

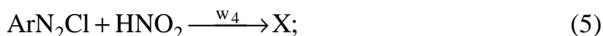
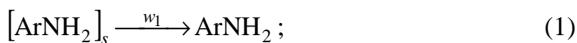
*И.Л. Вольщак**

**КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СТАТИЧЕСКИХ
РЕЖИМОВ УСТАНОВКИ ДИАЗОТИРОВАНИЯ
АРОМАТИЧЕСКИХ АМИНОВ**

Одной из ключевых стадий в технологии синтеза азопигментов является стадия диазотирования. Диазотирование – реакция получения диазосоединений действием азотистой кислоты на первичные амины в присутствии неорганической кислоты (HCl) при температуре 0...5 °С. Процесс диазотирования обладает рядом особенностей: труднорастворимость исходного сырья – 3-нитро-4-аминотолуола; неустойчивость диазосоединения (ArN_2Cl) и диазотирующего агента (азотистой кислоты HNO_2), что приводит к образованию побочных продуктов.

* Работы выполнены под руководством канд. техн. наук, доц. ГОУ ВПО ТГТУ А.В. Майстренко.

Механизм непрерывного процесса диазотирования в присутствии соляной кислоты можно представить в виде следующей схемы [1]:



Первая реакция – это реакция растворения твердой фазы амина в воде. Данная реакция происходит при температуре около 20 °С и занимает достаточно длительное время.

Во второй реакции происходит образование диазотирующего агента (азотистой кислоты HNO_2), реакция происходит моментально, что дает значительный избыток азотистой кислоты, которая затем начинает распадаться с образованием нитрозных газов. Это является очень важным моментом в технологическом процессе, так как существуют некоторые технологические ограничения на их количество. Одним из способов избежать получения большого избытка азотистой кислоты является распределение подачи нитрита натрия NaNO_2 по зонам реакторной системы диазотирования.

Третья реакция – это собственно реакция диазотирования.

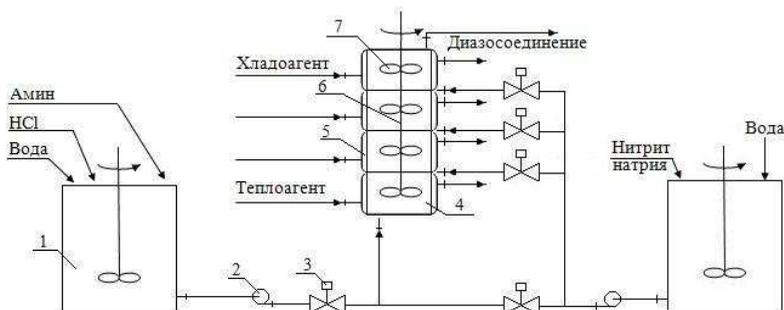


Рис. 1. Схема установки непрерывного диазотирования:

- 1 – емкость для подготовки соляно-кислой суспензии амина;
- 2 – насос для подкачки суспензии амина в реактор диазотирования;
- 3 – регулирующий клапан; 4 – царга реактора; 5 – теплообменная рубашка;
- 6 – вал; 7 – мешалка

Реакции с четвертой по седьмую являются побочными, в четвертой реакции азотистая кислота переходит в нитрозный газ; пятая, шестая и седьмая описывают образование различных диазосмол.

Принципиальная схема установки диазотирования представлена на рис. 1. Исходное сырье (3-нитро-4-аминтолуол) засыпается в емкость 1 и заливается водой, включается мешалка и осуществляется перемешивание в течение времени, достаточного для значительного растворения твердой фазы амина. Далее добавляется соляная кислота HCl и вся смесь подается в реактор диазотирования с помощью насоса 2 через регулирующий клапан 3. Сам реактор представляет собой вертикальную колонну, в состав которой входят последовательно соединенные царги 4, каждая из которых имеет мешалку 7 и теплообменную рубашку 5. Соляно-кислая суспензия подается в нижнюю царгу, подача нитрита натрия распределена по царгам.

При построении математической модели статистики процесса диазотирования примем ряд допущений:

1. Реакция образования диазотирующего агента (азотистой кислоты HNO_2) протекает с бесконечной скоростью, так как она на несколько порядков выше скорости реакции диазотирования.
2. Реакция диазотирования происходит в растворе.
3. Твердая фаза амина представляет собой совокупность частиц с характеристическим диаметром $2r$ и гранулометрическим составом

$$\psi(r_0) = \sqrt{\frac{\sigma}{2\pi}} \exp\left\{-\frac{1}{2}\sigma(\ln r_0 - \bar{r}_0) - \bar{r}_0 - \frac{1}{2\sigma}\right\}.$$

4. Каждая царга является реактором идеального смешения.

