

На правах рукописи

Бальчугов Алексей Валерьевич

**ВЫСОКОСЕЛЕКТИВНЫЕ ГАЗОЖИДКОСТНЫЕ  
ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ С БОЛЬШИМ ТЕПЛОВЫМ  
ЭФФЕКТОМ И ИХ АППАРАТУРНОЕ ОФОРМЛЕНИЕ**

05.17.08 – Процессы и аппараты химических технологий

Автореферат диссертации на соискание ученой степени  
доктора технических наук

Томск, 2008

Работа выполнена в Ангарской государственной технической академии

Официальные оппоненты:

доктор технических наук, профессор Бесков В.С.

доктор технических наук, профессор Косинцев В.И.

доктор химических наук, профессор Корчевин Н.А.

Ведущая организация: ОАО «Ангарская нефтехимическая компания»

Защита состоится: \_\_\_\_\_ 200\_\_ г. в \_\_\_\_ часов на заседании Совета по защите докторских и кандидатских диссертаций Д 212.269.08 при Томском политехническом университете по адресу: 634034, г. Томск, пр. Ленина, 30.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Томского политехнического университета

Автореферат разослан \_\_\_\_\_

Ученый секретарь,  
кандидат технических наук, доцент

Петровская Т.С.

## Общая характеристика работы

**Актуальность проблемы.** Такие газожидкостные процессы, как физическая абсорбция и хемосорбция, относятся к самым распространенным процессам химической технологии. Особое место среди них занимают процессы, сопровождающиеся большим тепловым эффектом, который оказывает сложное многоплановое влияние на микро- и макроструктурные гидродинамические явления в газожидкостных реакторах, на кинетику массообмена и на селективность. К процессам с большим тепловым эффектом можно отнести процессы, экзотермичность которых превышает 50 кДж/моль. Этот класс включает в себя жидкофазное хлорирование этилена, алкилирование бензола, синтез нитрата аммония, хлоргидринирование пропилена, гидрохлорирование этилена, хлорирование ацетиленовых углеводородов, гидрохлорирование винилацетилена, хлорирование бензола, гидратацию ацетилена, нитрование парафинов, нейтрализацию серной кислоты аммиаком и др.

Важное значение имеет процесс жидкофазного хлорирования этилена с получением 1,2-дихлорэтана, производственные мощности по выпуску которого во всём мире составляют около 20 млн. тонн в год. В промышленности получили распространение различные конструкции реакторов, различающиеся способом отвода теплоты и методом ввода реагентов. В низкотемпературном процессе теплота отводится при охлаждении реакционной среды в выносном теплообменнике. Данный способ характеризуется сложной стадией отмывки продукта от катализатора. В последнее время наблюдается тенденция перехода к высокотемпературным реакторам, где теплота отводится за счет испарения среды при кипении. Это объясняется возможностью использования теплоты реакции для ректификации продуктов. Однако высокотемпературный способ характеризуется недостаточно высокой селективностью (98,0-98,7 %). Побочные продукты не нашли рационального применения и подлежат захоронению или сжиганию, что наносит вред окружающей среде.

Основная научная проблема состоит в том, что в настоящее время получено недостаточно данных о влиянии тепловых эффектов газожидкостных химических реакций на микро- и макроструктурные гидродинамические явления, на кинетику массопереноса и на селективность химического процесса в газожидкостных реакторах, особенно при параллельном протекании реакций с образованием побочных продуктов. Комплекс этих процессов и явлений представляет собой единую динамичную систему, и они оказывают друг на друга сложное многоплановое влияние, которое существенным образом сказывается на компонентном составе получаемого продукта и на экологических и технико-экономических показателях химико-технологических систем. Только на основе детального изучения данных явлений возможна интенсификация и оптимизация оборудования, а также создание новых высокоселективных способов реализации газожидкостных химических процессов и их аппаратного оформления, что является актуальным и перспективным.

Диссертационная работа выполнялась в рамках научной темы Министерства образования и науки РФ №01.200.118631 «Исследование термической и гидродинамической неустойчивости пограничных слоев» (2001-2005 гг.), а также в рамках плановой научной работы АГТА и ОАО «ИркутскНИИхиммаш» по теме №1.2.01 «Совершенствование процесса получения дихлорэтана» (1997-2007 гг.), выполняемой по хоздоговору с ОАО «Саянскхимпласт».

**Цель работы.** Разработка новых высокоселективных способов реализации газожидкостных химических процессов с большим тепловым эффектом и их аппаратного оформления на основе установления физико-химических закономерностей влияния больших тепловых эффектов на микро- и макроструктурные гидродинамические процессы, на кинетику массопереноса и на селективность химического процесса в газожидкостных реакторах.

В соответствии с этой целью были поставлены следующие **задачи**:

1. Получение экспериментальных данных по влиянию больших тепловых эффектов на состояние границы раздела фаз в газожидкостных системах на примере хемосорбции этилена и абсорбции хлора дихлорэтаном.

2. Получение и обобщение экспериментальных данных по массообменным и гидродинамическим характеристикам при хемосорбции этилена и абсорбции хлора в широком диапазоне изменения параметров гидродинамического режима: для свободной горизонтальной поверхности контакта фаз, пузырькового, барботажного и струйного истечения газа.

3. Разработка комплексных математических моделей зоны реакции в барботажных химических реакторах с большим тепловым эффектом на основе термодинамического и кинетического анализа системы.

4. Разработка способов интенсификации отвода теплоты реакции и увеличения селективности процесса при низкотемпературном жидкофазном хлорировании этилена.

5. Разработка нового подхода к оптимизации тепломассообменных, микро- и макроструктурных гидродинамических процессов в газлифтных газожидкостных реакторах.

6. Установление основных причин возникновения и способов управления пульсационной циркуляцией при адиабатном вскипании жидкости и разработка эффективных устройств для стабилизации потока в газлифтном реакторе с целью увеличения селективности процесса.

7. Установление влияния азота на жидкофазное хлорирование этилена с учетом термодинамики и кинетики процесса и разработка нового высокоселективного способа получения дихлорэтана с испарительным охлаждением рабочей среды.

8. Разработка эффективного аппаратного оформления для новых способов получения дихлорэтана.

**Положения, выносимые на защиту:**

1. Положение о микроструктурных физико-химических и гидродинамических особенностях массопередачи, заключающихся в эффектах регулярной капиллярной и термогравитационной поверхностной конвекции при хемосорбции этилена раствором хлора в дихлорэтано и при физической абсорбции хлора дихлорэтаном.

2. База экспериментальных данных по массообменным и гидродинамическим характеристикам при хемосорбции этилена и абсорбции хлора в широком диапазоне изменения параметров гидродинамического режима: для свободной горизонтальной поверхности контакта фаз, пузырькового, барботажного и струйного истечения газа.

3. Комплексные математические модели зоны реакции в барботажных химических реакторах.

4. Принципы интенсификации процесса отвода теплоты и оптимизации тепло-

массообменных, микро- и макроструктурных гидродинамических процессов в реакторах жидкофазного хлорирования этилена.

5. Положение о механизмах и способах управления пульсационной циркуляцией при адиабатном вскипании жидкости в газлифтных реакторах.

