УДК 66.095.86

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ДИАЗОТИРОВАНИЯ ПРИ НЕПРЕРЫВНОМ СИНТЕЗЕ АЗОПИГМЕНТОВ

Вольщак И.Л., Майстренко А.В., Майстренко Н.В.

ФГБОУ ВПО «Тамбовский государственный технический университет», Тамбов, e-mail: volshak@mail.ru

Диазотирование, являясь одной из основных стадий технологического процесса синтеза азопигментов, оказывает значительное влияние на качество получаемого красителя. В качестве реакторной системы для осуществления процесса диазотирования в непрерывной технологии синтеза азопигментов используется многоступенчатый реактор смешения, состоящий из четырех последовательно соединенных секций. При моделировании процесса диазотирования в такой реакторной системе учитывается количество растворившегося амина, что выражается введением в математическую модель дополнительной переменной – доли массы растворившегося амина. Проведение вычислительных экспериментов с использованием построенной математической модели позволило исследовать основные закономерности стадии диазотирования и выявить параметры процесса, оказывающие наибольшее влияние на его качественные показатели. К основным показателям качества процесса диазотирования относятся степень конверсии исходного сырья – амина, количество образовавшихся в ходе реакции диазосмол и нитрозных газов, проскок амина. Установлено, что наибольшее влияние на качество процесса диазотирования оказывают температура входного потока суспензии амина в реактор диазотирования и распределение нитрита натрия по царгам реакторной системы. Проведенные исследования статических режимов процесса диазотирования позволяют сделать вывод о необходимости постановки и решения задачи оптимизации технологических режимов процесса диазотирования.

Ключевые слова: диазотирование, азопигменты, математическая модель, вычислительный эксперимент, показатели качества

MODELING OF PROCESS DIAZOTIZATION OF CONTINUOUS SYNTHESIS OF AZO PIGMENT

Volschak I.L., Maystrenko A.V., Maystrenko N.V.

Tambov State Technical University, Tambov, e-mail: volshak@mail.ru

Diazotization, being one of the main stages of technological process of synthesis of azo pigments, makes a considerable impact on the quality of produced dye. As a reactor system for implementation of the diazotization process in continuous technology of synthesis of azo pigments the multistage reactor of a mixture consisting of four consistently connected sections is used. When modeling the diazotization process in such a reactor system the quantity of dissolved amine is considered that is expressed by introduction in mathematical model of an additional variable – shares of weight of dissolved amine. Carrying out computing experiments with the use of a constructed mathematical model allowed to investigate the main regularities of of the stage of diazotization and to reveal the process parameters, making the greatest impact on its quality indicators. The main indicators of the quality of the diazotization process relate extent of conversion of initial raw materials – amine, the quantity of diazo tar and nitrose gases formed during reaction, breakthrough amine. It is established that the temperature of an entrance stream of suspension of amine in the reactor of diazotization and the distribution of nitrite of natrium on the side-bars reactor system render the greatest influence on the quality of the diazotization process. The carried-out researches of static modes of the diazotization process allow to draw a conclusion about the necessity of formulating and solving the problem of optimizing technological modes of the diazotization process.

Keywords: diazotization, azo pigment, mathematical model, computing experiment, quality indicators

Непрерывная технология получения азопигментов позволяет получить пигмент с более высокими качественными показателями и при этом значительно снизить человеческие трудозатраты [1, 5]. Однако такой результат может быть достигнут, если при моделировании и последующей оптимизации технологических режимов будут учтены все особенности основных технологических стадий процесса синтеза азопигментов, включая стадию подготовки исходного сырья. Рассмотрим непрерывную схему производства азопигментов.

Описание непрерывной схемы процесса получения азопигментов

Основными стадиями непрерывной технологии синтеза азопигментов являются стадия подготовки исходного сырья – солянокислой суспензии 3-нитро-4-аминотолуола, стадия диазотирования и стадия азосочетания (рис. 1).

