

Академия наук СССР
Ордена Ленина институт общей и неорганической химии
имени Н. С. Курнакова

Арх 1016

На правах рукописи

ФЕНИНА Марина Юрьевна

**МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ
РЕАКЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ
В ПРОИЗВОДСТВАХ ОСОБО ЧИСТЫХ
ХИМИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ**

**Специальность 05.17.08 — Процессы и аппараты
химической технологии**

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т
диссертации на соискание учёной степени
кандидата технических наук

Москва — 1991

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ.

Актуальность проблемы. Высокочистые материалы широко применяются в наиболее наукоемких отраслях промышленности: атомной энергетике, космической технике, микроэлектронике, волоконной оптике. Значительное место в производствах особо чистых химических веществ занимают процессы синтеза и глубокой химической очистки. Задача выявления закономерностей и прогнозирования хода этих процессов может быть решена методом математического моделирования с использованием ЭВМ.

Работа выполнена в рамках подпрограммы №3 научно-технической программы 0.10.08, утвержденной постановлением ГКНТ СССР и Госплана СССР от 21.10.85г №543/228 и научно-технической программы 0.80.03 на 1986-1990 г.г.

Цель работы. Разработка математических моделей для описания типовых реакционных процессов и расчет технологических режимов работы реакторов в проектируемых производствах особо чистых химических веществ.

Научная новизна работы заключается в следующем.

Проведен системный анализ структуры реакционных процессов в производствах особо чистых веществ. Структура декомпозирована на технологические подсистемы, неоднозначно связанные сырьевыми потоками. Для каждой из подсистем предложены модели, описывающие кинетику типовых процессов - структурных элементов подсистем.

Для описания кинетики некаталитических процессов химического растворения системы жидкость-твердое разработана методика расчета по модели, описывающей кинетику гетерогенного синтеза с точки зрения его лимитирования внешней диффузией, внутренней диффузией или химической реакцией. Предложены алгоритм и методика расчета по комбинированной модели, отражающей изменение лимитирующих областей протекания по ходу процесса.

Для описания кинетики каталитических процессов химического растворения при активации твердых реагентов ионами водорода из раствора разработана методика расчета по модели, основанной на топохимических представлениях. Модель значительно расширена описанием процесса комплексообразования в растворе ассоциированных электролитов. Разработан алгоритм решения уравнений модели, описывающей процесс химического растворения на основе электрохимических представлений об их природе.

Для описания кинетики процессов глубокой химической очистки разработаны модель, алгоритм решения уравнений модели, отражающей изменение механизма химического превращения при переходе из области макро- в область микроконцентраций по примеси.

Для описания кинетики процессов синтеза многокомпонентных композиций разработаны модель, алгоритм решения уравнений модели, прогнозирующей кинетику синтеза многокомпонентных композиций заданного состава по кинетике синтеза бинарных композиций. При отсутствии нейтральных компонентов, не образующих химических связей с основным компонентом, учтено в модели путем ввода дополнительного параметра в энергетическую составляющую модели.

Практическое значение. Расчеты по математическим моделям реакционных процессов вошли составной частью в разработанные технологии производства триоксида мышьяка особой чистоты и поликомпонентных металлсилоксановых композиций особой чистоты. Ожидаемый экономический эффект от использования триоксида мышьяка в условиях Рачинского горнохимического завода составляет 60 тыс. руб.. Ожидаемый экономический эффект от внедрения производства поликомпонентных металлсилоксановых композиций в условиях опытно-экспериментального завода НИО "ИРЕА" составляет 210 тыс.руб., в условиях Ангарского завода химических реактивов -730 тыс.руб..

Создана установка и разработано математическое и программное обеспечение АСНИ на базе УВК СМ-1800, предназначенной для исследования макрокинетики и определения параметров кинетических моделей реакционных процессов системы жидкость-жидкость по неизотермическим экспериментальным кривым.

Апробация работы. Основные результаты работы докладывались и обсуждались на VII-й Всесоюзной конференции по методам получения и анализа высокочистых веществ, Горький, 1985г.; Всесоюзной научно-технической конференции "Повышение роли молодых ученых и специалистов в решении задач ускорения научно-технического прогресса", Гродно, 1985г.; V Всесоюзной конференции "Волоконно-оптические системы передачи", Москва, 1988г.; XIII и XIV научно-технических конференциях молодых ученых и специалистов ИРФА, Москва, 1985 и 1987г.г.; XIII и XIV научно-технических конференциях молодых ученых МХТИ им.Д.И.Менделеева, 1987 и 1988г.г..

Публикации. По теме диссертации опубликовано 9 печатных работ.

Объем работы. Диссертация состоит из введения, пяти глав, выводов, списка литературы (116 наименований), приложения. Диссертация изложена на 133 страницах машинописного текста, включая 31 рисунок, 10 таблиц.

СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОЙ РАБОТЫ.

В первой главе проведен обзор научной литературы по применению метода математического моделирования в расчетах реакторов производств особо чистых химических веществ, а также по использованию традиционных подходов в моделировании химических процессов, протекающих в малотоннажных реакторах периодического действия при интенсивном перемешивании различными мешалками. Отмечено,

что первостепенная роль в математическом описании таких процессов принадлежит модели химической кинетики.

Из обзора сделано несколько выводов: из группы гетерогенных реакционных процессов, широко используемых в производствах особо чистых веществ, наименее описаны процессы химического превращения в системе жидкость-твердое; в научной литературе практически отсутствуют работы по моделированию специфических процессов глубокой химической очистки; в научной литературе есть только незначительное число публикаций, посвященных вопросам моделирования процессов синтеза многокомпонентных соединений.

Исходя из цели работы и проведенного литературного обзора сформулирована задача исследования.

Во второй главе проведен системный анализ структуры реакционных процессов в производствах особо чистых химических веществ, специфика которой заключается с одной стороны в типовом аппаратном оформлении процессов химического превращения, с другой стороны - в многообразии их физико-химических особенностей.

