

Ryszard POHORECKI, Piotr MACHNIEWSKI, Władysław MONIUK

e-mail: moniuk@ichip.pw.edu.pl

Zakład Biotechnologii i Inżynierii Bioprocusowej, Wydział Inżynierii Chemicznej i Procesowej, Politechnika Warszawska, Warszawa

Opracowanie modelu matematycznego reaktora syntezy trioksanu

Wstęp

Trioksan jest znanym monomerem do produkcji polioksymetylenów (poliformaldehydów) i różnych kopolimerów formaldehydu. Polioksymetyleny są to tworzywa sztuczne, termoplastyczne o bardzo dobrych właściwościach mechanicznych i łatwe w formowaniu, dlatego stosowane są szeroko w przemyśle samochodowym, elektrotechnicznym i mechanicznym. Trioksan otrzymywany jest poprzez polimeryzację wodnego roztworu formaldehydu w obecności kwasu siarkowego jako katalizatora.

Kinetyka reakcji syntezy trioksanu

Podstawową reakcję biegnącą w układzie można zapisać jako:



Główne pozycje literaturowe na temat syntezy trioksanu to prace *Elenkova* i in. [1] oraz *Petrova* i in. [2] dotyczące kinetyki reakcji trioksanu w roztworze formaldehydu w obecności kwasu siarkowego (2%) jako katalizatora.

Autorzy ci podają następujące równania kinetyczne dla formaldehydu i trioksanu:

$$\frac{d[\text{CH}_2\text{O}]}{dt} = k_2 K^{0,90} [\text{CH}_2\text{O}]^{3,27} - k_2 [\text{CH}_2\text{O}]^{0,57} [(\text{CH}_2\text{O})_3]^{0,90} \quad (2)$$

$$\frac{d[(\text{CH}_2\text{O})_3]}{dt} = \frac{1}{3} \{ k_2 [\text{CH}_2\text{O}]^{0,57} [(\text{CH}_2\text{O})_3]^{0,90} - k_2 K^{0,90} [\text{CH}_2\text{O}]^{3,27} \} \quad (3)$$

Stała szybkości reakcji k_2 i stała równowagi K zależą od temperatury:

$$\ln k_2 = 16,30 - \frac{9490}{T} \quad (4)$$

$$\log K = -\frac{211,3}{T} - 4,06 \quad (5)$$

Autorzy [1, 2] nie podają miana stałej szybkości reakcji k_2 ani miana stałej równowagi K . Podają jedynie, że stężenia $[\text{CH}_2\text{O}]$ i $[(\text{CH}_2\text{O})_3]$ są stężeniami molowymi.

Gruznow i in. [3] prowadzili badania kinetyki tworzenia metanolu i kwasu mrówkowego w wodnych roztworach formaldehydu w obecności kwasu siarkowego.

Reakcję można zapisać jako:



Kwas mrówkowy reaguje dalej z metanolem dając mrówczan metylu:



Autorzy [3] podają dwa równania kinetyczne tworzenia metanolu:

$$\frac{d[\text{CH}_3\text{OH}^*]}{dt} = k_{1m} [\text{CH}_2\text{O}] \cdot [\text{H}_2\text{SO}_4] \quad (8)$$

$$\frac{d[\text{CH}_3\text{OH}]}{dt} = \frac{(k_{1m} [\text{H}_2\text{SO}_4] + k_{2m} [\text{CH}_3\text{OH}]) \cdot [\text{CH}_2\text{O}]^m}{1 + 2k_{2m} [\text{CH}_3\text{OH}]} \quad (9)$$

gdzie: $[\text{CH}_3\text{OH}^*]$ oznacza stężenie metanolu powstającego w reakcji (6), a $[\text{CH}_3\text{OH}]$ oznacza końcowe stężenie metanolu powstającego w reakcjach (6) i (7).

Autorzy [5] podali wartości stałych szybkości reakcji k_{1m} i k_{2m} oraz wykładnika m w temperaturze 100°C:

$$k_{1m} = 1,44 \cdot 10^{-4} \text{ m}^6 \text{ kmol}^{-2} \text{ h}^{-1}$$

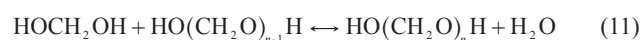
$$k_{2m} = 2,04 \cdot 10^{-6} \text{ m}^6 \text{ kmol}^{-2} \text{ h}^{-1}$$

$$m = 2$$

W układzie formaldehyd-woda mogą zachodzić w fazie ciekłej następujące reakcje chemiczne [4]:



Powstały w reakcji (10) glikol metylenowy reaguje dalej dając n glikoli polioksymetylenowych:



Zaś w fazie gazowej:



Można to przedstawić na następującym schemacie [5].