Подготовка суспензии амина. Исходным сырьем для получения азопигментов является 3-нитро-4-аминтолуол – вещество практически не растворяемое в воде. Для приготовления суспензии амина расходную емкость заполняют водой, включают перемешивающее устройство и засыпают в емкость сухой амин. Для повышения степени растворения амина в емкость добавляют органическую кислоту – в нашем случае соляную. Полученную смесь перемешивают в течение нескольких часов, после чего она поступает на стадию диазотирования.

Стадия диазотирования. Диазотирование – реакция получения диазосоедине-

ний действием азотистой кислоты (или её производных) на первичные амины в присутствии неорганической кислоты (HCl, H_2SO_4; , HNO_3) при температуре 0–5 °C.

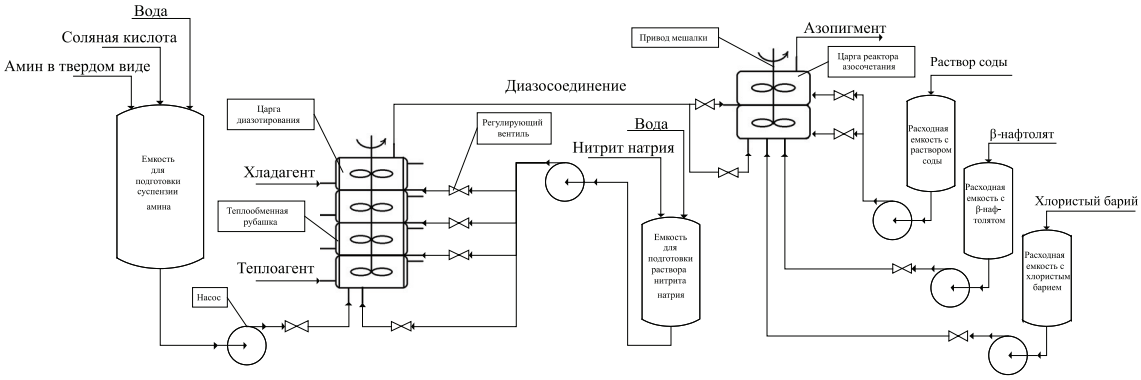


Рис. 1. Принципиальная схема установки получения азопигмента алого

Осуществление процесса диазотирования в непрерывном режиме имеет ряд существенных особенностей. Во-первых, исходное сырье 3-нитро-4-аминотолуол подается в реактор в виде труднорастворимой суспензии, гранулометрический состав кристаллов которой имеет случайный характер. Во-вторых, диазотирующий агент реакции (азотистая кислота HNO_2) и получаемое диазосоединение (ArN_2Cl) являются неустойчивыми соединениями, что приводит к образованию побочных продуктов. При разложении диазоединения образуются диазосмолы, которые, присутствуя в красителе даже в небольшом количестве, значительно ухудшают его колористические свойства. Разложение азотистой кислоты с образованием нитрозных газов приводит, с одной стороны, к уменьшению скорости растворения аминов, и, как следствие, к проскоку твердой фазы в реакторе, с другой стороны, к вспениванию реакционной массы и загрязнению красителя.

В качестве реакторной системы диазотирования используется многоступенчатый реактор смешения, состоящий из четырех последовательно соединенных секций – царг. Исходное сырье (амин) подается в первую царгу, а на выходе последней царги отбирается диазосоединение. Помимо амина в реактор также подается нитрит натрия, который с целью уменьшения количества нитрозных газов распределяют по царгам реакторной системы.

