Cl}_2}N_{\text{Cl}_2}^{\Gamma}\chi_{\text{Cl}_2}.$$

Оскільки прискорення хемосорбції для миттєвої реакції $\chi_{\text{HCl}} = \chi_{\text{Cl}_2} \rightarrow \infty$, то:

$$N_{\text{HCl}} = N_{\text{HCl}}^{\Gamma} = \beta_{\text{HCl}}^{\Gamma} \alpha H / \omega_{\Gamma}$$

$$\text{та } N_{\text{Cl}_2} = N_{\text{Cl}_2}^{\Gamma} = \beta_{\text{Cl}_2}^{\Gamma} \alpha H / \omega_{\Gamma}.$$

У результаті інтегрування рівнянь (1, 2) отримаємо:

$$\overline{C_{\text{HCl}}} = \exp(-N_{\text{HCl}}^{\Gamma}), \quad (4)$$

$$\overline{C_{\text{Cl}_2}} = \exp(-N_{\text{Cl}_2}^{\Gamma}). \quad (5)$$

Рівняння (3) з урахуванням (4, 5) може бути приведене до вигляду:

$$\overline{C_{\text{OH}^-}} = 1 - \frac{\exp(-N_{\text{HCl}}^{\Gamma})}{\alpha_{\text{HCl}} M_{\text{HCl}}} - \frac{\exp(-N_{\text{Cl}_2}^{\Gamma})}{\alpha_{\text{Cl}_2} M_{\text{Cl}_2}}. \quad (6)$$

Рівняння (4–6) дозволяють розрахувати профілі концентрацій HCl, Cl₂, OH⁻ за висотою колони. Крім цього, проектний розрахунок абсорбера повинен включати визначення висоти апарату для забезпечення заданого ступеня вилучення компонентів та визначення необхідного зрошення. Для цього необхідно задатися концентрацією хлористого водню і хлору на виході з абсорбера (ступенем вилучення):

$$\gamma_{\text{HCl}} = C_{\text{HCl}_1} / C_{\text{HCl}_0}, \quad \gamma_{\text{Cl}_2} = C_{\text{Cl}_2_1} / C_{\text{Cl}_2_0}.$$

Розрахунок висоти H ведуть з урахуванням γ_{HCl} і γ_{Cl_2} по одному з рівнянь (4, 5), в яке входить менше β^{Γ} :

$$\ln \gamma_{\text{HCl}} = -N_{\text{HCl}}^{\Gamma} = \beta_{\text{HCl}}^{\Gamma} \alpha H / \omega_{\Gamma};$$

$$\ln \gamma_{\text{Cl}_2} = N_{\text{Cl}_2}^{\Gamma} = \beta_{\text{Cl}_2}^{\Gamma} \alpha H / \omega_{\Gamma}.$$

Розрахунок необхідної витрати луку на колону проводять за рівнянням (6):

$$C_{\text{OH}_0} = 1 - \frac{1 - \gamma_{\text{HCl}}}{\alpha_{\text{HCl}} M_{\text{HCl}}} - \frac{1 - \gamma_{\text{Cl}_2}}{\alpha_{\text{Cl}_2} M_{\text{Cl}_2}},$$

$$\alpha_{\text{HCl}} = L / G m_{\text{HCl}}; \quad M_{\text{HCl}} = C_{\text{OH}_2} m_{\text{HCl}} / n_{\text{HCl}} C_{\text{HCl}_0};$$

$$\alpha_{\text{Cl}_2} = L / G m_{\text{Cl}_2}; \quad M_{\text{Cl}_2} = C_{\text{OH}_2} m_{\text{Cl}_2} / n_{\text{Cl}_2} C_{\text{Cl}_2_0}.$$

Підставляючи значення α і M , отримаємо:

$$\frac{L}{G} = \frac{n_{\text{HCl}}(C_{\text{HCl}_0} - C_{\text{HCl}_2}) + n_{\text{Cl}_2}(C_{\text{Cl}_2_0} - C_{\text{Cl}_2_2})}{C_{\text{OH}_1} - C_{\text{OH}_0}}.$$

Перевірка адекватності математичної моделі абсорбера хлористого водню і хлору проводилася за даними нормальної експлуатації діючої колони (рис. 1).