6. Способы увеличения селективности газожидкостных химических процессов с большим тепловым эффектом.

### **Научная новизна.**

1. Установлено, что в условиях высокой экзотермичности процесса характер зависимости селективности жидкофазного хлорирования этилена от управляющих факторов (таких, как давление, температура, способ контакта газа и жидкости, гидродинамический режим работы реактора и др.) определяется условиями отвода теплоты из реакционной среды. При отводе теплоты за счет испарения при кипении (высокотемпературный процесс) основными управляющими факторами для селективности является давление в верхней части реактора и способ ввода реагентов. При охлаждении реакционной среды в выносном или встроенном теплообменнике (низкотемпературный процесс) основным управляющим фактором для селективности становится температура процесса. Для предложенного испарительного способа отвода теплоты с добавлением в реагенты азота (при температурах ниже температуры кипения) селективность процесса определяется расходом азота.

2. Впервые установлено, что в газожидкостной системе с большим тепловым эффектом возникает комплекс микроструктурных физико-химических и гидродинамических явлений на границе раздела фаз, значительным образом сказывающихся на кинетике и селективности процесса. При контакте этилена с раствором хлора и хлора с дихлорэтаном на горизонтальной поверхности математически обоснованы и экспериментально обнаружены эффекты регулярной капиллярной и термогравитационной поверхностной конвекции. Показано, что при хемосорбции в первые секунды контакта (до 5 с) поверхностная конвекция ускоряет массоперенос в 9 раз по сравнению с диффузионным режимом. С течением времени конвективный режим массопереноса сменяется диффузионным. Установлено, что поверхностная конвекция приводит к частичной десорбции хлора из раствора, что является одной из причин снижения селективности процесса. На основе аналогии процессов тепло- и массоотдачи определена критическая концентрация реагентов, при которой температура поверхности жидкости достигает температуры кипения и происходит интенсивное разрушение пограничных слоев жидкости. При пузырьковом режиме хемосорбции возникает массопоток паров, направленный от границы раздела фаз в объем газовой фазы, что сказывается на кинетике массоотдачи и селективности.

3. Учет закономерностей химической кинетики в пограничном слое в комплексных математических моделях, адекватно описывающих процессы в реакторах хлорирования этилена, позволил установить, что при снижении давления в верхней части высокотемпературного реактора протяженность зоны реакции снижается, при этом селективность процесса возрастает. При нагрузке реактора по хлору  $3000 \text{ м}^3/\text{ч}$  и давлении 1 ата рассчитанная по модели протяженность зоны реакции составила 3,75 м, что хорошо согласуется с экспериментом. В результате системного подхода к моделированию тепломассообменных и гидродинамических процессов определено, что существует оптимальный диапазон приведенных скоростей газа (0,11-0,4 м/с при нагрузке реактора  $2000 \text{ м}^3/\text{ч}$  и давлении 1 ата), при которых рабочий объем ре-

актора минимален. При той же нагрузке реактора по хлору и заданном диаметре реактора 3,6 м оптимальный диапазон диаметра циркуляционной трубы составляет 0,4-1 м. Впервые определены основные причины возникновения и способы управления пульсационной циркуляцией при адиабатном вскипании жидкости. Пульсации возникают вследствие переходного режима разогрева среды при пуске реактора, а также из-за образования нисходящего потока в кольцевом пространстве при неравномерном распределении газосодержания и температуры.

4. Установлено, что в реакторах с комбинированным отводом теплоты определяющими факторами для селективности процесса являются давление и температура. Показано, что если 1/6 часть теплоты реакции отводится за счет испарения продукта, а 5/6 частей теплоты – за счет охлаждения рабочей среды в теплообменнике, то, при снижении давления в реакторе до 0,5 ата, средняя температура в реакторе составит 60 °С при сохранении высокой селективности процесса. При реализации принципа совмещения реакционного и теплообменного узлов в низкотемпературном реакторе хлорирования этилена, коэффициент теплопередачи в реакторе возрастает в 3,6 раза, при этом реактор работает в изотермическом режиме, обеспечивающем селективность 99,9%.

5. Установлено, что испарительный способ отвода теплоты в газожидкостных системах при температурах ниже температуры кипения среды является высокоэффективным и способствует увеличению селективности процесса. Добавление азота в хлор играет терморегулирующую функцию при жидкофазном хлорировании этилена и приводит к увеличению селективности процесса до 99,9%. Расчет по комплексной модели, разработанной для насадочного реактора с противоточным принципом работы и с испарительным охлаждением рабочей среды в азот, показал, что распределение температуры в слое насадки носит экстремальный характер.

6. На основе обобщения базы полученных экспериментальных данных по хемосорбции этилена и абсорбции хлора в широком диапазоне изменения параметров гидродинамического режима установлено, что селективность процесса в высокотемпературных реакторах существенно зависит от способа ввода реагентов. При струйно-эжекционном способе ввода реагентов, характеризующимся высокой скоростью массопередачи и малым избытком этилена (2 % об.), селективность составляет 99,9 %, в то время как барботажный способ ввода реагентов обеспечивает селективность 98-98,7 %. При струйном вводе реагентов допускается также присутствие примесей в хлоре при сохранении высокой селективности. При переходе от дозвуковых к сверхзвуковым скоростям истечения этилена зафиксировано снижение объемного коэффициента массопередачи.

### **Практическая ценность работы.**

1. Разработаны высокоселективные способы осуществления газожидкостных химических процессов с большим тепловым эффектом (патенты РФ [13-21]). Селективность нового способа получения дихлорэтана с испарительным охлаждением рабочей среды в азот составляет 99,9 %, что позволяет снизить выход экологически вредных побочных продуктов (высших хлорпроизводных этана и др.). Высокое качество 1,2-дихлорэтана позволяет также исключить дорогостоящую стадию ректификации продуктов реакции.

2. Разработан реактор высокотемпературного жидкофазного хлорирования

этилена с эжекционными смесителями, характеризующийся высокой селективностью процесса (99,9 %), низким избытком этилена (2 % об.), малой металлоемкостью, простотой конструкции и надежностью в эксплуатации. Разработана методика расчета реакторов высокотемпературного жидкофазного хлорирования этилена с эжекционными смесителями.

3. Предложенный высокоселективный реактор с комбинированным способом отвода теплоты позволяет ликвидировать сложную стадию отмывки продукта от катализатора и снизить расход сточных вод, а также затраты на их очистку.

4. Разработан способ интенсификации отвода теплоты из реактора, а также подход к оптимизации тепломассообменных и гидродинамических процессов, которые могут быть использованы при проектировании новых высокоселективных реакторов хлорирования этилена и при технологической реконструкции действующих газожидкостных реакторов с большим тепловым эффектом с целью увеличения селективности процесса и снижения капитальных затрат. Данный подход применим также к оптимизации реакторов синтеза аммиачной селитры и алкилирования бензола.

5. Предложенные способы управления пульсационной циркуляцией при адиабатном кипении жидкости, корректный выбор уровня расположения распределителя этилена и новые эффективные устройства для стабилизации потока в газлифтном реакторе с внутренней циркуляционной трубой позволяют исключить пульсации и произвести четкое разделение зон реакции и кипения. Суммарный ожидаемый экономический эффект от внедрения разработок на ОАО «Саянскхимпласт» составил 40,26 млн. руб. в год.