Механизм процесса диазотирования в присутствии соляной кислоты состоит из следующих химических реакций [4]:

$$[ArNH_2]_S \xrightarrow{W_1} ArNH_2;$$

$$NaNO_2 + HCl \xrightarrow{W\to\infty} HNO_2 + NaCl;$$

$$ArNH_2 + HNO_2 + HCl \xrightarrow{W_2} ArN_2Cl + 2H_2O;$$

$$HNO_2 \xrightarrow{W_3} \sigma;$$

$$ArN_2Cl + HNO_2 \xrightarrow{W_4} \chi;$$

$$ArN_2Cl \xrightarrow{W_5} \chi;$$

$$ArN_2Cl + ArNH_2 \xrightarrow{W_6} ArN_2H + HCl.$$

Первая реакция – это реакция растворения твердой фазы амина в воде. Во второй реакции происходит образование диазотирующего агента (азотистой кислоты HNO_2). Эта реакция происходит мгновенно, что приводит к значительному избытку азотистой кислоты, при разложении которой образуются нитрозные газы (реакция 4). На количество нитрозных газов введены технологические ограничения, и поэтому для их уменьшения в реакторной системе диазотирования предусмотрена распределенная подача нитрита натрия $NaNO_2$.

Третья реакция – это собственно реакция получения диазосоединения. Она открыта в 1858 году Петером Гриссом. На самом деле в реакции используют не стехиометрическое количество HCl, а ее трёхкратный избыток (на один моль амина – три моля кислоты: один моль кислоты идет на образование нитрозоацидий катиона, один моль – на образование диазотирующей ча-

стицы, третий моль HCl – на получение хлористой соли диазония R–N ≡ HCl). Реакции с четвертой по седьмую являются побочными реакциями.

Стадия азосочетания является заключительной стадией синтеза азопигментов. В качестве реактора азосочетания используется многосекционный емкостной реактор непрерывного действия с перемешивающим устройством. Исходным сырьем для процесса азосочетания являются диазосоединение (диазосоставляющая) и β–нафтол (азосоставляющая). Подача диазосоединения в реактор распределяется между модулями реактора в заданном соотношении. Отдельным потоком на вход в реакторную систему азосочетания подают β–нафтол в избытке, не превышающем ~5 % количества подаваемого в модуль диазосоединения. На выходе из реакторной системы получают суспензию кристаллов азопигмента, характеризуемую определенным гранулометрическим составом $\psi(r)$. Требуемый уровень кислотности реакционной среды сочетания обеспечивается добавлением в реактор щелочного агента.

Моделирование процесса диазотирования

Построим математическую модель процесса диазотирования. На рис. 2 изображена схема потоков в отдельных секциях реактора диазотирования. При построении математической модели процесса диазотирования примем ряд допущений:

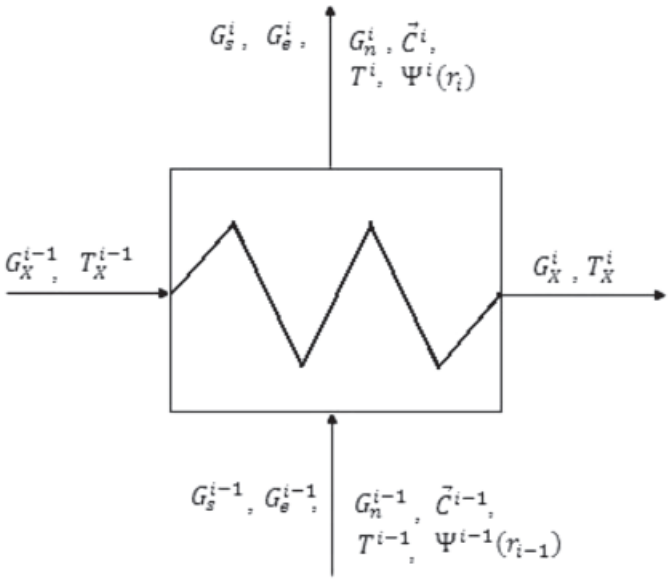


Рис. 2. Схема потоков в i-й царге реактора диазотирования

1. Реакция образования диазотирующего агента (HNO_2) протекает с бесконечной скоростью (на несколько порядков выше скорости реакции диазотирования).
2. Реакция диазотирования протекает в растворе.
3. Твердая фаза амина представляет собой совокупность частиц с характеристическим диаметром $2r$ и гранулометрическим составом.
4. Каждая царга реактора диазотирования есть реактор идеального смешения.
5. Математическая модель представляет собой модель статики.