Умовні позначення: $\bar{C} = C / C_0$ – поточна безрозмірна концентрація; $\gamma = C_1 / C_0$ – ступінь вилучення компонента; $z = h / H$ – безрозмірна висота абсорбера; L, G – витрата рідини і газу на абсорбер; N – число одиниць перенесення; m – константа фазової рівноваги;

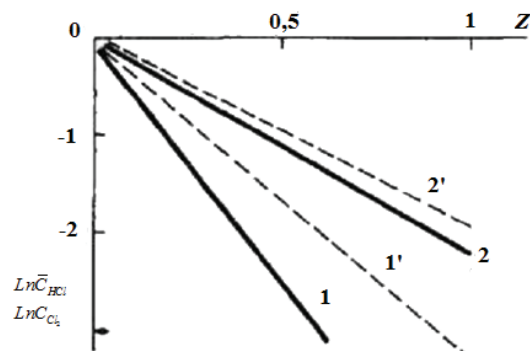


Рис. 1. Розрахунковий (суцільні лінії) і експериментальний (пунктирні лінії) профілі концентрацій HCl (1–1'), Cl₂ (2–2'); навантаження по газу 2637,3 м³/год; $T = 30$ °C; $C_{\text{HCl}_0} = 0,0062$; $C_{\text{Cl}_2_0} = 0,0141$; $C_{\text{HCl}} = 0,3 \cdot 10^{-6}$; $C_{\text{Cl}_2} = 0,0012$

n – стехіометричний коефіцієнт; g, j – газ, рідина; 0, 1 – нижній (вхід газу) і верхній (вхід рідини) перетини абсорбера.

5. Висновки

Використання математичної моделі процесу хемосорбції двох газів дозволяє проводити розрахунки аналогічних колон як на стадії проектування, так і на стадії дослідження промислових процесів. Особливістю розробленої математичної моделі є відсутність ітераційних процедур при розрахунку. Отримані результати можливо використовувати для розрахунку і оптимізації діючих колон знешкодження газових викидів в хлорорганічних виробництвах.

Література

- Шервуд, Т. Массопередача [Текст] / Т. Шервуд, Р. Пигфорд, Ч. Уилки; пер. с англ. Н. Н. Кулова. – М.: Химия, 1982. – 696 с.
- Данкверт, П. В. Газо-жидкостные реакции [Текст] / П. В. Данкверт; пер. с англ. И. А. Гильденблата. – М.: Химия, 1973. – 296 с.
- Астарита, Дж. Массопередача с химической реакцией [Текст] / Дж. Астарита; пер. с англ. М. И. Балашова. – Л.: Химия, 1971. – 224 с.
- Аксельрод, Ю. В. Газожидкостные хемосорбционные процессы [Текст] / Ю. В. Аксельрод. – М.: Химия, 1989. – 240 с.
- Рамм, В. М. Абсорбция газов [Текст] / В. М. Рамм. – Изд. 2-е, переработ. и доп. – М.: Химия, 1976. – 656 с.
- Noeres, C. Modelling of reactive separation processes: reactive absorption and reactive distillation [Text] / C. Noeres, E. Kenig, A. Gorak // Chemical Engineering and Processing. – 2003. – V. 42. – P. 157–178.
- Kenig, E. Rigorous dynamic modelling of complex reactive absorption processes [Text] / E. Kenig, R. Schneider, A. Gorak. – Chem. Eng. Sci. – 1999. – V. 54. – P. 5195–5203.
- Kucka, L. Determination of gas-liquid reaction kinetics with a stirred cell reactor [Text] / L. Kucka, J. Richter, E. Y. Kenig, A. Gorak // Separation and Purification Technology. – 2003. – V. 31. – P. 163–175.
- Kenig, E. Ya. Mass transfer-reaction coupling in two-phase multicomponent fluid systems [Text] / E. Ya. Kenig // Chem. Eng. Journal. – 1995. – V. 57. – P. 189–204.
- Гармаш, Р. В. Очистка газовых выкидов від хлору і хлористого водню виробництва вінілхлориду [Текст] / Р. В. Гармаш // Технологический аудит и резервы производства. – 2013. – Т. 5, N 4(13). – С. 8–10.