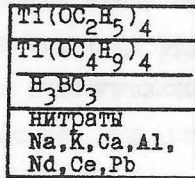
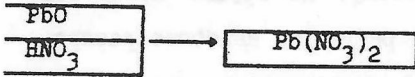
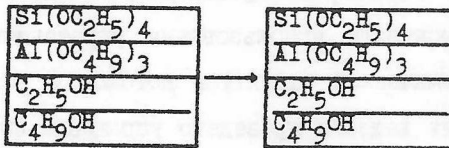
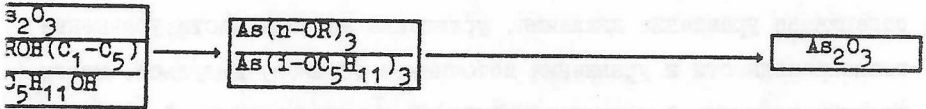
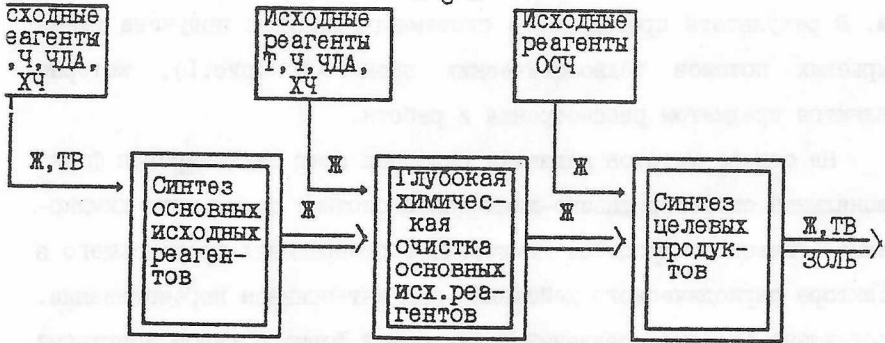
Целевые продукты в производствах особо чистых веществ синтезируют из реагентов особой чистоты. Исходные реагенты при необходимости предварительно очищаются от примесей в технологическом узле очистки. Так как в качестве исходных выступает большое число специфических реагентов, не выпускаемых химической промышленностью, их приходится предварительно синтезировать. Таким образом в системе реакционных процессов в производствах особо чистых химических веществ можно выделить три технологические подсистемы (рис. I): синтез основных исходных жидкофазных реагентов из веществ различных состояний и квалификаций; процессы глубокой химической очистки жидкофазных реагентов от примесей; синтез целевых продуктов из жидкофазных реагентов особой чисто-

ты. В результате проведенного системного анализа получена схема сырьевых потоков технологических процессов (рис.1), которые являются предметом рассмотрения в работе.

На основе методов механики сплошных сред синтезирован функциональный оператор физико-химической системы отдельного химико-технологического процесса химического превращения, протекающего в реакторе периодического действия при интенсивном перемешивании. Составлена система уравнений в векторной форме с рядом допущений, содержащая уравнение движения, уравнение неразрывности, уравнение теплопроводности и уравнения источников (стоков) импульса, массы, энергии в сплошной и дисперсной фазах многокомпонентной системы. На основании возможности использования упрощенной модели для описания гидродинамической структуры потоков в ректорах производств особо чистых веществ проведено упрощение функционального оператора до системы обыкновенных дифференциальных уравнений.

В третьей главе проведено моделирование процессов, составляющих первую технологическую подсистему. Из группы процессов синтеза основных исходных жидкофазных реагентов наиболее распространены и наименее описаны в научной литературе процессы химического превращения в системе жидкость-твердое. С точки зрения модельного представления в этой группе можно выделить две подгруппы: некаталитические процессы химического растворения; каталитические процессы химического растворения твердых реагентов при активации их ионами водорода из раствора.

Моделирование кинетики некаталитических процессов химического растворения рассмотрено на примере процесса получения C_5H_{11} и изо- C_5H_{11} алкоксидов мышьяка. В качестве модели, описывающей процесс взаимодействия $As_2O_3(тв)$ и $RON(ж)$ использовали кинетическую модель некаталитической гетерогенной реакции:



$\{ \text{Si-O-Si} \} + \text{As}$		
$\{ \text{Si-O-Ti} \} + \text{B} + \text{Na}$		
$\{ \text{Si-O-Ti} \} + \text{B} + \text{Na} + \text{K}$		
1	Al + B + Na	Si
2	Al + B + Na + K + Ca	!
3	B + K + Pb	0
4	B + K + Na + Pb	!
5	Al + Na + Nd + Ce	Si

1.1. Структура системы реакционных процессов в производствах особо чистых химических веществ.

$$\tau_{I}^{\circ} = \frac{X_B^{\circ} R}{3Mk_g X_A^{\circ}} \left[(M-1)\alpha_{B1} + 3 \ln \frac{1}{(1-\alpha_{B1})^{1/3}} \right] \quad (1)$$

$$\tau_{II}^{\circ} = \frac{X_B^{\circ} R^2}{6MDX_A^{\circ}} \left\{ (M-1) \left[1 - 3(1-\alpha_{B1})^{2/3} + 2(1-\alpha_{B1}) \right] + \right. \\ \left. + 6 \left[\frac{1 - (1-\alpha_{B1})^{1/3}}{(1-\alpha_{B1})^{1/3}} + \ln(1-\alpha_{B1})^{1/3} \right] \right\} \quad (2)$$

$$\tau_{III}^{\circ} = \frac{X_B^{\circ} R}{Mk_g X_A^{\circ}} \left\{ (M-1) \left[1 - (1-\alpha_{B1})^{1/3} \right] + \right. \\ \left. + \frac{1}{2} \left[\frac{1}{(1-\alpha_{B1})^{2/3-1}} \right] \right\} \quad (3)$$

где X_A° , X_B° - начальные концентрации RON и As_2O_3 ; α_{B1} - степень превращения твердой частицы As_2O_3 ; k_g - коэффициент массопередачи; D - эффективный коэффициент диффузии; k_g - константа скорости реакции; R - средний радиус частиц As_2O_3 ; M - мольное соотношение исходных реагентов ($RON:As_2O_3$).

Каждую экспериментальную кривую $X_B - \tau$ обрабатывали по конкурирующим моделям (I) - (3), описывающим различные лимитирующие стадии гетерогенного процесса: (I) - внешнюю диффузию; (2) - внутреннюю диффузию; (3) - химическую реакцию на поверхности ядра. Расчетные значения стандартного отклонения показали, что экспериментальные кривые в целом описываются с наибольшей точностью уравнением внутренней диффузии. Однако начальные участки экспериментальных зависимостей $X_B - \tau$ лучше описываются уравнением химической реакции. Экспериментальные кинетические кривые были повторно обработаны по комбинированной модели "химическая реакция - внутренняя диффузия". Расчеты по комбинированной модели дают такой характер изменения стандартного отклонения, константы

скорости химической реакции и эффективного коэффициента диффузии в зависимости от степени превращения Δv_2O_3 (рис.2), который позволяет предположить, что гетерогенный синтез протекает в двух основных областях, между которыми существует переходная область. В таблице I приведены расчетные значения кинетических параметров комбинированной модели процессов синтеза алкоксидов мышьяка.