Практическая ценность работы оценена Администрацией Иркутской области. Соискатель является лауреатом премии по науке и технике Губернатора Иркутской области за 2000 год «За комплекс НИР и ОКР по усовершенствованию процесса получения дихлорэтана».

Материалы диссертационной работы систематически используются в учебном процессе Ангарской государственной технической академии при преподавании дисциплин «Процессы и аппараты химической технологии», «Теплопередача» и «Гидравлика».

#### **Апробация работы.**

Результаты работы доложены на международной научно-практической конференции «Технологические и экологические аспекты комплексной переработки минерального сырья», г. Иркутск (1998 г.); на ежегодных конференциях «Современные технологии и научно-технический прогресс», Ангарск (1999-2008 г.); рассмотрены на заседании Научно-технического совета ОАО «ИркутскНИИхиммаш», (Иркутск, 2000 г.); на 6-ом международном симпозиуме молодых ученых, г. Москва (2002 г.); на 16-ой международной научной конференции «Математические методы в технике и технологиях», г. Ростов-на-Дону (2003 г.); на Всероссийской научно-практической конференции с международным участием «Новые эколого-безопасные технологии для устойчивого развития регионов Сибири», г. Улан-Удэ (2005 г.); на Всероссийской научно-технической конференции «Новые химические технологии: производство и применение», г. Пенза (2006 г.); на Всероссийской научно-практической конференции «Химия и химическая технология», г. Иркутск (2006 г.); а также результаты работы обсуждены на заседании Научно-технического

Совета ОАО «Саянскхимпласт» в 2007 году, где решено предложенные разработки принять к внедрению.

**Публикации.** По теме работы опубликовано 65 научных работ, в том числе 12 статей в изданиях, рекомендованных ВАК, 2 научных монографии, 19 тезисов докладов конференций, 23 статьи в других изданиях, 9 патентов РФ, и, кроме того, 5 заявок находятся на рассмотрении в ФИПС.

**Структура и объем диссертации.** Работа состоит из введения, 6 глав, списка литературы и 9 приложений. Материал диссертации изложен на 383 стр. машинописного текста, содержит 102 рис., 27 табл. Список литературы состоит из 395 наименований.

### Содержание работы

**Во введении** обосновывается актуальность работы, намечаются направления исследований, и определяется цель работы, указывается научная новизна и практическая ценность работы.

**В главе 1** рассмотрены конструктивные особенности газлифтных реакторов, взаимосвязь гидродинамики и кинетики массообмена в газожидкостных процессах, выполнен термодинамический анализ химических процессов, а также основные проблемы, возникающие при эксплуатации реакторов жидкофазного хлорирования этилена.

Существенный вклад в изучение хлорорганических процессов и в разработку промышленных газожидкостных реакторов внесли Аветьян М. Г., Сонин Э. В., Зайдман О. А., Рожков В. И., Трегер Ю. А., Флид М. Р., Самсонов В.В., Шишкин З.А., Кузнецов А.М., Мубаракوف Р. Г. и другие ученые.

Присоединительное хлорирование этилена сопровождается выделением большого количества теплоты (188 кДж/моль). Как показывают термодинамические расчеты, тепловой эффект незначительно зависит от температуры в диапазоне 40-90 °С. В жидкой фазе эта реакция протекает мгновенно по ионно-каталитическому механизму, причем процесс лимитируется переносом этилена из газовой фазы в жидкую. На основе термодинамического анализа оценено влияние на селективность процесса температуры и давления. Увеличение температуры приводит к снижению селективности процесса, поскольку основная реакция протекает в диффузионной области, а побочная реакция заместительного хлорирования – в кинетической. Повышение давления в реакторе увеличивает скорость массопереноса, в результате чего увеличивается скорость основной реакции и селективность процесса.

В зависимости от способа отвода теплоты из реактора различают низкотемпературное и высокотемпературное хлорирование. При низкотемпературном процессе (рис. 1) теплота отводится за счет ох-

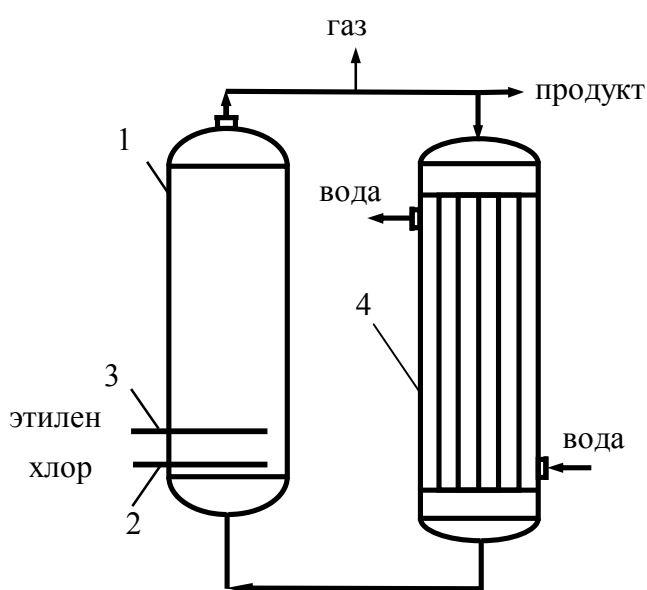


Рис. 1. Барботажный реактор низкотемпературного хлорирования этилена: 1 - колонна; 2, 3 - газораспределители; 4 - теплообменник

лаждения реакционной среды в выносном теплообменнике. Рабочей средой в реакторе является продукт реакции – дихлорэтан в жидком состоянии. Реакция между хлором и этиленом протекает в жидкой фазе при температуре 60 °С. За счет разности плотностей сред возникает циркуляция рабочей среды с восходящим потоком в колонне. Отвод синтезированного продукта осуществляется самотеком через перелив. Отделение продукта от катализатора, хлора и хлористого водорода происходит на сложной многоступенчатой стадии отмывки.

Достоинством низкотемпературного процесса является сравнительно высокая селективность (99,8 %). К его недостаткам относятся большой расход сточных вод на стадии очистки продукта от катализатора, значительный удельный расход катализатора и нерациональное использование теплоты реакции.

В высокотемпературном процессе теплота отводится за счет испарения рабочей среды при кипении. Температура среды равна температуре кипения (83,5-110 °С, в зависимости от давления). Реактор высокотемпературного процесса представляет собой барботажную газлифтную колонну (1), снабженную внутренней циркуляционной трубой (2) (рис. 2). Продукты реакции отводятся в виде паров на ректификацию.