11. Bugaeva, L. N. An application of expert system to choice, simulation and development of gases purification processes [Text] / L. N. Bugaeva, Yu. A. Beznosik, G. A. Statjukha, A. A. Kvitka // J. Computers Chem. Engng. — 1996. — Vol. 20, Suppl. — P. 401–402.
12. Безносик, Ю. А. Абсорбция хлора и хлористого водорода из отходящих газов в производстве хлорметанов [Текст] / Ю. А. Безносик, Т. В. Бойко // Химическое машиностроение. — 1981. — Вып. 34. — С. 77–82.

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ХЕМОСОРБЦИИ ХЛОРООРГАНИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ

В работе приводятся данные по математическому моделированию одновременной абсорбции хлора и хлористого водорода растворами щелочи. При моделировании предположено, что реакции в жидкой фазе являются мгновенными и протекают в области внешней диффузии.

Ключевые слова: хемосорбция, реактивная абсорбция, абсорбция, хлор, хлористый водород, мгновенная реакция.

Безносик Юрій Олександрович, кандидат технічних наук, доцент, кафедра кібернетики хіміко-технологічних процесів, Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут», Україна, e-mail: yu_beznosyk@ukr.net.

Безносик Юрий Александрович, кандидат технических наук, доцент, кафедра кибернетики химико-технологических процессов, Национальный технический университет Украины «Киевский политехнический институт», Украина.

Beznosyk Yuriy, National Technical University of Ukraine «Kyiv Polytechnic Institute», Ukraine, e-mail: yu_beznosyk@ukr.net

УДК 54.126:547.260.2

Бойко В. П.

КИНЕТИЧЕСКОЕ АЦЕТИЛИРОВАНИЕ ГИДРОКСИЛЬНЫХ ГРУПП СОПОЛИМЕРА ИЗОПРЕНА И МОНОМЕТАКРИЛОВОГО ЭФИРА ЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ

С целью дифференциации гидроксильных групп проведено кинетическое ацетилирование сополимера изопрена и монометакрилового эфира этиленгликоля, полученного с пероксидом водорода как инициатором полимеризации. Найдено содержание двух типов гидроксильных групп, определены константы скорости их ацетилирования. Полученные данные использованы для оценки разветвленности сополимера. Приведена подробная экспериментальная и расчетная методика.

Ключевые слова: гидроксильные группы, метод кинетического ацетилирования, реакционная способность, олигомеры.

1. Введение

Реакционная способность гидроксильных групп (ГГ) имеет первостепенное значение при их превращениях, в том числе и при получении полимерных материалов [1]. Для определения их реакционной способности используются разнообразные методы, включая химический анализ, инфракрасную спектроскопию (ИК-спектроскопию) и спектроскопию ядерного магнитного резонанса (ЯМР-спектроскопию) и др. [2]. Все эти методы имеют те или иные достоинства и недостатки, определяемые особенностями метода. Так, химический контроль титрованием не дает прямой информации о природе ГГ. Метод ЯМР сопряжен с трудностями идентификации ГГ по химическому сдвигу и отсутствием в ряде случаев адекватных модельных спиртов, особенно при интерпретации спектров полимеров. ИК-спектроскопическое исследование как правило затрудняется ассоциацией ГГ по водородным связям, зависящей от их концентрации и растворителя [3]. Эти ограничения особенно присущи олигомерам и полимерам, которые содержат различные типы ГГ.

2. Постановка вопроса

В наших работах исследуются гидроксилсодержащие олигодienes (ОРД), получаемые радикальной полимеризацией

в растворах спиртов под действием пероксида водорода (ПВ) [4]. Определению ГГ в олигодienes ОРД, выполненных различными методами [2], посвящено значительное количество работ. Тем не менее, полная ясность в этом вопросе не достигнута, что требует расширения методов исследования.

3. Анализ литературных данных

Использование метода кинетического ацетилирования (МКА), первоначально предложенного Сиггидом и Ханна [5] для дифференциации ГГ в смесях спиртов, показало, что метод может быть успешно использован для дифференциации ГГ в гидроксилсодержащих олигомерах — полиоксипропиленгликолях [6]. На основании полученных результатов были сделаны выводы о механизме иницирования реакции получения этих олигомеров.

Ранее мы использовали МКА для изучения ГГ в олигодienes ОРД [7] и в нефункциональных олигодienes, модифицированных ПВ и меркаптоэтанолом с целью введения ГГ [8]. Полученные данные позволили использовать их для обсуждения механизма реакции полимеризации диенов или их модификации.

В методике кинетического ацетилирования, используемого для дифференциации ГГ, обычно используется