С учетом сделанных допущений уравнения материального и теплового баланса статики процесса диазотирования могут быть представлены в виде:

Материальный баланс:

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

$$G_s^i = G_s^{i-1}(1-\mu^i); \quad (2)$$

$$C_a^i G_e^i = C_a^{i-1} G_e^{i-1} + \frac{\mu^i G_s^{i-1}}{M_a} - (W_2 + W_6)V^i; \quad (3)$$

$$C_{ak}^i G_e^i = C_{ak}^{i-1} G_e^{i-1} + C_n^{i-1} G_n^{i-1} - (W_2 + W_3 + W_4)V^i; \quad (4)$$

$$C_{ck}^i G_e^i = C_{ck}^{i-1} G_e^{i-1} + C_n^{i-1} G_n^{i-1} - (W_2 - W_6)V^i; \quad (5)$$

$$C_d^i G_e^i = C_d^{i-1} G_e^{i-1} + (W_2 - W_4 - W_5 - W_6) V^i; \quad (6)$$

$$C_x^i G_e^i = C_x^{i-1} G_e^{i-1} + (W_4 + W_5 + W_6) V^i. \quad (7)$$

Тепловой баланс:

$$(C_\nu^i G_e^{i-1} + C_\nu^s G_s^{i-1}) T^{i-1} + C_\nu^n G_\nu^{i-1} T_n^{i-1} + \frac{\mu^i G_s^{i-1}}{M_a} h_1 + \\ + \sum_{j=2}^{5} W_j h_j V^i + KF^i (\overline{T}_x^i - T^i) = (C_\nu G_e^i + C_\nu^s G_s^i) T^i; \quad (8)$$

$$C_\nu^x G_x^i (T_x^{i-1} - T^i) = KF^i (\overline{T}_x^i - T^i); \quad (9)$$

$$\overline{T}_x = \frac{T_x^{i-1} + T_x^i}{2}. \quad (10)$$

Здесь G_e, G_s – 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 соответственно; T_x, T – температура потока хладогента и суспензии; μ^i – доля массы растворившегося амина; M_a – молярная масса амина; V^i – объем i-й царги; C_V – теплоемкость; h_j – энтальпия j-й реакции; K – коэффициент теплопередачи; F – поверхность теплообмена; ρ_a – плотность амина.

Константы скоростей реакций W_2, W_3, W_4, W_5, W_6 определены экспериментально, значения констант взяты из работ [2, 3].

Скорость процесса растворения можно определить по формуле:

$$\frac{dr_i}{dt} = W_1 = -Ar^{-\alpha} \exp\left(-\frac{E_1}{RT}\right)(C_a^* - C_a)/\rho_a, \quad (11)$$

где ρ_a – плотность амина; C_a^* – равновесная концентрация амина в суспензии;

$$\alpha = 0{,}398;$$

$$A = 4{,}406 \cdot 10^{12}.$$

Особенностью данной математической модели является учёт растворившегося вещества, что выражает переменная μ^i – доля массы растворившегося амина. Величину этой переменной можно определить по формуле:

$$\mu^i = \frac{\int_0^\infty \Psi^i(r_{i-1}) \int_0^\infty (r_{i-1}^3 - r_i^3) P_i(\tau) d\tau dr_{i-1}}{\int_0^\infty r_{i-1}^3 \Psi^i(r_{i-1})\, dr_{i-1}}. \quad (12)$$

На протекание процесса диазотирования большое влияние оказывает начальный гранулометрический состав кристаллов амина. Будем полагать, что начальный гранулометрический состав подчиняется логарифмическому нормальному закону распределения:

$$\Psi(r_0) = \sqrt{\frac{\sigma}{2\pi}} \exp\left\{-\frac{1}{2}\sigma(\ln r_0 - r_0) - r_0 - \frac{1}{2\sigma}\right\},$$

где $\overline{r_0} = 1{,}24$; $\sigma = 3{,}38$.