Важным преимуществом высокотемпературного процесса является то, что теплота реакции расходуется на испарение и ректификацию продуктов, сточные воды отсутствуют, расход катализатора минимален. Однако он характеризуется недостаточно высокой селективностью (98,0-98,7 %), что связано с увеличением скорости побочных реакций с ростом температуры. Высокотемпературный процесс может осуществляться также в условиях механического перемешивания (рис. 3), что позволяет ускорить взаимодействие газа и жидкости, и как следст-

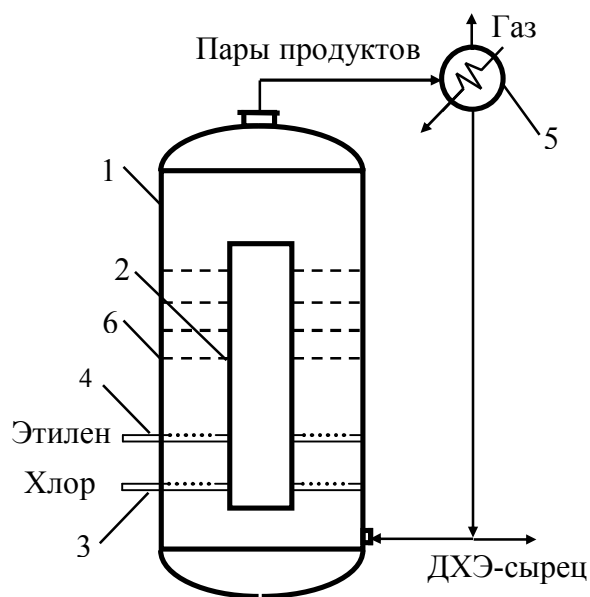


Рис. 2. Высокотемпературный реактор: 1 - колонна; 2 - газлифтная труба; 3, 4 - газораспределители; 5 - конденсатор; 6 - тарелка

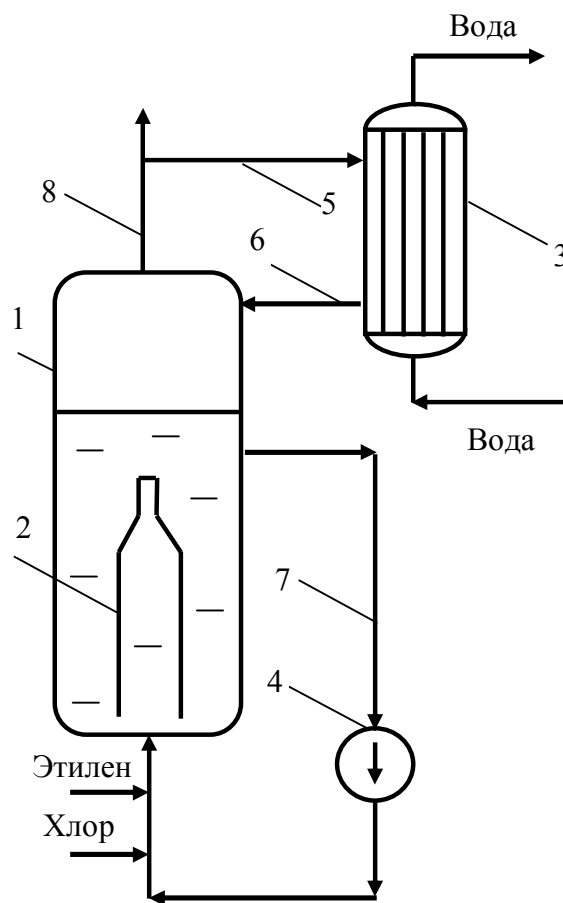


Рис. 3. Реактор с механическим перемешиванием: 1 - реактор; 2 - мешалка; 3 - холодильник; 4 - насос; 5, 8 - трубопровод отвода паров; 6 - трубопровод возврата конденсата; 7 - циркуляционный трубопровод

вие, несколько увеличить селективность процесса.

Анализ опыта эксплуатации промышленных реакторов и результатов исследований показывает, что селективность процесса хлорирования этилена в значительной мере определяется следующими факторами: температурой рабочей среды, концентрацией хлора в жидкости, временем контакта хлора и жидкости, агрегатным состоянием среды, в которой протекает реакция, концентрацией катализатора основной реакции и ингибиторов побочных реакций.

Большой тепловой эффект оказывает сложное многоплановое влияние на гидродинамические явления, кинетику массообмена, и на селективность процесса в приведенных газожидкостных реакторах.

Так, в результате выделения теплоты происходит изменение агрегатного состояния рабочей среды, и, как следствие, значительно увеличивается движущий напор циркуляции, что приводит к дестабилизации потоков и изменению гидродинамических параметров среды в реакторе. При вскипании рабочей среды в зоне реакции снижается скорость массообмена, и хлор частично десорбируется из раствора. Перенос реакции из жидкой фазы в газовую приводит к снижению селективности процесса в связи с уменьшением скорости основной реакции. Поэтому создание новых высокоселективных способов реализации газожидкостных химических процессов и их аппаратного оформления возможно только на основе детального изучения комплекса микро- и макроструктурных гидродинамических, тепло- и массообменных явлений и их влияния на селективность процесса.

**В главе 2** математически обоснованы и экспериментально обнаружены физико-химические и гидродинамические особенности массопередачи, заключающиеся в эффектах регулярной капиллярной и термогравитационной поверхностной конвекции при хемосорбции этилена раствором хлора в дихлорэтаноле и при физической абсорбции хлора дихлорэтаном, а также определены их основные гидродинамические и массообменные параметры.

Процесс хемосорбции этилена раствором хлора лимитируется диффузионным сопротивлением со стороны жидкости. В жидкой фазе реакция хлора с этиленом протекает мгновенно. Фронт реакции имеет вид плоскости (рис. 4). Со временем скорость перемещения фронта реакции вглубь раствора, а также мощность тепловыделения, снижаются, что объясняется увеличением сопротивления пленки жидкости. Поверхность жидкости при этом охлаждается за счет испарения. В пленке жидкости возникает градиент температуры и, как следствие, возможно возникновение поверхностной конвекции. Для определения градиента температуры составлены дифференциальные уравнения тепло- и массообмена в пленке жидкости, которые решались методом конечных разностей.

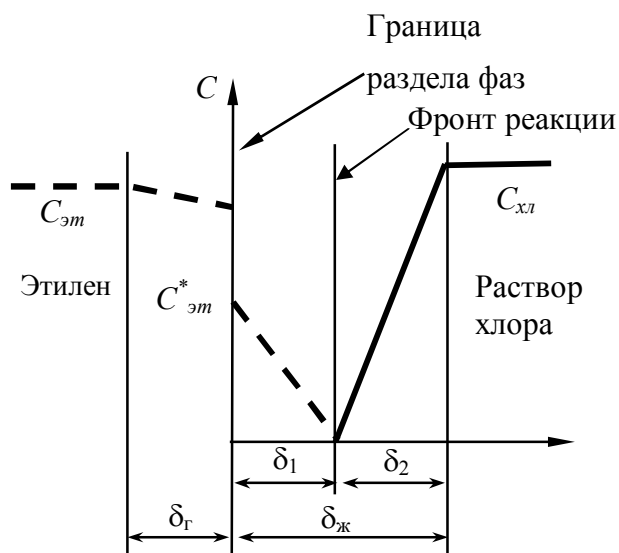


Рис. 4. Модель хемосорбции этилена раствором хлора:  $\delta_{Г,ж}$  - толщина пограничного слоя газа и жидкости;  $\delta_1$  - слой жидкости, где происходит диффузия этилена

Распределение температуры в пленке жидкости описывается уравнением нестационарной теплопроводности в безразмерной форме:

$$\frac{\partial t}{\partial z} = \frac{\partial^2 t}{\partial^2 x}, \quad (1)$$

где  $z = \frac{a \cdot \tau}{H_D^2}$  - безразмерное время;  $x = \frac{X}{H_D}$  - безразмерная координата;  $t = \frac{T - T_0}{T_0}$  - безразмерная температура;  $a$  - коэффициент температуропроводности дихлорэтана,  $\text{м}^2/\text{с}$ ;  $T_0$  - начальная температура пленки жидкости, равная температуре нижней границы пленки,  $^{\circ}\text{C}$ ;  $H_D$  - толщина пленки жидкости,  $\text{м}$ ;  $\tau$  - время,  $\text{с}$ .