Таблица I. Значения кинетических констант.

Алкоксид мышьяка	R, мм	T, К	M	Расчет по модели (3)-(2)		
				$k_B \cdot 10^{10}, \text{м/с}$ $\alpha_{Bi} \leq 0.4$	$D \cdot 10^{15}, \text{м}^2/\text{с}$ $\alpha_{Bi} \geq 0.7$	S %
$(C_5H_{11}O)_3As$	0.05	405	7	2.64	0.98	1.7
			8	2.62	1.66	4.1
			9	4.07	2.31	1.5
$(i\text{-}C_5H_{11}O)_3As$	0.05	400	7	6.73	4.92	5.2
			9	7.39	5.60	1.6
			12	6.94	4.52	1.3

Отметим, что максимальные значения k_B и D получены для случая максимального выхода продукта при оптимальном соотношении исходных реагентов M=9.

Разработанный алгоритм расчета кинетики некаталитических процессов химического растворения содержит расчет по конкурирующим моделям, описывающим различные лимитирующие стадии; исследует целесообразность расчета по комбинированной модели; определяет вид комбинированной модели и включает в себя расчет технологического процесса по выбранной модели.

Моделирование кинетики каталитических процессов химического растворения рассмотрено на примере процесса получения нитрата свинца. Для описания кинетики растворения твердых частиц PbO при активации их ионами H^+ из водного раствора азотной кислоты применена модель, основанная на топохимических представлениях с использованием математического аппарата Дельмона-Мампеля:

$$\begin{cases} -\ln[(1-\alpha(\tau))] = K_2 \operatorname{sh}(K_1 \tau) \\ K_1 = K_{O1} a_H^n \exp(E_1/RT) \\ K_2 = K_{O2} D_S^3 \exp(-E_2/RT) \end{cases} \quad (4)$$

где $\alpha(\tau)$ - степень превращения твердой частицы PbO ; K_1 - константа скорости зародышеобразования, зависящая от активности ионов H^+ в растворе по уравнению Фрейндлиха; K_2 - константа скорости роста-растворения зародышей, зависящая от фактора формы твердых частиц (D_S - средний диаметр частиц PbO).

В зависимости от химической природы веществ, участвующих в процессе растворения, активность ионов водорода может как оставаться практически неизменной, так и значительно меняться в ходе процесса. Изменение a_H в процессе синтеза $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ обусловлено образованием комплексов в растворе ассоциированных электролитов. Для расчета $a_H = \varphi(\alpha)$ применена модель равновесного комплексообразования $a_H = F\{\gamma_1(R_1, k_{1j}, \alpha)\}$, параметрами которой являются усредненный размерный параметр комплексов в растворе i -того электролита R_1 , количество комплексов в растворе J и термодинамические константы образования j -тых комплексов k_{1j} .

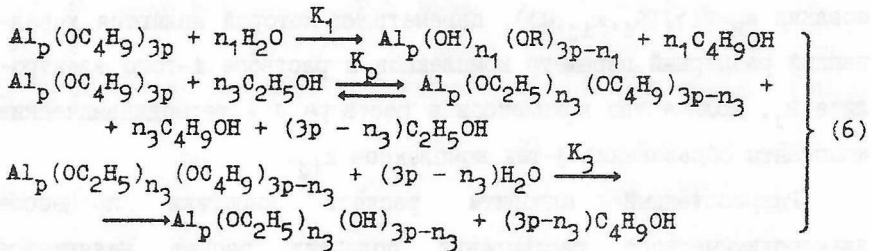
Разработанный алгоритм расчета кинетики процессов электрохимического растворения содержит расчет меняющейся активности ионов H^+ в растворе по зависимости, полученной из решения модели равновесного комплексообразования; включает в себя поиск кинетических констант топохимической модели (4), исключающий попадание в точку локального экстремума. На рис.3 приведена расчетная зависимость кинетических констант от активности ионов H^+ в процессе синтеза $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$. Расчетным путем получены следующие значения аррениусовых параметров кинетических констант топохимической модели: $n=0.52$; $K_{O1}=0.35 \cdot 10^4$ л/(с·моль); $K_{O2}=1.8$ л⁻¹; $E_1=31.7$, $E_2=34.9$ кДж/моль.

В четвертой главе проведено моделирование процессов, составляющих вторую технологическую подсистему. Моделирование кинетики процессов глубокой химической очистки, отражающее изменение механизма химического превращения при переходе из области макро- в область микроконцентраций по примеси, рассмотрено на примерах очистки алифатических спиртов и тетраэтоксисилана от воды.

При осушке этилового и вторичного бутилового спиртов соответствующими алкоголятами алюминия протекает химическая реакция:

$$Al_p(OR)_{3p} + n_1 H_2O \xrightarrow{K_1} Al_p(OH)_{n_1}(OR)_{3p-n_1} + n_1 ROH, \quad (5)$$

где p - индекс, соответствующий форме алкоголята алюминия, n_1 - порядок реакции по воде; $i = 1$ - система "вторичный бутиловый спирт - вторичный бутилат алюминия"; $i = 2$ - система "этиловый спирт - этилат алюминия". В процессе осушки этилового спирта вторичным бутилатом алюминия имеют место следующие реакции:



Кинетическая модель, описывающая химическое превращение (5), представляет собой дифференциальное уравнение $r = dX/dt = f(K_1, n_1, X)$ где X - концентрация воды. Кинетическая модель, описывающая химическое превращение (6) представляет собой систему дифференциально-алгебраических уравнений, решаемую относительно K_p, K_3 и n_3 - параметра, количественно оценивающего глубину протекания реакции перэтерификации.

Анализ расчетной зависимости n_1 - τ для всех изотермических кривых позволяет выделить временной и концентрационный

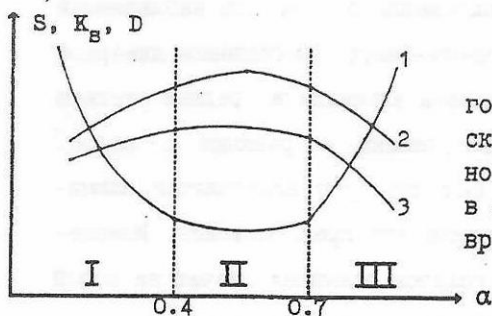


Рис.2. Изменение стандартного отклонения (I), константы скорости реакции (2), эффективного коэффициента диффузии (3) в зависимости от степени превращения Av_2O_3 .