Тогда пересчёт гранулометрического состава на выходе из царги может быть произведен по формулам:

$$\phi(r_i) = \frac{1}{\beta} \int_0^\infty \Psi^{i-1}(r_{i-1}) P\left(\frac{r_{i-1}^{1+\alpha} - r_i^{1+\alpha}}{\beta(1+\alpha)}\right) r_i^\alpha dr_{i-1},$$

где

$$\beta = A \exp\left(-\frac{E_1}{RT}\right)(C_a^* - C_a)/\rho_a;$$

$$\Psi^i(r_i) = \frac{\phi(r_i)}{\int_0^\infty \phi(r_i) dr_i}. \quad (13)$$

Таким образом, система нелинейных алгебраических уравнений (1)–(13) может быть использована в качестве математической модели статики процесса диазотирования в многосекционной реакторной системе смешения.

Алгоритм решения математической модели диазотирования

Для решения полученной математической модели диазотирования был разработан алгоритм, суть работы которого заключается в следующем.

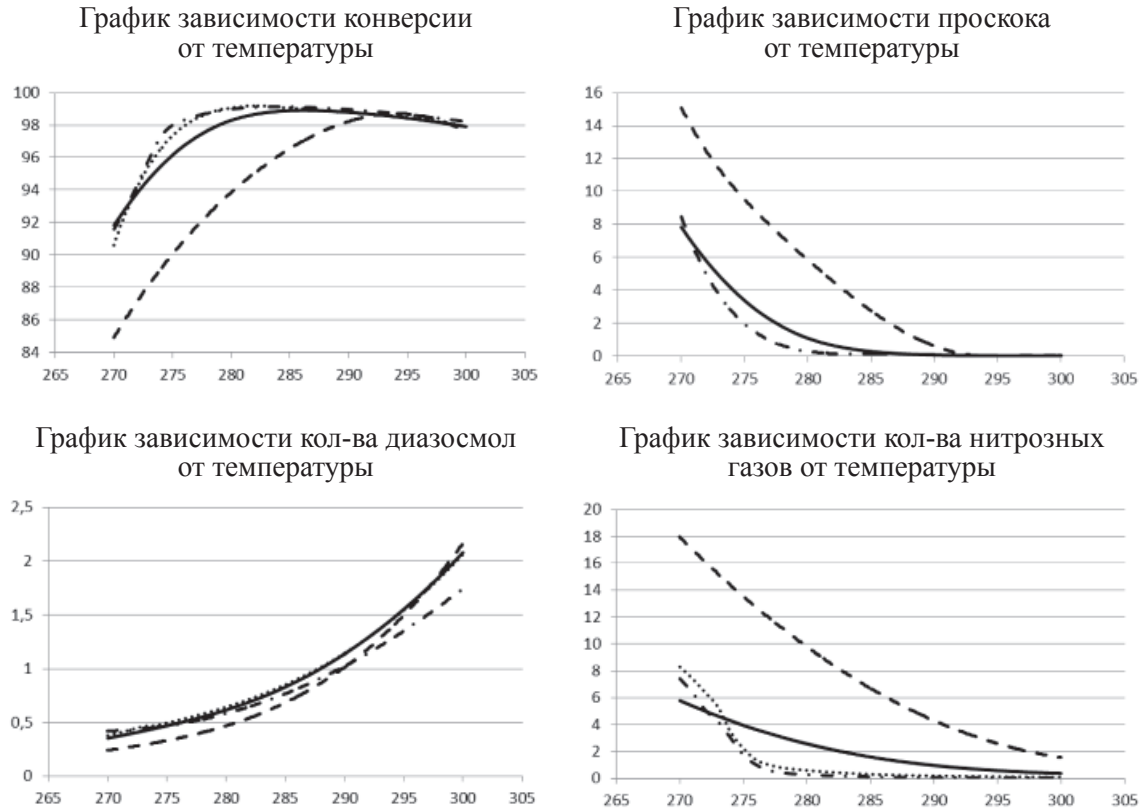
Вначале моделируется процесс подготовки суспензии амина, в результате чего определяется значение концентрации амина в жидкой фазе C_a, используемое для задания начального приближения μ^i – доли растворившегося амина. Затем выполняется расчет расхода жидкой и твердой фаз амина G_e^i и G_s^i по уравнениям (1) и (2). Далее методом Ньютона решается СНАУ (3)–(10), определяются значения основных показателей процесса: концентрации веществ в реакционной смеси C_a, C_{ak}, C_{ck}, C_n, C_d, C_x и температуры смеси и хладагента T и T_x