Уравнение для температуры поверхности жидкости найдем из теплового баланса:

$$rD_D \frac{\partial c_D}{\partial x} \frac{C_D^*}{l} = \lambda \frac{t_1 - t_{II}}{\Delta x} \cdot \frac{T_0}{l},$$

где  $r$  - теплота парообразования дихлорэтана,  $\text{Дж}/\text{кг}$ ;  $C_D^*$  - равновесная концентрация паров дихлорэтана в газе,  $\text{кг}/\text{м}^3$ ;  $l$  - характерный размер, в нашем случае – толщина пленки жидкости,  $\text{м}$ ;  $t_{II}$  - безразмерная температура поверхности жидкости;  $t_1$  - безразмерная температура во втором от поверхности ряду узлов сетки;  $\lambda$  - коэффициент теплопроводности жидкости,  $\text{Вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{град})$ ;  $D_D$  - коэффициент диффузии паров дихлорэтана,  $\text{м}^2/\text{с}$ ;  $\Delta x$  – шаг по координате  $x$ ,  $\text{м}$ .

В случае диффузионного режима испарения при малых временах контакта справедливо равенство:

$$\frac{\partial c_D}{\partial x} = \frac{1,76}{\pi \sqrt{z_D}},$$

где  $z_D = \frac{D_D \cdot \tau}{H_D^2}$  - безразмерное время при испарении.

Уравнение для ряда узлов сетки, совпадающего с фронтом реакции, получим из теплового баланса, включающего тепловой эффект реакции:

$$Q_P \chi D_{ЭТ} \frac{\partial c_{ЭТ}}{\partial x} \frac{C_{ЭТ}^*}{l} = \lambda \frac{t_{i,k} - t_{i-1,k}}{\Delta x} \cdot \frac{T_0}{l} + \lambda \frac{t_{i,k} - t_{i+1,k}}{\Delta x} \cdot \frac{T_0}{l},$$

где  $Q_P$  - тепловой эффект реакции,  $\text{Дж}/(\text{кг} \text{ этилена})$ ;  $D_{ЭТ}$  - коэффициент диффузии этилена в дихлорэтane,  $\text{м}^2/\text{с}$ ;  $\chi$  - коэффициент ускорения абсорбции при химической реакции;  $C_{ЭТ}^*$  - равновесная концентрация этилена в дихлорэтane,  $\text{кг}/\text{м}^3$ .

Результаты расчетов представлены на рис. 5. Максимум температуры в пленке соответствует положению фронта реакции.

Таким образом, в результате большого теплового эффекта в пленке жидкости возникает градиент температуры, и, как следствие, градиент плотности, который приводит к возникновению конвекции под действием термокапиллярных и термо-

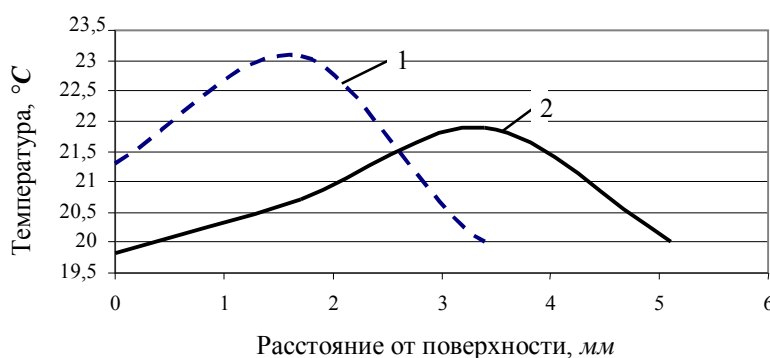


Рис. 5. Распределение температуры в пленке жидкости при времени контакта: 1 - 4,2 с; 2 - 16,6 с

гравитационных сил. Выводы, полученные в результате численного расчета, подтверждены экспериментальными исследованиями.

Эксперименты по исследованию эффектов капиллярной и термогравитационной конвекции проводились при температуре 23 °С и атмосферном давлении (713 мм. рт. ст.) на лабораторной установке (рис. 6). Внутренний диаметр реактора составлял 0,034 м. В стеклянном реакторе взаимодействие этилена с раствором хлора осуществлялось на горизонтальной поверхности контакта. Скорость хемосорбции определяли по скорости уменьшения объема этилена в реакторе.

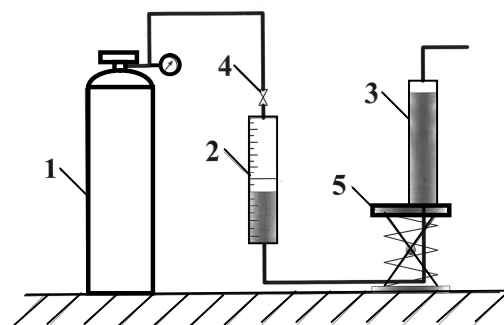


Рис. 6. Лабораторная установка:

1 - баллон с этиленом; 2 - реактор;  
3 - буферная емкость; 4 - вентиль;  
5 - предметный столик

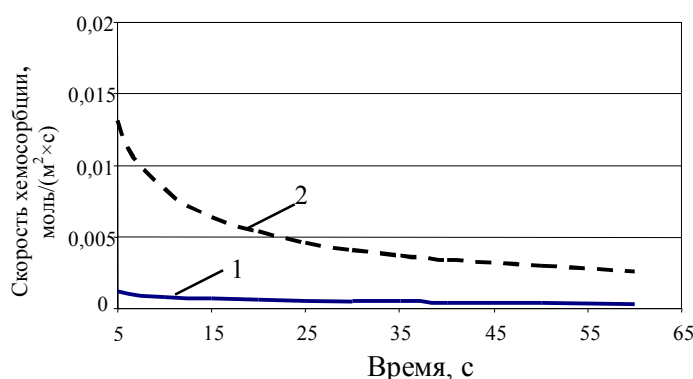


Рис. 7. Зависимость скорости хемосорбции от времени в диффузионном (1) и конвективном (2) режимах

Результаты экспериментов представлены на рис. 7.

Зависимость скорости хемосорбции от времени в диапазоне от 5 секунд до трех минут может быть описана уравнением:

$$M = 0,0372 \times \tau^{-0,6489}, \quad (2)$$

где  $M$  - скорость хемосорбции, моль/(м<sup>2</sup>·с);  $\tau$  - время от начала контакта, с. Коэффициент детерминации для данного уравнения составляет 0,995.