FA	+	W	\leftrightarrow	MG		gaz
FA		W		MG		
\uparrow		\uparrow		\uparrow		
\downarrow		\downarrow		\downarrow		
FA		W		MG		ciecz
FA	+	W	\leftrightarrow	MG		
MG _{i-1}	+	MG	\leftrightarrow	MG _i	+	W

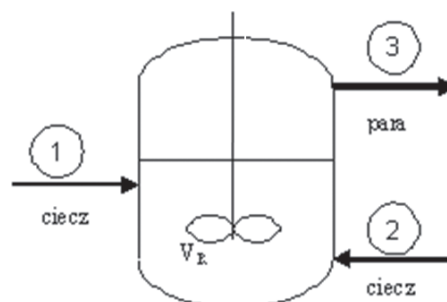
Z grupy glikoli składnikiem lotnym jest tylko glikol metylenowy, pozostałe glikole są nielotne. Fazę gazową tworzą więc formaldehyd, woda, trioksan, metanol, kwas mrówkowy i glikol metylenowy.

W fazie ciekłej występują następujące składniki: formaldehyd, woda, trioksan, metanol, kwas mrówkowy, glikol metylenowy i glikole polioksymetylenowe.

Reaktor syntezy trioksanu pracuje w warunkach wrzenia. We wcześniejszej pracy autorów [6] opisano metodę obliczania równowagi cieczy-pary w takim układzie.

Model matematyczny reaktora syntezy trioksanu

Schemat reaktora przedstawiono na rys. 1.



Rys. 1. Schemat reaktora

Strumień – 1 oznacza doprowadzany wodny roztwór formaldehydu, strumień 2 – zawracaną z kolumny destylacyjnej ciecz wyczerpaną, zaś strumień 3 – opary kierowane do kolumny destylacyjnej. W modelu matematycznym reaktora syntezy uwzględniono w fazie ciekłej nastę-

pujące składniki (poza wodą): formaldehyd, trioksan, metanol i kwas mrówkowy.

Równania bilansowe dla poszczególnych składników można zapisać w następujący sposób:

- dla formaldehydu

$$\frac{L_{m1}x_{F1}}{M_F} + \frac{L_{m2}x_{F2}}{M_F} + [k_2 K^{0,90} c_F^{3,27} - k_2 c_F^{0,57} c_T^{0,90} - 2k_{1m} c_F^2 c_{KS}] V_R = \frac{L_{m1} + L_{m2}}{M_p} YF \quad (13)$$

- dla trioksanu

$$\frac{L_{m1}x_{T1}}{M_T} + \frac{L_{m2}x_{T2}}{M_T} + \frac{1}{3} [k_2 c_F^{0,57} c_T^{0,90} - k_2 K^{0,90} c_F^{3,27}] V_R = \frac{L_{m1} + L_{m2}}{M_p} YT \quad (14)$$

- dla metanolu

$$\frac{L_{m1}x_{M1}}{M_M} + \frac{L_{m2}x_{M2}}{M_M} + \frac{k_{1m} c_{KS} + k_{2m} c_M}{1 + 2k_{2m} c_M} c_F^2 V_R = \frac{L_{m1} + L_{m2}}{M_p} YM \quad (15)$$

- dla kwasu mrówkowego

$$\frac{L_{m1}x_{KM1}}{M_{KM}} + \frac{L_{m2}x_{KM2}}{M_{KM}} + \frac{k_{1m} c_{KS} + k_{2m} c_M}{1 + 2k_{2m} c_M} c_F^2 V_R = \frac{L_{m1} + L_{m2}}{M_p} YKM \quad (16)$$

Zależności wiążące ułamki molowe z pozornymi uławkami molowymi są następujące [7]:

$$XF = \frac{x_F + \sum_{i=1}^{n_g} x_{MG_i}}{1 + \sum_{i=1}^{n_g} x_{MG_i}} \quad (17)$$

$$YF = \frac{y_F + y_{MG}}{1 + y_{MG}} \quad (18)$$

$$X_i = \frac{x_i}{1 + \sum_{i=1}^{n_g} x_{MG_i}} \quad (19)$$

$$Y_i = \frac{y_i}{1 + y_{MG}} \quad (20)$$

gdzie: $i = T, M, KM$.

Metodę określania ilości glikoli polioksymetylenowych, n_g , podano we wcześniejszej pracy autorów [6].

Średnie masy molowe pary i cieczy:

$$M_p = \sum M_i Y_i \quad (21)$$

$$M_c = \sum M_i X_i \quad (22)$$

Weryfikacja modelu matematycznego reaktora syntezy trioksanu

Wykorzystując powyższy model matematyczny reaktora opracowano program komputerowy w języku C++. Dla określonych danych wejściowych do reaktora (strumień 1 i 2 na rys. 1) obliczono dane wyjściowe (strumień 3) i porównywano z danymi wytwórni *Tarnoformu* (ZA *Tarnów*) i obliczeniami bilansowymi reaktora syntezy.