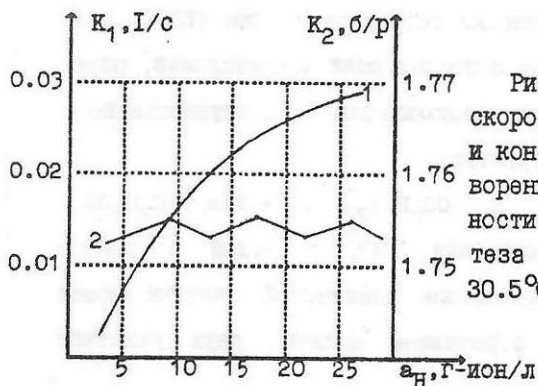


Рис.3. Зависимость константы скорости зародышеобразования (I) и константы скорости роста-растворения зародышей (2) от активности ионов H^+ в процессе синтеза $Pb(NO_3)_2$ при температуре $30.5^\circ C$.

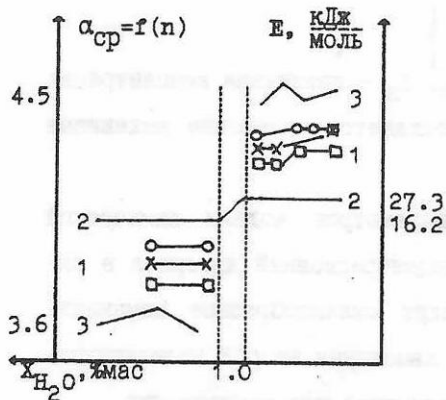
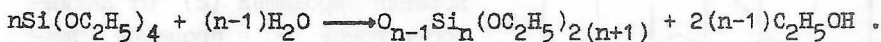


Рис.4. Изменение "концентрационного" порядка n по примесной воде (I), энергии активации E (2), средней степени ассоциации полимерных форм α_{cp} (3) в процессе химической очистки этилового спирта этилатом алюминия при температуре, $^\circ C$: \square -60; \times -70; \circ -78.

интервалы, где происходит скачок в сторону увеличения значения n_1 (рис.4). Было выдвинуто предположение о том, что наблюдаемый скачок связан с изменением количественного соотношения димерной и тримерной форм вторичного бутилата алюминия и средней степени ассоциации этилата алюминия, вступающих в реакцию с водой. Экспериментальные исследования масс-спектров алколюатов алюминия из реакционной массы подтвердили это предположение. Изменение реакционной способности алколюатов алюминия влечет за собой и скачок по n_2 в районе граничной концентрации по воде.

В процессе химической очистки тетраэтоксисилан (ТЭОС) подвергается частичному гидролизу с последующей конденсацией, образуя полиэтоксисилоксаны в виде циклолинейных (преимущественно - линейных) пространственных структур:



Кинетическая модель взаимодействия ТЭОС с водой с учетом выявленных закономерностей процессов химической очистки может быть представлена в виде, отражающем наличие двух участков кинетических кривых:

$$r = f \left\{ K_0, E_j, n_j, X \right\} \quad (7)$$

где $j=1$ при $X > X_S$, $j=2$ при $X \leq X_S$, X_S - граничная концентрация примеси, по достижении которой наблюдается изменение механизма реакции.

Анализ результатов расчета параметров модели химической очистки ТЭОС позволяет выделить концентрационный интервал в окрестности $X=0.15\% \text{мас}$, где происходит скачкообразное изменение значений n, E и начинается процесс замещения второй этоксигруппы с образованием пространственных полимеров при конденсации.

Разработанный алгоритм расчета кинетики процессов глубокой

химической очистки включает в себя поиск граничной концентрации примеси, расчет начальных приближений для поиска и поиск значений параметров модели (7). Расчетные значения кинетических параметров процессов химической очистки алифатических спиртов и тетраэтоксисилана приведены в таблице 2.

Таблица 2. Значения кинетических параметров.

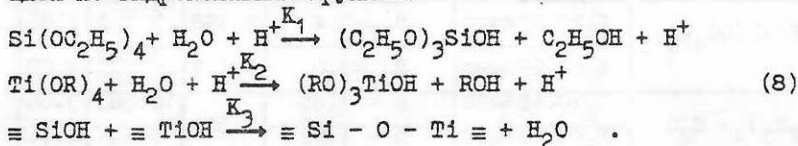
Химические реагенты	Участки кинетических кривых	Характеристические параметры	Параметры Аррениуса		S ₁ %
			K ₀	E ₁	
C ₄ H ₉ OH-Al(OC ₄ H ₉) ₃	X _S > 0.3%мас	β ₃₂ = 0.5	3.224	2.891	5.12
	X _S ≤ 0.3%мас	β ₃₂ = 2.9		3.797	4.05
C ₂ H ₅ OH-Al(OC ₂ H ₅) ₃	X _S > 1.0%мас	β _{ср} = 3.6	415.8	16.214	5.01
	X _S ≤ 1.0%мас	β _{ср} = 4.5		27.342	5.15
C ₂ H ₅ OH-Al(OC ₄ H ₉) ₃	X _S > 0.25%мас	β ₃₂ = 0.4	2.398	2.627	4.96
	X _S ≤ 0.25%мас	β ₃₂ = 3.0	381.7	19.323 3.709	4.88
Si(OC ₂ H ₅) ₄ - H ₂ O	X _S > 0.15%мас	n = 1.05	1.321	12.863	3.66
	X _S ≤ 0.15%мас	n = 1.72		7.201	4.76

где X_S - граничная концентрация по воде; β₃₂ - экспериментальное соотношение тримерной и димерной форм вторичного бутилата алюминия, равное соотношению, полученному из расчетных n₁, n₂; β_{ср} - экспериментальное значение средней степени ассоциации этилата алюминия; значения E₁ даны в кДж/моль; для третьей системы реагентов в столбце E₁ верхние цифры относятся к E_p, нижние - к E₃; в столбце K₀ - аналогично (K_{Op}, K_{O3}).