Скорость массопередачи в диффузионном режиме описывается уравнением:

$$M = C^* \cdot \chi \sqrt{\frac{D}{\pi \cdot \tau}}. \quad (3)$$

Из рис. 7 видно, что экспериментально определенная скорость массопередачи значительно превышает скорость диффузии, что свидетельствует о возникновении поверхностной конвекции при хемосорбции вследствие большого теплового эффекта.

Через 80 секунд сформировалась четко различимая граница раздела между верхним, обесцвеченным слоем, и нижним, желто-зеленым. По-видимому, эта граница раздела соответствует фронту реакции между этиленом и хлором.

Толщина слоя, в котором сосредоточен этилен, переносимый молекулярной диффузией, может быть приближенно определена по уравнению:

$$h = 3,46 \chi \cdot \sqrt{D_{\text{эт}} \cdot \tau} \quad (4)$$

На рис. 8 показано сравнение результатов расчета толщины слоя по уравнению (4) с опытными значениями. Видно, что толщина слоя, определенная экспериментально, соответствует толщине слоя, определенной для диффузионного режима переноса. Поэтому можно заключить, что при времени контакта более 80 секунд режим переноса этилена становится диффузионным.

Таким образом, выделение теплоты приводит к возникновению поверхностной конвекции и ускорению массопереноса.

Для сравнения проведены исследования хемосорбции  $\text{CO}_2$  водным раствором щелочи. Установлено, что в начале контакта экспериментальная скорость хемосорбции равна скорости диффузии, но с течением времени начинает ее превышать, т.е. в данной системе поверхностная конвекция возникает в течение определенного промежутка времени. При физической абсорбции диоксида углерода водой поверхностной конвекции не наблюдалось. Выполненные эксперименты позволяют сделать вывод, что при увеличении теплового эффекта возрастает интенсивность поверхностной конвекции.

Проведены также эксперименты по обнаружению эффектов капиллярной и термогравитационной конвекции при хемосорбции этилена на горизонтальной поверхности контакта фаз при повышенном давлении - 2,2 ата. Начальная концентрация хлора в дихлорэтано составляла 0,6452 % масс., начальная температура раствора 23 °С.

Опыты проводились на кювете (рис. 9). Нижняя часть кюветы заполнялась раствором хлора в дихлорэтано. Сверху через патрубок (7) подавался этилен. Через стекло кюветы наблюдали формирование конвективной структуры, схематично изображенной на рис. 10. Через несколько секунд после начала контакта на поверхности раствора образовалось множество одинаковых ячеек правильной формы диаметром приблизительно 1 мм. Ячейки двигались по поверхности жидкости влево и вправо от центра кюветы. Скорость жидкости вблизи поверхности составляла 2 мм/с. Под верхним течением сформировалось течение, направленное от краев кюветы к центру. С течением времени верхняя часть раствора по краям кюветы обесцвечивалась, и приблизительно через 5 минут после начала контакта сформировалась структура, изображенная на рис. 10. Желто-зеленая часть раствора образовала усеченный пик, который представлял собой восходящий поток раствора хлора. Таким образом, в опытах наблюдались микроячейки, которые двигались вблизи поверхности от центра к краям кюветы, и одна макроячейка. По-видимому, микроячейки

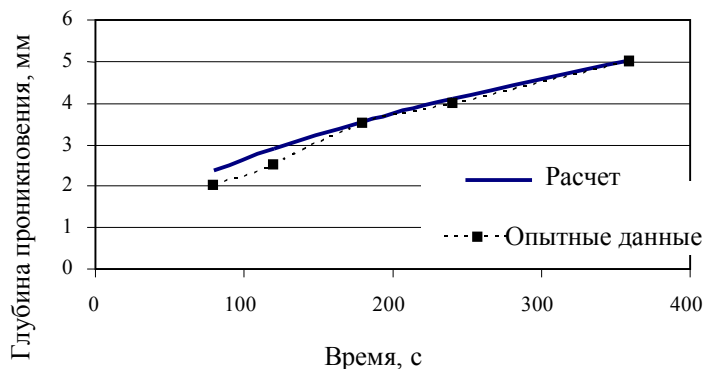


Рис. 8. Зависимость глубины проникновения этилена в слой жидкости от времени контакта

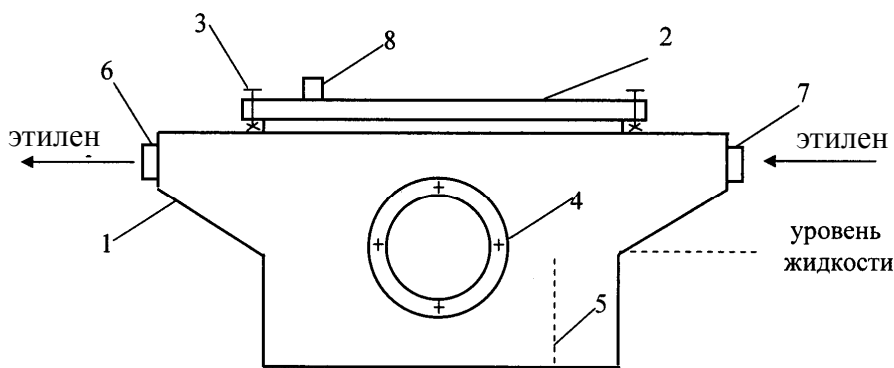


Рис. 9. Кювета: 1 - корпус; 2 - крышка; 3 - болтовое соединение; 4 - окно; 5 - перегородка; 6, 7 - патрубки для газовой фазы; 8 - патрубок для термометра

возникали под действием термокапиллярных сил. Причиной формирования макро-ячейки является термогравитационная конвекция.

Проведены эксперименты по исследованию поверхностных эффектов в горизонтальном стеклянном цилиндрическом аппарате с большей поверхностью контакта фаз ( $0,082 \text{ м}^2$ ). Приблизительно через 9 минут после начала контакта образовалась одна большая ячейка, параметры которой приведены на рис. 11.

Таким образом, возникающие вследствие выделения теплоты эффекты поверхностной конвективной неустойчивости сопутствуют взаимодействию этилена и раствора хлора, определяя гидродинамическую обстановку и оказывая существенное влияние на кинетику процессов массопередачи.

Эксперименты позволили также установить, что при взаимодействии раствора хлора с этиленом даже в отсутствие кипения имеет место десорбция хлора в газовую фазу, интенсивность которой связана с состоянием пограничного слоя раствора хлора. Из этого следует, что модель (рис. 4), в соответствии с которой концентрация хлора на поверхности равна нулю, применима только в диффузионном режиме. В реальных условиях на поверхности жидкости возникают конвективные потоки, которые обеспечивают доступ хлора к границе контакта.