Wykonano kilkadziesiąt serii obliczeń symulacyjnych i stwierdzono, iż uzyskuje się dobrą zgodność wyników obliczeń z danymi z instalacji jeśli zmodyfikuje się zależność (4) na stałą szybkość reakcji k_2 (zależność (4) uzyskania została przy stężeniu kwasu siarkowego 2% wag. jako katalizatora, zaś w reaktorze ZA *Tarnów* stosuje się kwas siarkowy o stężeniu 10,5% wag).

Zależność na stałą szybkości k_2 przyjmuje postać:

$$\ln k_2 = 26,205 - \frac{9490}{T} \quad (23)$$

Zmieniono również równanie kinetyczne (9) wprowadzając współczynnik 0,5 w liczniku tego wyrażenia, zatem

$$\frac{d[\text{CH}_3\text{OH}]}{dt} = \frac{0,5 (k_{1m} [\text{H}_2\text{SO}_4] + k_{2m} [\text{CH}_3\text{OH}]) [\text{CH}_2\text{O}]^m}{1 + 2k_{2m} [\text{CH}_3\text{OH}]} \quad (24)$$

Wyniki obliczeń i danych z instalacji przedstawiają się następująco:

	YF	YT	YW	YM	YKM
wartości obliczone	0,3913	0,052	0,5247	0,0118	0,0196
wartości z instalacji	0,3873	0,054	0,5247	0,0084	0,0178

Jak widać, uzyskuje się dobrą zgodność obliczonych z modelu kinetycznego i wyznaczonych z instalacji stężeń poszczególnych składników w oparach opuszczających reaktor (strumień 3).

Wprowadzenie współczynnika 0,5 w równaniu (9) zwiększa zgodność obliczonych i doświadczalnych wartości pozornych ułamków produktów ubocznych (kwasu mrówkowego i metanolu) w oparach, natomiast praktycznie nie wpływa na zawartość formaldehydu i trioksanu w tych oparach.

Wnioski

Opracowano model matematyczny reaktora syntezy trioksanu przedstawionego na rys. 1. Opracowano program komputerowy w języku C++ pozwalający na określenie składu strumienia wylotowego z reaktora przy określonych wartościach i składach strumieni wlotowych.

Model ten został zweryfikowany przy użyciu danych z instalacji przemysłowej ZA *Tarnów*. Model został wykorzystany do obliczeń optymalizacyjnych węzła syntezy trioksanu.

Oznaczenia

- FA – formaldehyd,
- K – stała równowagi reakcji (1),
- k_{1m} – stała szybkości reakcji (6), $[(\text{m}^3/\text{kmol})^2 \cdot \text{h}^{-1}]$,
- k_2 – stała szybkości reakcji (1), $[(\text{m}^3/\text{kmol})^{0,47} \cdot \text{h}^{-1}]$,
- k_{2m} – stała szybkości reakcji (7), $[(\text{m}^3/\text{kmol})^2 \cdot \text{h}^{-1}]$,
- KM – kwas mrówkowy,
- L_M – masowe natężenie strumienia, [kg/h],
- M – masa molowa, [kg/kmol],
- m – metanol,
- m – współczynnik potęgowy w równaniu (9),
- MG – glikol metylenowy,
- MG_i – glikol polioksymetylenowy,
- n_g – ilość glikoli polioksymetylenowych,
- V_R – objętość cieczy w reaktorze, $[\text{m}^3]$,
- W – woda,
- X – pozorny ułamek molowy w fazie ciekłej, definiowany zależnością (17) i (19),
- x – ułamek molowy w cieczy,
- Y – pozorny ułamek molowy w fazie gazowej, definiowany zależnością (18) i (20),
- y – ułamek molowy w parze,
- [] – stężenie molowe, $[\text{kmol}/\text{m}^3]$.

Indeksy dolne

- c – ciecz,
- F – formaldehyd,
- KM – kwas mrówkowy,
- KS – kwas siarkowy,
- M – metanol,
- P – para,
- T – trioksan.

LITERATURA

- [1] D. Elenkov, P. Petrov, G. Grozev: Chem. Ing. Techn., **41**, 1128 (1969).
- [2] P. Petrov, D. Elenkov, G. Grozev: Chem. Eng. Techn., **42**, 546 (1970).
- [3] A. G. Gruznow, E. F. Oreszenkova, W. N. Klucznikov: Plastikzeskije Massy, No 4, 12 (1996).
- [4] J. Masamoto, K. Matsuzaki: J. Chem. Eng. Japan, **27**, 6 (1994).
- [5] M. Albert, B.C. Garcia, C. Kreiser, G. Maurer: AIChEJ., **45**, 2024 (1999).
- [6] R. Pohorecki, W. Moniuk, P. Machniewski: Chem. and Proc. Eng., **29**, 3 (2008).
- [7] G. Maurer: AIChEJ., **32**, 962 (1986).

Praca finansowana przez Zakłady Azotowe w Tarnowie-Mościcach S.A.