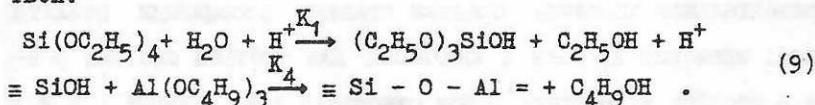
В пятой главе проведено моделирование процессов, составляющих третью технологическую подсистему. Из группы процессов синтеза целевых продуктов особой чистоты самыми сложными и наименее изученными являются процессы синтеза многокомпонентных соединений. Моделирование таких процессов рассмотрено на примере синтеза поликомпонентных металлсилоксановых композиций (ПМСК) для волонной оптики. В нем можно выделить две основные группы про-

цессов. К первой группе относятся процессы кислого гомогенного согидролиза тетраэтоксисилана (ТЭОС) и алкоксидов металлов легирующих компонентов: тетрабутоксититана (ТБОТ), тетраэтоксититана (ТЭОТ) и трибутоксидалюминия (ТБОУА). Ко второй группе относятся процессы кислого гидролиза ТЭОС в присутствии нейтральных диссоциирующих и гидролизующихся солей.

Механизм взаимодействия ТЭОС-ТБОТ, ТЭОС-ТЭОТ представлен нами уравнениями реакций гидролиза алкоксидов кремния (1) и титана (2) с образованием промежуточных соединений (13), (23), содержащих активные гидроксильные группы, с последующей конденсацией по гидроксильным группам:



Механизм взаимодействия ТЭОС (1) и ТБОУА (4) описан нами уравнениями реакций гидролиза ТЭОС и конденсации гидроксильных групп промежуточного продукта гидролиза ТЭОС (12) и алкоксидной группы ТБОУА:



Кинетические модели, описывающие химические превращения (8) и (9) при найденных внутри области устойчивости зольей оптимальных концентрациях воды (3), спирта, катализатора (H) и при избытке спирта представляют собой системы дифференциально-алгебраических уравнений (I0) и (II), где X - текущая концентрация продуктов реакций (8) и (9): титансодержащих (I0) и алюминийсодержащих (II) зольей; X_j - концентрация соответствующих реагентов: j = 1, 2, 13, 23, 4, 12, 3, H:

$$\left. \begin{aligned}
 \frac{dX_1}{d\tau} &= -K_1 X_1 X_3 X_H \\
 \frac{dX_2}{d\tau} &= -K_2 X_2 X_3 X_H \\
 \frac{dX}{d\tau} &= K_3 X_{13} X_{23} \\
 X_3 &= X_3^0 + (X_1 - X_1^0) - X \\
 X_{13} &= -(X_1 - X_1^0) - X \\
 X_{23} &= -(X_2 - X_2^0) - X
 \end{aligned} \right\} (10)$$

$$\left. \begin{aligned}
 \frac{dX_1}{d\tau} &= -K_1 X_1 X_3 X_H \\
 \frac{dX}{d\tau} &= K_4 X_{12} X_4 \\
 X_3 &= X_3^0 + (X_1 - X_1^0) \\
 X_{12} &= -(X_1 - X_1^0) + X \\
 X_4 &= X_4^0 - X
 \end{aligned} \right\} (11)$$

Расчетные значения кинетических параметров процессов синтеза титан- и алюминийсодержащих зольев приведены в таблице 3.

Таблица 3. Значения кинетических параметров.

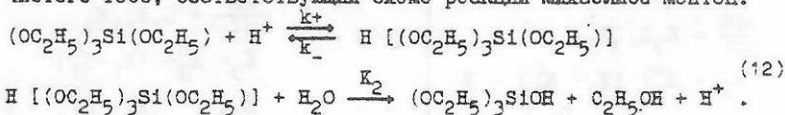
Константы скоростей реакций	Температура, К			Аррениусовы параметры		S, %	
	298	308	318	K_0	E, кДж/моль		
$K_1 \cdot 10^2, \text{л}^2/\text{моль}^2 \cdot \text{с}$	2.02	3.58	7.21	$32.6 \cdot 10^6$	52.46	3.2	
$K_2 \cdot 10^2, \frac{\text{л}^2}{\text{м}^2 \cdot \text{с}}$	$\frac{\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4}{\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4}$	3.74	12.67	19.26	$0.15 \cdot 10^6$	36.96	4.5
	$\frac{\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4}{\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4}$	3.39	7.61	14.12	$2.36 \cdot 10^8$	55.91	4.2
$K_3 \cdot 10^1, \frac{\text{л}}{\text{м} \cdot \text{с}}$	$\frac{\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4}{\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4}$	5.14	7.28	9.39	$7.40 \cdot 10^3$	23.62	5.0
	$\frac{\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4}{\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4}$	2.91	5.34	8.53	$7.75 \cdot 10^6$	42.18	4.0
$K_4 \cdot 10^3, \text{л}/\text{моль} \cdot \text{с}$	3.34	5.41	12.68	$6.35 \cdot 10^6$	42.20	2.0	

В группе процессов гидролиза ТЭОС в присутствии солей - легирующих добавок - можно выделить две подгруппы: процессы гидролиза ТЭОС в присутствии нейтральных диссоциирующих солей, не взаимодействующих с ТЭОС; процессы гидролиза ТЭОС в присутствии гидролизующихся солей, взаимодействие которых с ТЭОС является автокаталитической реакцией.

Кинетику процесса гидролиза ТЭОС в присутствии нейтральных диссоциирующих солей изучали по плану полного факторного эксперимента путем последовательного усложнения системы введением одной, двух и более легирующих добавок. В результате синтеза образуется золь, структуру которого составляют линейные и простран-

ственные полимеры на основе связей Si - O - Si с вкраплениями ионов K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Pb^{2+} , Nd^{3+} , Ce^{3+} , B^{3+} .

В основу кинетической модели заложен механизм гидролиза чистого ТЭОС, соответствующий схеме реакции Михаэлиса-Ментен:



При избытке воды кинетическая модель гидролиза чистого ТЭОС имеет вид:

$$-\frac{dX_1}{dt} = -\frac{K_2 X_H^O X^O}{K_M + X_1} X_1,$$

где X_1 , X_H^O , X^O - концентрации ТЭОС, катализатора и воды; $K_M = (k_+ + K_2 X^O)/k_-$ - константа Михаэлиса.

Экспериментальным путем установлено, что присутствие соединений легирующих компонентов - борной кислоты, нитратов калия, натрия, кальция, свинца, неодима, церия замедляют процесс гидролиза ТЭОС, однако не оказывают влияния на вид кинетических экспериментальных зависимостей. Расчетным путем установлено, что константа Михаэлиса практически не меняет своего значения при добавлении легирующих компонентов, а константа K_2 зависит от концентрации легирующих добавок (рис.5), причем ее энергия активации E_2 зависит линейно от концентрации катиона легирующего компонента. Для процесса гидролиза ТЭОС в присутствии двух электролитов доказана по критерию Стъдента несущественность влияния квадратичных и взаимных эффектов легирующих добавок на энергию активации процесса E_2 .