В реактор поступает суспензия с расходом G_B^{i-1} , имеющая температуру T^{i-1} и вектор концентраций C^i , а также некоторое количество твердой фазы G_s^{i-1} , так же в царгу подается нитрит натрия с скоростью G_n^{i-1} . Необходимая температура поддерживается с помощью циркуляции хладагента в рубашке царги с некоторым расходом G_x^{i-1} и температурой T_x^{i-1} .

Схема потоков в одной царге представлена на рис. 2.

С учетом сделанных допущений уравнения материального и теплового баланса непрерывного процесса диазотирования представляют систему нелинейных алгебраических уравнений.

Уравнения материального баланса:

$$G_e^i = G_e^{i-1} + \frac{\mu^i G_s^{i-1}}{\rho_a} + G_n^{i-1}; \quad (8)$$

$$G_s^i = G_s^{i-1}(1 - \mu^i); \quad (9)$$

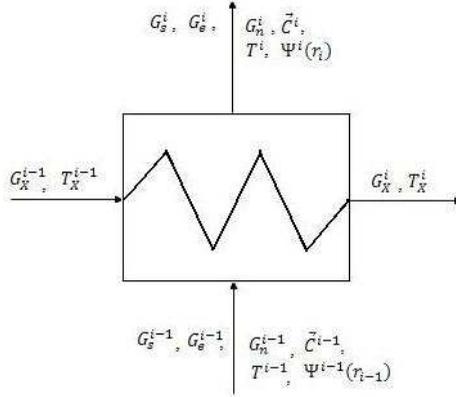


Рис. 2. Схема потоков в i -й царге реактора

$$\mu^i = \frac{\int_0^\infty \Psi^i(r_{i-1}) \int_0^\infty (r_{i-1}^3 - r_i^3) P_i(\tau) d\tau dr_{i-1}}{\int_0^\infty r_{i-1}^3 \Psi^i(r_{i-1}) dr_{i-1}}; \quad (10)$$

$$C_a^i G_e^i = C_a^{i-1} G_e^{i-1} + \frac{\mu^i G_s^{i-1}}{M_a} - W_2(C_a, C_{ak}, C_{ck}, T) V^i; \quad (11)$$

$$C_{ak}^i G_e^i = C_{ak}^{i-1} G_e^{i-1} + C_n^{i-1} G_n^{i-1} - (W_2(C_a, C_{ak}, C_{ck}, T) + W_3(C_{ak}, T) + W_4(C_d, C_{ak}, T)) V^i; \quad (12)$$

$$C_{ck}^i G_e^i = C_{ck}^{i-1} G_e^{i-1} + C_n^{i-1} G_n^{i-1} - W_2(C_a, C_{ak}, C_{ck}, T) V^i; \quad (13)$$

$$C_d^i G_e^i = C_d^{i-1} G_e^{i-1} + (W_2(C_a, C_{ak}, C_{ck}, T) - W_4(C_d, C_{ak}, T) - W_5(C_d T)) V^i; \quad (14)$$

$$C_x^i G_e^i = C_x^{i-1} G_e^{i-1} + (W_4(C_d, C_{ak}, T) + W_5(C_d T)) V^i; \quad (15)$$

уравнения теплового баланса:

$$\begin{aligned} & (C_v G_e^{i-1} + C_v^s G_s^{i-1}) T^{i-1} + C_v^n G_n^{i-1} T_n^{i-1} + \frac{\mu^i G_s^i}{M_a} h_1 + \\ & + \sum_{j=2}^5 W_j h_j V^i + K F^i (\bar{T}_x^i - T^i) = (C_v G_e^i + C_v^s G_s^i) T^i; \end{aligned} \quad (16)$$

$$C_v G_x^i (T_x^{i-1} - T^i) = K F^i (\bar{T}_x^i - T^i); \quad \bar{T}_x = (T_x^{i-1} + T_x^i) / 2; \quad (17)$$

уравнение растворения частицы амина:

$$\frac{dr_i}{dt} = W_1 = -A r^{-\alpha} \exp\left(-\frac{\varepsilon_1}{RT}\right) (C_a^* - C_a) / \rho_a; \quad (18)$$

уравнения пересчета гранулометрического состава на выходе из i -й царги:

$$\begin{aligned} \varphi(r_i) &= \frac{1}{\beta} \int_0^\infty \Psi^{i-1}(r_{i-1}) P \left(\frac{r_{i-1}^{1+\alpha} - r_i^{1+\alpha}}{\beta(1+\alpha)} \right) r_i^\alpha dr_{i-1}; \\ \beta &= A \exp\left(-\frac{E_1}{RT}\right) (C_a^* - C_a) / \rho_a; \\ \Psi^i(r_i) &= \varphi(r_i) / \int_0^\infty \varphi(r_i) dr_i. \end{aligned} \quad (19)$$

