

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кравцов А.В., Иванчина Э.Д. Компьютерное прогнозирование и оптимизация производства бензинов. — Томск: Изд-во "СТТ", 2000. — 192 с.
2. Кравцов А.В., Иванчина Э.Д. Интеллектуальные системы в химической технологии в инженерном образовании. — Новосибирск: Наука, 1996. — 200 с.
3. Галушин С.А., Ярмухаметов Р.Р., Кравцов А.В., Иванчина Э.Д., Полубоярцев Д.С. Выбор катализатора для переработки бензиновых фракций и оценка технологических режимов его эксплуатации и регенерации с применением нестационарной кинетической модели // Химия нефти и газа: Матер. V Междунар. конф. — Томск, 2003. — С. 388–390.
4. Маслянский Г.Н., Шапиро Р.Н. Каталитический риформинг бензинов. — Л.: Химия, 1985. — 212 с.

УДК 541.66

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ДЛЯ МОДЕЛИРОВАНИЯ
МАССОБМЕННЫХ ПРОЦЕССОВ ПОЛУЧЕНИЯ ТОВАРНОГО ФОРМАЛИНА**

В.И. Косинцев, М.А. Самборская, Е.А. Лактионова

Томский политехнический университет
E-mail: shell9@mail.ru

Сформулирована совокупность веществ, которые следует учитывать при математическом описании массопередачи в водно-метанольном растворе формальдегида. Универсальным эмпирическим методом получены значения термодинамических свойств не существующих в чистом виде компонентов раствора.

Процессы абсорбции и ректификации являются важной составной частью многих промышленных производств. В частности, такие процессы используются на заключительной стадии получения товарного формалина. Отличительной особенностью абсорбции с получением формалина-сырца и его ректификации является многокомпонентность технологических потоков и химические реакции, сопровождающие массообмен.

Протекание химических реакций в водно-метанольных растворах существенно осложняет математическое описание массообменных процессов их разделения.

Исследования компонентного состава как водных, так и метанольных растворов формальдегида при различных температурах и давлениях наряду с фактом параллельного и независимого взаимодействия формальдегида с водой и метанолом в водно-метанольных растворах [1] подтверждают, что данные растворы представляют самостоятельный научный интерес как системы, компоненты которых вступают в реакции полимеризации.

При разработке математической модели массообменного процесса возникает необходимость в данных о составах фаз в определенных интервалах изменения технологических параметров. Парожидкостное равновесие определяется природой компонентов смеси, их концентрациями в обеих фазах, а также температурой и давлением системы [2].

В настоящее время существует целый ряд экспериментально полученных данных по паро-жидкостному равновесию системы формальдегид-метанол-вода (системы Ф-М-В). Существенные расхождения в них авторы объясняют тем, что методи-

ка приготовления растворов формальдегида зачастую может давать основания для сомнений в надежности конечных результатов [3]; в случае системы формальдегид-вода неточности связываются с эффектом парциальной конденсации, который обусловлен значительным различием в скоростях конденсации формальдегида и воды.

Специфика растворов формальдегида заключается в том, что даже при фиксированных условиях проведения процесса (постоянстве давления и температуры) набор химических превращений неодинаков. Учет влияния этого эффекта на коэффициенты активности формальдегида, метанола и воды возможен с помощью метода, который основан на взаимосвязи между функциональными группами, характерными для структур имеющихся в растворе компонентов, и коэффициентами активности.

В основной концепции метода UNIFAC [4, 5] коэффициенты активности в смесях и влияние структурных групп друг на друга взаимосвязаны, однако модель плохо описывает свойства систем с химическими превращениями между компонентами. Так, сравнительный расчет методом UNIFAC коэффициентов активности формальдегида, метанола и воды для рассматриваемой системы и экспериментальные данные [6] обнаруживают существенные расхождения (табл. 1).

Причиной этого является отсутствие учета количественного содержания продуктов химических реакций и исходных веществ в растворе. Таким образом, данные о концентрациях соединений в системе Ф-М-В являются неотъемлемой частью исходных данных для расчетов коэффициентов активности.