Кинетическая модель гидролиза ТЭОС в присутствии нейтральных диссоциирующих солей представляет собой дифференциальное уравнение, где влияние соединений не взаимодействующих химически с ТЭОС учтено путем ввода в энергетическую составляющую модели

дополнительного параметра - фактора легирования Ψ_1 :

$$-\frac{dX_1}{dt} = \frac{K_{O_2} X_H^0 X^0 \exp \left[-\frac{E_{O_2} + \sum_{i=1}^{N+1} \Psi_i X_i^0}{RT} \right]}{K_{OM} \exp(-E_{OM}/RT) + X_1} X_1 \quad (14)$$

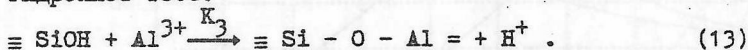
где X_i^0 - концентрация i -той легирующей добавки.

Получены следующие расчетные значения параметров кинетической модели (14): $K_{OM}=24.37$ моль/л; $K_{O_2}=5.95 \cdot 10^5$ л/(с·моль); $E_{OM}=7.15$, $E_{O_2}=40.85$ кДж/моль. Значения Ψ_1 приведены в таблице 4.

Таблица 4. Значения факторов легирования.

Компонент	H ₃ BO ₃	NaNO ₃	KNO ₃	Ca(NO ₃) ₂	Ce(NO ₃) ₃	Pb(NO ₃) ₂	Nd(NO ₃) ₃
$\Psi_1, \frac{\text{кДж} \cdot \text{л}}{\text{моль}^2}$	2.69	9.38	9.97	14.32	16.12	16.24	27.58

Моделирование процессов гидролиза ТЭОС в присутствии гидролизующихся солей рассмотрено на примере гидролиза ТЭОС в присутствии нитрата алюминия, который частично реагирует с продуктом гидролиза ТЭОС:



Кинетическая модель процессов гидролиза ТЭОС в присутствии солей легирующих компонентов представляет собой систему дифференциально-алгебраических уравнений (14)-(19); уравнения модели (15)-(19) описывают автокаталитическую реакцию (13):

$$\frac{dX_{Al}}{dt} = -K_{O_3} X_{Al} X_{12} \exp \left(-\frac{E_{O_3}}{RT} \right) \quad (15) \quad X_H = X_H^0 - (X_{Al} - X_{Al}^0) \quad (17)$$

$$X_{11} = - (X_1 - X_1^0) \quad (18)$$

$$X_{12} = - (X_1 - X_1^0) + (X_{Al} - X_{Al}^0) \quad (16) \quad X_P = - (X_{Al} - X_{Al}^0) \quad (19)$$

где X_{Al} - текущая концентрация гидролизующейся части нитрата алюминия, X_{12} - концентрация промежуточного продукта гидролиза ТЭОС, X_{11} - концентрация спирта в реакции (12), X_P - концентрация продукта взаимодействия (13).

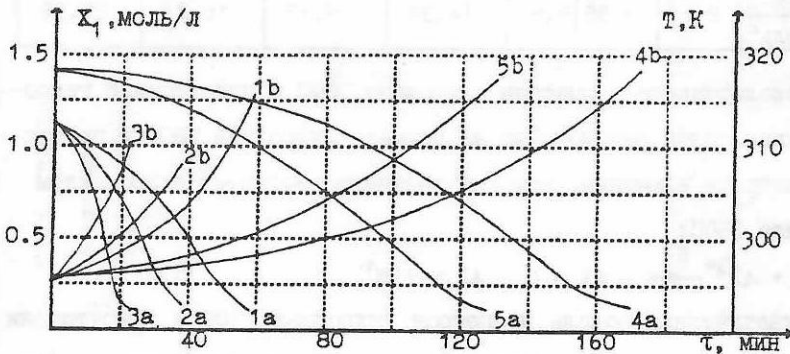
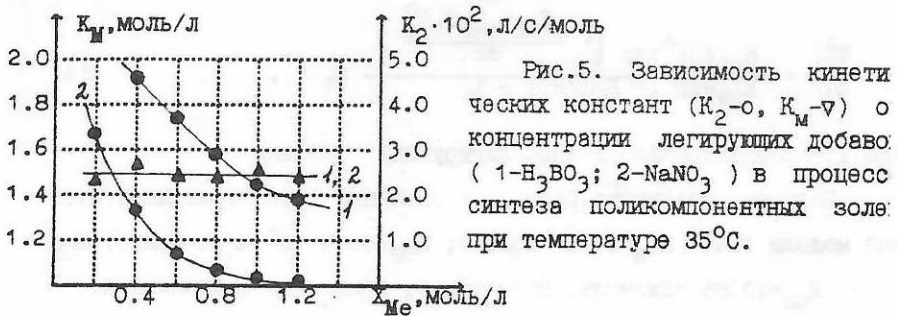


Рис.6. Расчетное изменение концентрации ТЭОС (а) и температуры реакционной смеси (b) в реакторе синтеза поликомпонентных золь различных составов:

- 1— $Si(O_2C_2H_5)_4 + H_3BO_3 + Al(NO_3)_3 + NaNO_3$
- 2— $Si(O_2C_2H_5)_4 + H_3BO_3 + Al(NO_3)_3 + NaNO_3 + KNO_3 + Ca(NO_3)_2$
- 3— $Si(O_2C_2H_5)_4 + H_3BO_3 + KNO_3 + Pb(NO_3)_2$
- 4— $Si(O_2C_2H_5)_4 + H_3BO_3 + NaNO_3 + KNO_3 + Pb(NO_3)_2$
- 5— $Si(O_2C_2H_5)_4 + Al(NO_3)_3 + NaNO_3 + Nd(NO_3)_3 + Ce(NO_3)_3$

Полученные расчетным путем кинетические параметры процесса гидролиза ТЭОС в присутствии нитрата алюминия имеют следующие значения: $K_{O_3} = 1.95 \cdot 10^{-8} \text{ л}/(\text{с} \cdot \text{моль})$; $E_{O_3} = 87.13 \text{ кДж}/\text{моль}$; фактор легирования $Al(NO_3)_3 \Phi = 8.14 \text{ кДж} \cdot \text{л}/\text{моль}^2$.