Здесь G_e , G_g – расходы жидкой и твердой фазы; C_a , C_{ak} , C_{ck} , C_n , C_d , C_x – концентрации амина, азотистой кислоты, соляной кислоты, нитрита натрия, диазосоединения и диазосмол; T_x , T – температура потока хладоагента и суспензии; μ^i – доля массы растворившегося амина; Ma – молярная масса амина; V^i – объем i -й царги; C_v – теплоемкость; h_i – энтальпия j -й реакции; K – коэффициент теплопередачи; F – поверхность теплообмена; ρ_a – плотность амина;

Таким образом, уравнения математической модели статики процесса диазотирования (8) – (19) представляют собой сложную систему нелинейных алгебраических уравнений. Для решения данной модели разработаны итерационный алгоритм и программа на языке программирования С#, успешно прошедшая проверку на адекватность.

С использованием данной программы был проведен ряд вычислительных экспериментов, результаты которых представлены на рис. 3, 4, 5.

В первую очередь были проведены вычислительные эксперименты по исследованию процесса растворения 3-нитро-4-аминотолуола, выявившие изменения гранулометрического состава и доли растворившегося амина (рис. 3). Результаты вычислительного эксперимента стадии подготовки соляно-кислой суспензии амина использовались в качестве входных данных при моделировании процесса диазотирования в непрерывнодействующей реакторной системе типа «царга–тарелка».

Одним из наиболее важных управляющих воздействий является расход соляно-кислой суспензии амина G_e^0 в питании реакторной системы диазотирования. На рис. 4 приведены статические характеристики процесса диазотирования в реакторной системе типа «царга–тарелка» в зависимости от изменения G_e^0 , при разных значениях начальной концентрации соляно-кислой суспензии амина на входе в реактор ($C_a^1 = 347,76$ моль/м³; $C_a^2 = 365,34$ моль/м³; $C_a^3 = 382,84$ моль/м³). Их анализ показывает, что существует диапазон изменения G_e^0 , при котором выход диазосоединения остается достаточно высоким и близким к оптимальному.

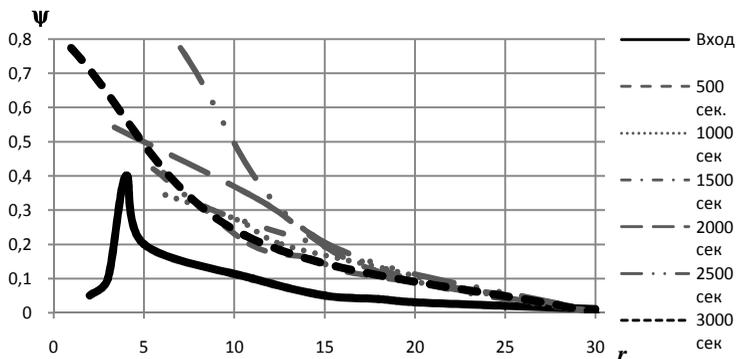


Рис. 3. Гранулометрический состав твердой фазы на стадии подготовки суспензии, в разные моменты времени

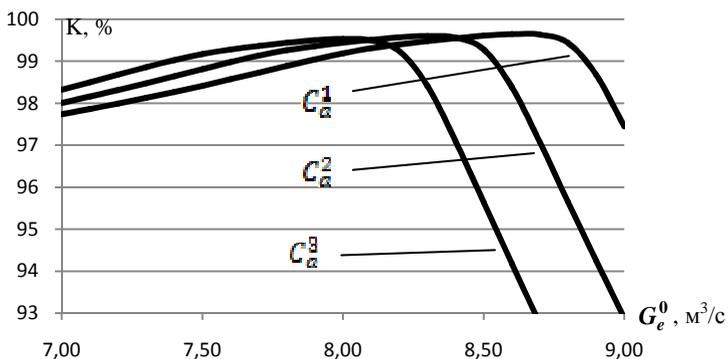


Рис. 4. График зависимости выхода К диазосоединения от расхода жидкой фазы G_e^0 , %

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гордеев, Л.С. Математическое моделирование и исследование непрерывной технологии синтеза азопигментов / Л.С. Гордеев, С.И. Дворецкий, А.М. Кудрявцев // Химическая промышленность. – 1990. – № 10. – С. 44 – 48.
2. Макрокинетика процесса растворения 3-нитро-4-аминтолуола / Б.А. Баранов, В.И. Бодров, С.И. Дворецкий и др. // Кинетика и катализ. – 1984. – Т. 25, № 6. – С. 1457 – 1461.
3. Атрощенко, В.И. Технология азотной кислоты / В.И. Атрощенко, С.И. Каргин. – М., 1970. – 523 с.

Кафедра «Технологии продовольственных продуктов» ГОУ ВПО ТГТУ