Таблица 1. Сравнение экспериментальных и расчетных коэффициентов активности в водно-метанольном растворе формальдегида

x ₁	x ₂	x ₃	t _{квн} , °С	γ ₁		γ ₂		γ ₃	
				эксп.	расч.	эксп.	расч.	эксп.	расч.
10,1	8,5	81,4	93,0	0,03	1,08	1,43	0,77	0,99	0,95
9,6	12,3	78,1	90,9	0,03	1,24	1,33	0,79	1,01	0,93
10,0	25,8	64,2	84,7	0,02	1,88	1,14	0,91	1,03	0,84
9,9	40,4	49,7	79,2	0,02	2,68	1,02	0,98	1,26	0,75
10,1	53,7	36,2	75,4	0,02	3,50	0,98	1,02	1,40	0,67
10,0	67,1	22,9	72,3	0,02	4,43	0,97	1,04	1,55	0,61
9,8	79,3	10,9	70,1	0,02	5,37	0,95	1,03	1,64	0,55
14,7	4,9	80,4	97,4	0,03	5,08	1,10	1,03	1,01	0,58
14,8	13,0	72,2	92,5	0,03	1,28	0,98	0,96	1,09	0,89
14,7	27,6	57,7	86,1	0,03	1,61	0,90	2,41	1,22	0,49
14,9	42,1	43,0	81,1	0,02	2,66	0,91	1,07	1,31	0,69
14,9	56,8	28,3	75,6	0,02	3,49	0,93	1,08	1,58	0,61
15,1	71,4	13,5	72,7	0,02	4,37	0,91	1,07	1,70	0,54
25,5	10,3	64,2	95,8	0,02	1,19	0,90	1,37	1,07	0,86
25,1	20,3	54,6	92,5	0,02	1,55	0,75	1,32	1,18	0,77
25,0	35,2	39,8	86,9	0,02	2,15	0,74	1,27	1,40	0,66
25,0	50,1	24,9	81,0	0,02	2,79	0,81	1,22	1,64	0,57
24,6	65,4	10,0	76,0	0,02	3,51	0,36	1,16	1,87	0,49

Здесь индекс "1" соответствует формальдегиду, "2" – метанолу, "3" – воде; x₁, x₂, x₃ – состав жидкой фазы, мол. %; γ – коэффициент активности

Метод минимизации энергии Гиббса наряду с методом релаксации и Бринкля успешно используется для поиска истинного компонентного состава растворов с химическими реакциями [5]. Возможность его применения без стехиометрического анализа химических реакций, а также гибкость по отношению к возможным компонентам [5] делают его наиболее предпочтительным для применения к системе Ф-М-В.

$$g = \sum n_i [g_i^0 + \ln(P \cdot n_i / n)] \rightarrow 0,$$

где $g_i^0 = \frac{G_i^0}{RT}$, g – общая энергия Гиббса смеси, Дж/моль; T – температура, К; R – универсальная газовая постоянная, 8,314 Дж/(моль·К), G_i⁰ – стандартная энергия Гиббса образования чистого вещества i, Дж/моль; P – общее давление в системе, атм; n, n_i – общее число молей и число молей компонента i, соответственно.

Для использования метода минимизации в качестве исходных данных необходимо располагать стандартными энергиями Гиббса образования чистых веществ из числа тех, которые присутствуют или могут присутствовать в растворе.

В результате анализа химических реакций в системе Ф-М-В авторами установлено, что в растворах с аналитической концентрацией формальдегида до 30 % мол. содержатся следующие вещества: формальдегид CH₂O, метанол CH₃OH, вода H₂O, метилгликоль CH₂(OH)₂, гемиформаль метанола ОСН₂СН₂ОН, диоксиметиленгидрат Н(ОСН₂)₂ОН, триоксиметиленгидрат Н(ОСН₂)₃ОН, тетраоксиметиленгидрат Н(ОСН₂)₄ОН, пентаоксиметиленгидрат Н(ОСН₂)₅ОН, гексаоксиметиленгидрат Н(ОСН₂)₆ОН, диоксиметиленольват СН₃О-(СН₂О)₂-Н, триоксиметиленольват СН₃О-(СН₂О)₃-Н, тетраоксиметиленольват СН₃О-(СН₂О)₄-Н, пентаоксиметиленольват СН₃О-(СН₂О)₅-Н, метилаль СН₂(ОСН₃)₂, муравьиная

Таблица 2. Термодинамические свойства основного вещества и поправок универсального эмпирического метода [7] для компонентов растворов формальдегида

Вещество и поправки на различные виды замещения водорода	$\Delta H_{об.298}^0$, кДж/моль	Коэффициенты уравнения $C_p^0 = a + bT + cT^2$, Дж/(моль·К)			S_{298}^0 Дж/моль·К
		a	b·10 ³	c·10 ⁶	
		Метан	-74,9	14,08	
первичное, группами -СН ₃	-9,2	-8,54	100,42	-40,46	43,5
вторичное, группами -СН ₃	-18,8	-4,06	95,65	-36,61	41,0
Поправки на замещение группы -СН ₃ : -ОН (алифатические и ароматические в мета- и пара-положении) =О (альдегид) -О (кетон)	-136,8 54,0 -55,2	13,26 15,10 21,0	-62,17 -233,13 -276,48	23,39 95,06 126,40	10,9 -51,5 -10,0