Промышленный процесс синтеза ПМСК проводят в реакторе с вибрационной мешалкой. Для описания гидродинамической структуры потоков в таком реакторе проведены экспериментальные исследования двухфазной системы (сплошная фаза - вода, дисперсная фаза - ТЭОС) на лабораторной установке, снабженной пропеллерной мешалкой и в промышленном аппарате с вибрационным дисковым смесителем. Исследования показали наличие автомодельной области в ходе эксперимента на обеих разномасштабных установках. Гидродинамические параметры - удельная поверхность контакта фаз и минимальный объемно-поверхностный диаметр капель дисперсной фазы вычислялись по полученным ранее эмпирическим зависимостям. Так как экспериментальные исследования на обеих установках проводились при одинаковых концентрационных и температурных условиях, совпадение кинетических кривых в автомодельных областях привело к выводу о равенстве удельных поверхностей контакта фаз. Таким образом получено уравнение для расчета гидродинамических и конструктивных параметров ряда промышленных реакторов, по которому определен эмпирический коэффициент ξ для вибрационного дискового смесителя:

$$\xi_{\theta} = \xi_n (d_n / d_{\theta})^{0.7} (n / f)^{1.1} = 6.12 ,$$

где d_n, d_{θ} - диаметры пропеллерной и вибрационной мешалок; n, f - число оборотов пропеллерной мешалки, частота вибраций смесителя.

Дополнительные экспериментальные исследования позволили сделать вывод о полном перемешивании в реакторе синтеза ПМСК и перейти к рассмотрению технологического процесса как псевдогомогенного.

Рассчитанные изменения концентрации ТЭОС и температуры реакционной смеси в процессе синтеза ПМСК различных составов в промышленном неизотермическом реакторе с дисковым вибрационным смесителем приведены на рис.6. Для решения задачи выбора аппарата синтеза поликомпонентных зольей по заданной производительности для проектируемого крупнотоннажного производства ПМСК особой чистоты рассчитана номограмма.

С целью снижения трудоемкости экспериментальных кинетических исследований различными методами и повышения их достоверности путем мгновенного получения кинетической кривой разработана автоматизированная система научных исследований (АСНИ). АСНИ "Кинетика" создана на базе УВК СМ-1800 для изучения макрокинетики реакционных процессов системы жидкость-жидкость по неизотермическим экспериментальным кривым:

$$T = \varphi (\vec{X}, \vec{K}, \vec{\Phi}, \vec{x}, \tau, \gamma, \delta H)$$

$$\vec{X} = \{X_1(\tau), \dots, X_n(\tau)\} \quad \vec{K} = \{K_1(T), \dots, K_j(T), \dots, K_l(T)\}$$

$$\vec{\Phi} = \{\vec{\sigma}(T, \tau), \vec{\rho}(T, \tau)\} \quad \vec{x} = \{V, F, \vec{x}_M\}$$

где $T(\tau)$ - экспериментальное изменение температуры в реакторе; $X_j(\tau)$, $K_j(T)$ - рассчитываемые концентрации реагентов и параметры кинетической модели; $\vec{\Phi}$ - вектор физико-химических свойств; \vec{x} - вектор конструктивных параметров реактора; γ - мольное соотношение исходных компонентов, δH - тепловой эффект реакции.

Схема АСНИ "Кинетика" представлена на рис.7. Программное обеспечение АСНИ реализовано на языках Ассемблер-80 и Фортран-80 и имеет блочно-модульную структуру. Предусмотрен диалог с оператором-технологом для управления основным и вспомогательными процессами и для повторной обработки экспериментальных неизотермических кинетических данных по конкурирующим моделям.

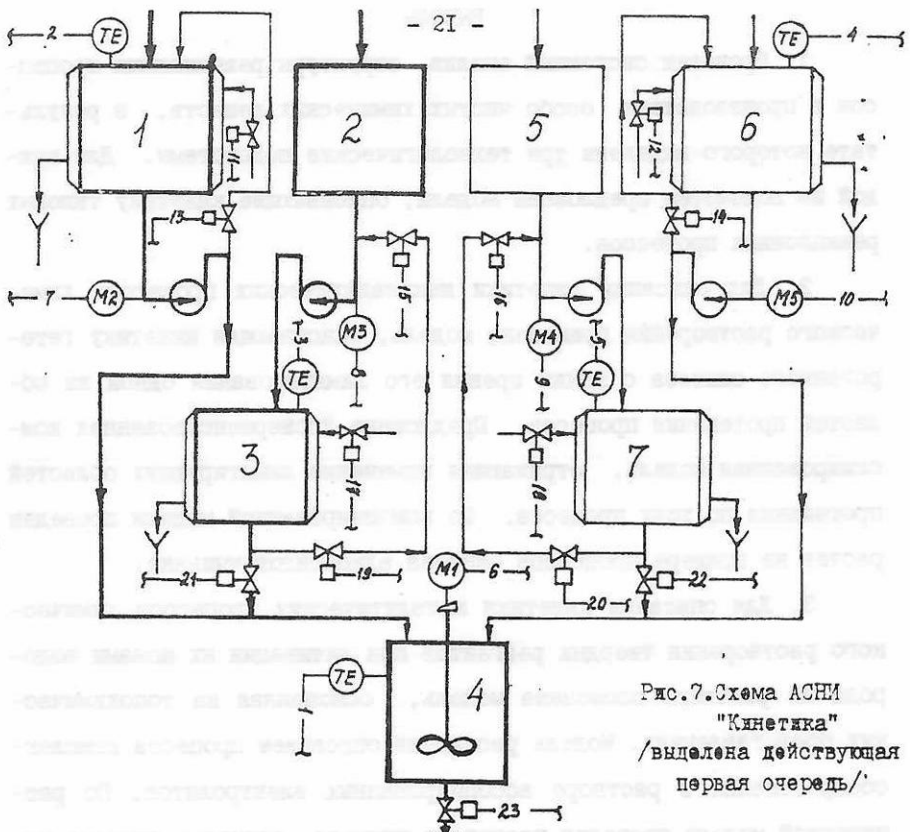
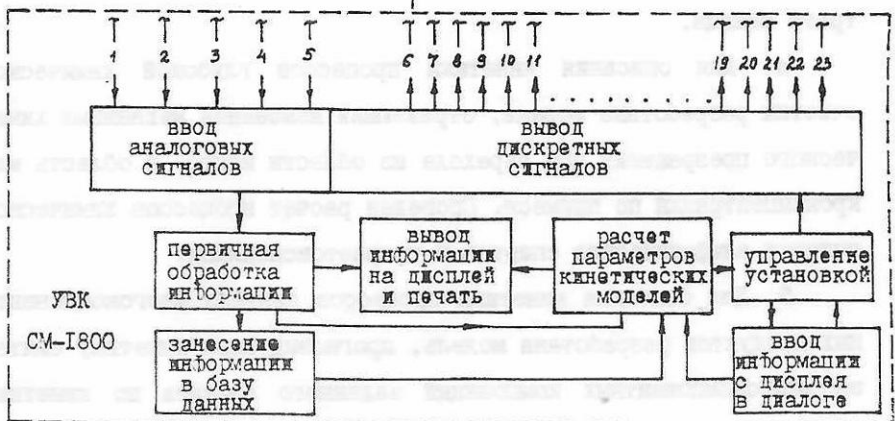


Рис.7.Схема АСНИ
"Кинетика"
/выделена действующая
первая очередь/



ВЫВОДЫ

1. Проведен системный анализ структуры реакционных процессов в производствах особо чистых химических веществ, в результате которого выделены три технологические подсистемы. Для каждой из подсистем предложены модели, описывающие кинетику типовых реакционных процессов.