Как показывает анализ, в результате большого теплового эффекта температура пограничного слоя при хемосорбции этилена раствором хлора может достичь температуры кипения, в этом случае произойдет разрушение пограничного слоя. На основе аналогии процессов тепло- и массоотдачи получено уравнение для определения критической концентрации хлора, при которой температура пограничного слоя достигает температуры кипения и происходит интенсивная десорбция хлора:

$$C_{KP} = \frac{c_P \cdot \rho \cdot (T_{кип} - T_L)}{Q_P} \sqrt{\frac{a}{D}}, \quad (5)$$

где  $T_L$  - температура в глубине жидкости;  $\rho$  - плотность жидкости. Расчет, выполненный по уравнению (5) для промышленного барботажного реактора, показывает, что фактическая концентрации хлора в жидкости в начале зоны реакции превышает критическую концентрацию. Это является, по нашему мнению, одной из причин снижения селективности процесса.

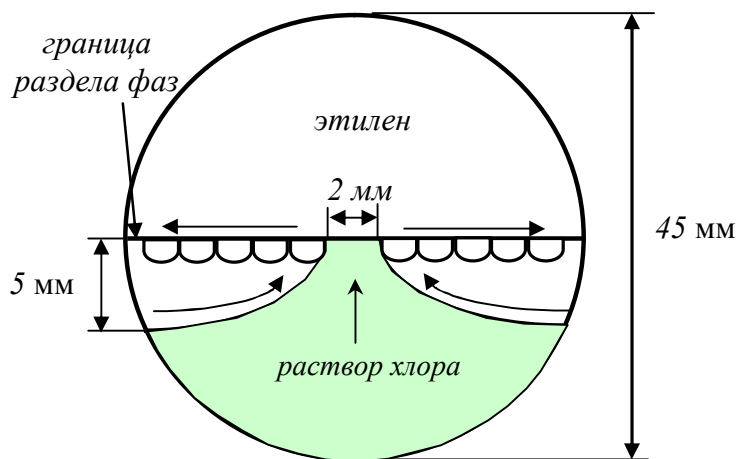


Рис. 10. Структура конвективной ячейки

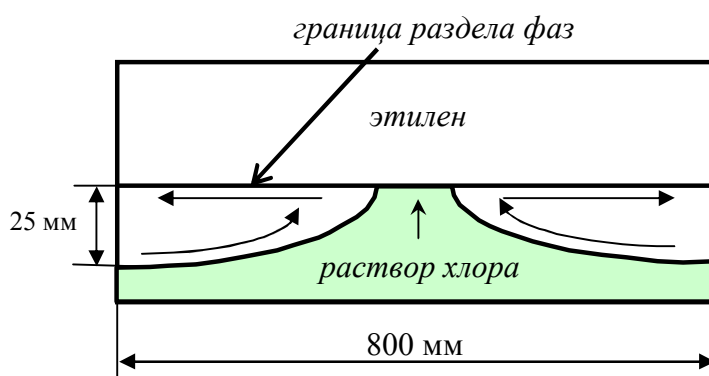


Рис. 11. Структура конвективной ячейки  
в стеклянной трубе

Исследовано также влияние теплового эффекта на состояние границы раздела фаз при физической абсорбции хлора дихлорэтаном. Эксперименты проводились в кювете (рис. 9). В первые секунды контакта поверхность жидкости пришла в движение, которое носило пульсационный характер. За первые 6 с глубина проникновения хлора достигла 2 мм. По мере растворения хлора раствор приобретал желто-зеленый цвет, что облегчало наблюдение. Обнаруженная конвекция на поверхности 1,2-дихлорэтана обусловлена большим тепловым эффектом, а также разностью коэффициентов поверхностного натяжения хлора и 1,2-дихлорэтана. Таким образом, процесс физической абсорбции, как и хемосорбция, при определенных условиях сопровождается эффектами поверхностной конвекции.

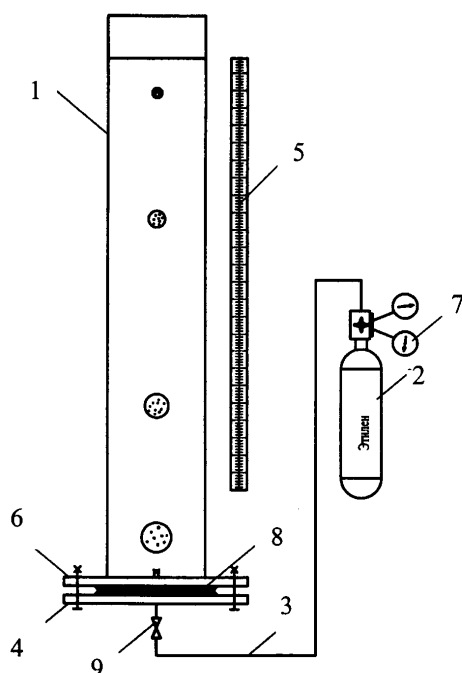


Рис. 12. Экспериментальная установка: 1 - стеклянная труба; 2 - баллон с этиленом; 3 - соединительная трубка; 4 - нижняя крышка; 5 - линейка; 6 - верхняя крышка; 7 - манометр; 8 - прокладка; 9 - игольчатый вентиль

Представлены также результаты исследований массоотдачи от одиночных пузырьков хлора и этилена при абсорбции и хемосорбции. Исследование массоотдачи от одиночных пузырьков проводилось на установке (рис. 12). Во время эксперимента осуществлялась съёмка видеокамерой. Фиксировались начальный и конечный диаметры пузырька и время всплытия. Коэффициент массоотдачи в жидкой фазе определяли по изменению объёма пузырька этилена в течение времени  $\tau$ :

$$\beta = \frac{3 \cdot (V_1^{1/3} - V_2^{1/3})}{A \cdot \tau}; \quad A = \frac{3,3 \cdot \pi^{1/2} C_{\text{эт}}^*}{\rho} \quad (6)$$

где  $V_1$  и  $V_2$  - начальный и конечный объём пузырька этилена,  $\text{м}^3$ ;  $\tau$  - время всплытия пузырька, с;  $C_{\text{эт}}^*$  - равновесная концентрация этилена ( $\text{кг}/\text{м}^3$ ) при физической абсорбции при  $20^\circ\text{C}$  и давлении 1 ата;  $\rho$  - плотность этилена,  $\text{кг}/\text{м}^3$ . Для физической абсорбции этилена экспериментально определённый коэффициент массоотдачи в жидкой фазе составил  $\beta = 0,0006$  м/с. Эти результаты хорошо согласуются с моделью кратковременного контакта фаз (моделью Хигби), в соответствии с которой при всплытии одиночного пузырька коэффициент массоотдачи в жидкости может быть рассчитан по уравнению:

$$\beta = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{D \cdot w}{l}}, \quad (7)$$

где  $D$  - коэффициент молекулярной диффузии,  $\text{м}^2/\text{с}$ ;  $l$  - характерный размер (диаметр пузырька), м. Для пузырька этилена уравнение (7) дает  $\beta = 0,00054$  м/с, что хорошо согласуется с экспериментальными данными.

При физической абсорбции этилена объём пузыря уменьшается быстрее, чем в условиях химической реакции. Это можно объяснить тем, что при химической реакции происходит выделение большого количества теплоты и, как следствие, увеличение температуры поверхности. В результате снижается растворимость этилена

и возникает поток паров 1,2-дихлорэтана, направленный от поверхности в пузырёк газа.