соответственно. Рассчитывают новое значение доли растворившегося амина μ^i по формуле (12) и проверяют сходимость итерационного процесса по величине μ^i. По результатам проверки выполнение алгоритма либо продолжается заданием нового значения μ^i в соответствии с методом хорд, либо алгоритм расчета процесса диазотирования заканчивается и осуществляется пересчет гранулометрического состава в соответствии с уравнением (13). Подобные вычисления повторяются для каждой царги реакторной системы диазотирования.

Результаты исследования процесса диазотирования

Составленная математическая модель процесса диазотирования использовалась нами при проведении вычислительных экспериментов, целью которых было исследование основных закономерностей стадии диазотирования и выявление параметров процесса, оказывающих наибольшее влияние на его качественные показатели.

Исследование процесса диазотирования показало, что наибольшее влияние на качество этого процесса оказывают температура входного потока суспензии амина в реактор диазотирования и распределение нитрита натрия по царгам реакторной системы. Зависимости основных показателей качества процесса диазотирования, к которым относятся степень конверсии исходного сырья, количество образовавшихся в ходе реакции диазосмол и нитрозных газов и проскок амина, от изменения температуры представлены на рис. 3.



– без распределения нитрита натрия по царгам
– с распределением в первую и вторую в соотношении 50/50 %
– с распределением в первую и вторую в соотношении 80/20 %
– с распределением в первую вторую и третью в соотношении 80/15/5 %

Рис. 3. Графики зависимостей выходных параметров процесса диазотирования

Как видно из рисунка, с ростом температуры значительно меняется конверсия продукта (диазосоединения) на выходе, график которой имеет экстремальный характер. Это связанно в большей степени из-за того, что при низких температурах растворимость твердой фазы амина значительно хуже, поэтому с ростом температуры проскок уменьшается и увеличивается конверсия. Помимо этого при возрастании температуры наблюдается увеличение количества диазосмол на выходе.

Одним из основных параметров процесса диазотирования, на который накладываются технологические ограничения – это количество нитрозных газов. Как видно из

рис. 3, количество нитрозных газов уменьшается с ростом температуры. Это происходит также из-за того, что увеличивается количество растворенного амина и азотистая кислота не успевает распадаться, а вступает в реакцию.

Распределение нитрита натрия по царгам реакторной системы также оказывает значительное влияние на выходные показатели процесса диазотирования и производится для того, чтобы, во-первых, снизить образование дизосмол из готового продукта, т.к. образовавшееся диазосоединение при высоких температурах начинает разлагаться на диазосмолы; а во-вторых, снизить разложение азотистой кислоты, а значит и уменьшить образование нитрозных газов. На графиках рис. 3 различными линиями показано, как меняются основные показатели качества процесса диазотирования при отсутствии распределения нитрита (100% подачи его в первую царгу реакторной системы), при распределении в первую и вторую царгу реактора в соотношении 50/50%, распределении в первую и вторую царгу реактора в соотношении 80/20%, и при распределении в первую, вторую и третью царгу реактора в соотношении 80/15/5%.