2. Для описания кинетики некаталитических процессов химического растворения применена модель, описывающая кинетику гетерогенного синтеза с точки зрения его лимитирования одной из областей протекания процесса. Предложена усовершенствованная комбинированная модель, отражающая изменение лимитирующих областей протекания по ходу процесса. По комбинированной модели проведен расчет на примере процессов синтеза алкоксидов мышьяка.

3. Для описания кинетики каталитических процессов химического растворения твердых реагентов при активации их ионами водорода из раствора применена модель, основанная на топохимических представлениях. Модель расширена описанием процесса комплекссообразования в растворе ассоциированных электролитов. По расширенной модели проведен расчет на примере процесса синтеза нитрата свинца.

4. Для описания кинетики процессов глубокой химической очистки разработана модель, отражающая изменение механизма химического превращения при переходе из области макро- в область микроконцентраций по примеси. Проведен расчет процессов химической очистки алифатических спиртов и тетраэтоксисилана.

5. Для описания кинетики процессов синтеза многокомпонентных продуктов разработана модель, прогнозирующая кинетику синтеза многокомпонентных композиций заданного состава по кинетике синтеза бинарных композиций. Проведены расчеты процессов синтеза

поликомпонентных металлсилосановых композиций (ПМСК): процессов согидролиза тетраэтоксисилана (ТЭОС) с алкоксидами титана и алюминия; процессов гидролиза ТЭОС в присутствии нейтральных диссоциирующих солей и в присутствии гидролизующихся солей. Рассчитан технологический режим работы реактора в проектируемом производстве ПМСК особой чистоты. Составлена номограмма выбора реактора.

6. Разработаны математическое и программное обеспечение АСНИ на базе УВК СМ-1800, предназначенной для исследования макрокинетики и определения параметров кинетических моделей реакционных процессов системы жидкость-жидкость по неизотермическим экспериментальным кривым.

7. Результаты работы внедрены в производстве триоксида мышьяка особой чистоты на Рачинском горнохимическом заводе (РГХЗ), в производстве ПМСК особой чистоты на опытно-экспериментальном заводе (ОЭЗ) НПО "ИРЕА" и вошли в исходные данные на проектирование крупнотоннажного производства ПМСК "ос.ч." на Ангарском заводе химических реактивов (АЗХР).

8. Ожидаемый экономический эффект от использования триоксида мышьяка в условиях РГХЗ составляет 60 тыс.руб. Ожидаемый экономический эффект от внедрения производства ПМСК в условиях ОЭЗ составляет 210 тыс.руб., в условиях АЗХР - 730 тыс.руб..

Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях

1. Рыжанкова А.К., Фенина М.Ю., Верещагина Т.М., Иевлева С.С., Покровская И.Е., Цуркова В.В. Получение алифатических спиртов особой чистоты // Тез. докладов Седьмой Всесоюз. конф. по методам получения и анализа высокочистых веществ. - Горький, 1985. - Ч. I. - С. 42.

2. Фенина М.Ю. Моделирование процессов синтеза металлсилосановых композиций для волоконной оптики // Повышение роли молодых ученых и специалистов в решении задач ускорения научно-техн. про-

гресса: Тез. докладов Всесоюз. научно-техн. конф. - Гродно, 1985. - С. 62.

3. Бессарабов А.М., Жабровская Е.Б., Фенина М.Ю., Шалумов Б.З., Кушнир Э.Ю., Штрамбранд Ю.М. Исследование процесса гидролитической соконденсации тетраэтоксисилана и тетрабутоксититана // Ж. прикл. химии. 1987. Т. 60, №3. С. 671.

4. Рыжанкова А.К., Верещагина Т.М., Фенина М.Ю., Бессарабов А.М., Этингер А.Г., Егоренко Г.А., Покровская И.Е. Исследование процесса осушки алифатических спиртов алкоголями алюминия // Ж. прикл. химии. 1987. Т. 60, №9. С. 2048.

5. Габисиани Г.Г., Фенина М.Ю., Гринберг Е.Е., Бессарабов А.М., Омиадзе А.П., Виремов А.А. Кинетика процесса синтеза особо чистых алкоксидов мышьяка // Высокочистые вещества. 1987. №4. С. 88.

6. Bessarabov A.M., Fenina M.Y., Kuznetsov A.I., Ievleva S.S. Mathematical Modeling Chemical Removal of water from Tetraethoxy silan // High-Purity Substances, Consultants Bureau, New York and London. 1988. V. 2, №1. P. 103.

7. Шалумов Б.З., Рябенко Е.А., Фенина М.Ю., Рейбах М.С., Бессарабов А.М. Моделирование реакционных процессов получения поликомпонентных силикатных материалов для волоконной оптики // Пятая Всесоюз. конф. "Волоконно-оптические системы передачи": Тез. докладов. Секция 2. - М., 1988. - С. 54.

8. Фенина М.Ю. Математическое моделирование кинетики реакционных процессов в производствах особо чистых химических веществ // Математическое моделирование, оптимизация и управление химико-технологических процессов и систем: Материалы научно-технич. конференции / Моск. химико-технолог. ин-т им. Д.И. Менделеева. - М., 1988. - С. 93. - Деп. в ВИНТИ 26.07.89, № 5043-В89.

9. Бессарабов А.М., Фенина М.Ю., Шалумов Б.З., Рейбах М.С. Моделирование гетерогенного жидкофазного синтеза в аппарате с мешалкой. // Химические реактивы и особо чистые вещества: Тр. ИРЕА. - М., 1989. - Вып. 51. - С. 181.

Тир. 110 Зак. 155