Таблица 3. Некоторые термодинамические свойства при 80 °С компонентов системы Ф-М-В, не существующих в чистом виде

Вещество	H_f^0 , Дж/моль	S_f^0 , Дж/моль·К	C_p , Дж/моль·К	G_f^0 , Дж/моль
CH ₂ (OH) ₂	-372651,86	304,61	74,08	-480179,90
ОСН ₂ СН ₂ ОН	-398699,12	333,68	104,03	-516487,53
Н(ОСН ₂) ₂ ОН	-544705,23	395,82	120,83	-684430,41
Н(ОСН ₂) ₃ ОН	-725846,76	492,81	249,48	-899809,33
Н(ОСН ₂) ₄ ОН	-732404,58	494,99	250,67	-907136,97
Н(ОСН ₂) ₅ ОН	-1087676,25	676,82	384,07	-1326592,88
Н(ОСН ₂) ₆ ОН	-778991,28	558,59	237,68	-976173,22
СН ₃ О(СН ₂) ₂ Н	-419031,90	376,68	132,32	-552000,61
СН ₃ О(СН ₂) ₃ Н	-761055,83	516,07	201,85	-943227,04
СН ₃ О(СН ₂) ₄ Н	-951816,74	595,26	259,99	-1161944,47
СН ₃ О(СН ₂) ₅ Н	-1273167,86	692,69	308,16	-1517686,22
СН ₃ (ОСН ₂) ₂	-424742,38	362,76	134,04	-552795,49

кислота НСООН. Данный перечень получен на основе данных [1] о составах водных и метанольных растворов формальдегида с учетом его способности вступать в реакции с водой и метанолом в смешанном растворителе параллельно и независимо.

Традиционно принято пользоваться справочными данными, когда необходимы стандартные термодинамические функции веществ. Однако с учетом того, что из перечисленных веществ в чистом виде поликосиметиленгидраты, полиоксиметиленсульваты, метиленгликоль не существуют [7], оказываются востребованными расчетные методики. Авторами получены интересующие термодинамические свойства перечисленных веществ с помощью универсального эмпирического метода [8], в котором используются поправки к термодинамической функции "основного" вещества. При расчетах в соответствии с этим методом в качестве основного вещества был принят метан и использованы поправки, перечисленные в табл. 2.

Результатом расчета в соответствии с методом стали численные значения энтальпии, энтропии и теплоемкости веществ при 298 К. Поскольку массообменные процессы протекают в несколько иных условиях, авторами разработана программа расчета термодинамических свойств универсальным эмпирическим методом, позволяющая вычислять интересующие значения в зависимости от температуры. Результаты расчетов представлены в табл. 3.

Погрешность универсального эмпирического метода не превышает 1,5 %.

Таким образом, разработанная в среде Turbo Pascal 7.0 программа расчета термодинамических свойств содержащихся в системе Ф-М-В веществ универсальным эмпирическим методом в зависимости от условий, в которых находится раствор, позволяет получать интересующие численные значения и лежит в основе установления качественного и количественного состава водно-метанольного раствора формальдегида методом минимизации энергии Гиббса.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Коган Л.В. Изучение состояния водно-метанольных растворов формальдегида методом ЯМР // Журнал прикладной химии. — 1979. — № 12. — С. 2725–2729.
2. Кафаров В.В., Ветехин В.Н. Основы автоматизированного проектирования химических производств. — М.: Наука, 1987. — 624 с.
3. Коган Л.В. Изучение состояния паровой фазы над водными и метанольными растворами формальдегида // Журнал прикладной химии. — 1979. — № 12. — С. 2722–2725.
4. Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей. — Л.: Химия, 1982. — 592 с.
5. Уэйлес С. Фазовые равновесия в химической технологии. — М.: Мир, 1989. — 304 с.
6. Блажин Ю.М., Коган Л.В. и др. Равновесие жидкость-пар в системе формальдегид-метанол-вода при атмосферном и пониженном давлении // Журнал прикладной химии. — 1976. — № 1. — С. 174–178.
7. Огородников С.К. Формальдегид. — Л.: Химия, 1984. — 280 с.
8. Жоров Ю.М. Термодинамика химических процессов. Нефтехимический синтез, переработка нефти, угля и природного газа. — М.: Химия, 1985. — 464 с.