Помимо рассмотренных параметров (температуры и распределения нитрита натрия) на качество процесса диазотирования значительное влияние также оказывают средний размер кристаллов амина, его гранулометрический состав и общее количество нитрита натрия, подаваемое в реакторную систему.

Основные выводы

Азопигменты как продукт производства химической промышленности находят самое широкое применение в различных сферах деятельности человека. Моделирование технологических процессов синтеза азопигментов и, в том числе, процесса диазотирования, исследование его статических режимов, построение областей допустимых режимов функционирования реакторной системы диазотирования приводит к выводу о необходимости постановки и решения задачи оптимизации технологических режимов диазотирования. Это позволит не только повысить качество получаемого диазосоединения, а, следовательно, и азопигмента, но и обеспечить данному производству высокую степень ресурсосбережения за счет более полной переработки 3-нитро-4-аминотолуола.

Список литературы

1. Баранов Б.А. Разработка прогрессивных технологий и оборудования перенастраиваемых автоматизированных анилинокрасочных производств // Химическая промышленность. –1997. – № 1. – С. 62–73.

2. Баранов Б.А., Бодров В.И., Дворецкий С.И. Макрокинетика процесса растворения 3-нитро-4-аминтолуола // Кинетика и катализ. – 1984. – Т.25, № 6. – С. 1457–1461.

3. Бодров В.И., Дворецкий С.И., Калинин В.Ф. Численные методы и программирование. – М.: Изд-во МИХМ, 1986. – 92 с.

4. Гордеев Л.С., Дворецкий С.И., Кудрявцев А.М. Математическое моделирование и исследование непрерывной технологии синтеза азопигментов // Химическая промышленность. – 1990. – № 10. – С. 44–48.

5. Дворецкий С. И., Майстренко А.В., Утробин Н.П. Новое поколение высокопроизводительных экотехнологий в анилинокрасочной промышленности // Экология и промышленность России. – 1997. – № 12. – С. 13–17.

References

1. Baranov B.A. *Razrabotka progressivnyh tehnologij i oborudovanija perenastraivaemyh avtomatizirovannyh anilinokrasochnyh proizvodstv: Himicheskaja promyshlennost'*, 1997, no. 1, pp. 62–73.

2. Baranov B.A., Bodrov V.I., Dvoreckij S.I. *Makrokinetika processa rastvorenija 3-nitro-4-amintoluola.Kinetika i kataliz.* 1984, Vol. 25, no. 6, pp. 1457–1461.

3. Bodrov V.I., Dvoreckij S.I., Kalinin V.F. *Chislennye metody i programmirovanie.* Moskva, Izdatel'stvo MIHM, 1986, p. 92.

4. Gordeev L.S., Dvoreckij S.I., Kudrjavcev A.M. *Matematicheskoe modelirovanie i issledovanie nepreryvnoj tehnologii sinteza azopigmentov. Himicheskaja promyshlennost'*, 1990, no. 10, pp. 44–48.

5. Dvoreckij S.I., Majstrenko A.V., Utrobin N.P. *Novoe pokolenie vysokoproizvoditel'nyh jekotehnologij v anilinokrasochnoj promyshlennosti. Jekologija i promyshlennost' Rossii*, 1997, no. 12, pp. 13–17.

Рецензенты:

Арзамасцев А.А., д.т.н., профессор, заведующий кафедрой компьютерного и математического моделирования ФГБОУ ВПО «Тамбовский государственный университет имени Г.Р. Державина», г. Тамбов;

Брянкин К.В., д.т.н., профессор кафедры «Химические технологии органических веществ» ФГБОУ ВПО «Тамбовский государственный технический университет», г. Тамбов.

Работа поступила в редакцию 07.12.2012.