На установке (рис. 12) исследовали также растворение одиночных пузырьков хлора в чистом 1,2-дихлорэтана. Как видно из рис. 13, пузырёк хлора более деформирован, чем пузырёк этилена. Это можно объяснить низким значением коэффици-

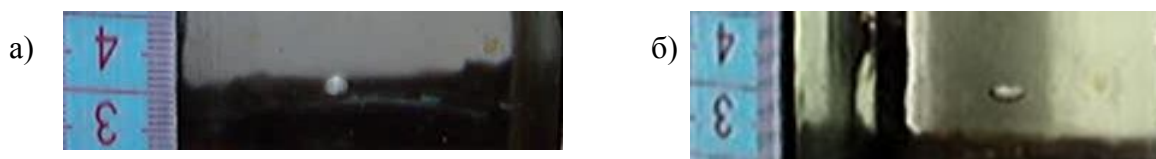


Рис. 13: а) пузырёк этилена; б) пузырёк хлора

ента поверхностного натяжения хлора. Кроме того, поверхностное натяжение снижается также вследствие разогревания при выделении теплоты растворения. Таким образом, тепловой эффект влияет на форму пузырька, и, следовательно, на гидродинамику и массообмен в жидкости.

**Глава 3** посвящена разработке комплексных математических моделей зоны реакции в газожидкостных реакторах, учитывающих влияние теплопередачи и гидродинамических процессов на массообмен, и способу интенсификации теплопередачи в низкотемпературном реакторе.

В первой (приближенной) модели принимается, что концентрация хлора в поперечном сечении реактора постоянна, перемешивание в продольном сечении отсутствует, и перенос хлора из нижних слоев в верхние осуществляется только потоком дихлорэтана.

Данная модель описывается дифференциальным уравнением:

$$dl = B \frac{dC_{ХЛ}}{C_{ХЛ}^{5/3}}, \quad (8)$$

где  $B = \frac{0,47 \cdot w_{Г} \cdot P \cdot d}{\beta \cdot R \cdot T} \cdot \left( \frac{L}{G_{ЭГ}} \right)^{1/3}$ ;  $w_{Г}$  - скорость газа в колонне, м/с;  $P$  - среднее давление в зоне реакции, Па;  $T$  - средняя температура в зоне реакции, К;  $d$  - средний диаметр пузырей, м;  $\beta$  - коэффициент массоотдачи, м/с;  $L$  - расход циркулирующего дихлорэтана, м<sup>3</sup>/ч;  $G_{ЭГ}$  - расход этилена, м<sup>3</sup>/ч.

После интегрирования получаем уравнение:

$$l = 1,5 \cdot B \cdot \left( \frac{1}{C_{ХЛ}^{0,667}} - \frac{1}{C_{Н}^{0,667}} \right), \quad (9)$$

где  $C_{ХЛ}$  - концентрация хлора в жидкости в заданном сечении зоны реакции, кмоль/м<sup>3</sup>;  $C_{Н}$  - начальная концентрация хлора в жидкости, кмоль/м<sup>3</sup>;  $l$  - расстояние от начала зоны реакции до заданного сечения, м.

По уравнению (9), задавшись концентрацией в конце зоны реакции, можно определить протяженность зоны реакции  $l$ . Выражение (9) применимо при концентрациях хлора в жидкости, значительно превышающих равновесную концентрацию этилена:  $C_{ХЛ} \gg C_{ЭГ}^*$ .

После преобразования (9), получим равенство, позволяющее рассчитать концентрацию хлора  $C$  в любом поперечном сечении зоны реакции:

$$C = \left( 0,667 \cdot \frac{l}{B} + \frac{1}{C_H^{0,667}} \right)^{-1,5}. \quad (10)$$

Расчеты по уравнениям (9, 10) выполнялись для режима, близкого к условиям работы промышленного реактора ОАО «СаянскХИМПЛАСТ»: объемный расход хлора при нормальных условиях  $G=3000 \text{ м}^3/\text{ч}$ ,  $C_H=0,205 \text{ кмоль/м}^3$ ,  $T=363 \text{ К}$ ,  $P=200 \text{ кПа}$ , остаточная концентрация хлора на выходе из зоны реакции  $C_K=0,004 \text{ кмоль/м}^3$ ,  $\beta=0,00065 \text{ м/с}$ . В этих условиях протяженность зоны реакции оказалась равной 4,5 м. Распределение концентрации по высоте зоны реакции, рассчитанное по уравнению (10), представлено на рис. 14. Результаты измерений на промышленном реакторе показали, что протяженность составляет около 4 м. Таким образом, модель находится в хорошем согласии с экспериментами и может использоваться при разработке и исследовании барботажных газлифтных реакторов жидкофазного хлорирования этилена.

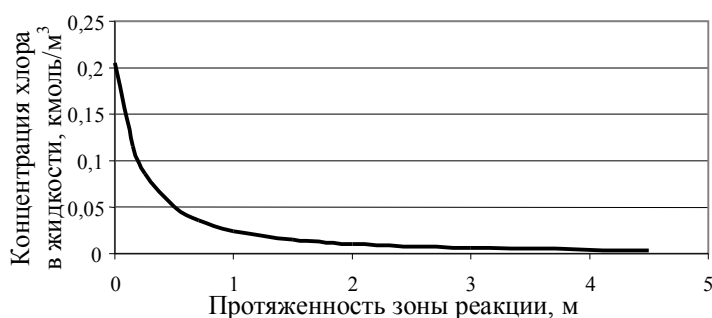


Рис. 14. Распределение концентрации хлора по высоте зоны реакции

С целью определения влияния давления сверху аппарата на протяженность зоны реакции разработана модель, в соответствии с которой весь барботажный слой разбивается на  $N$  ступеней, имеющих вид плоских слоёв. Допускается, что в каждом слое происходит идеальное перемешивание, и остаются неизменными концентрация хлора, средний размер пузырей этилена,

коэффициент массоотдачи в жидкой фазе и скорости движения фаз. От слоя к слою эти параметры изменяются. Выбирается толщина слоя  $\Delta x$ . Расчет выполняется последовательно от слоя к слою, начиная с нижнего, до тех пор, пока концентрация хлора в жидкости не будет равна заданной конечной концентрации.

Давление в слое  $i$ , Па:

$$P_i = P_{i-1} - \rho_i \cdot g \cdot \Delta x \cdot (1 - \varphi_{i-1}), \quad (11)$$

где  $P_{i-1}$  - давление в предыдущем слое, Па;  $\rho_i$  - плотность жидкости в данном слое,  $\text{кг/м}^3$ ;  $\varphi_i$  - объемное газосодержание в слое, об. доли;  $g$  - ускорение свободного падения,  $\text{м/с}^2$ .

Температура в данном слое аппарата:

$$T_i = T_{i-1} + \frac{Q_p (C_{i-1} - C_i)}{C_p \cdot \rho_i}, \quad (12)$$

где  $Q_p$  - тепловой эффект реакции,  $\text{кДж/моль}$ ;  $C_p$  - массовая теплоемкость 1,2-дихлорэтана,  $\text{кДж/(кг} \cdot \text{град)}$ ;  $C_H$  - концентрация хлора в растворе в начале зоны реакции,  $\text{моль/м}^3$ ;  $T_i$  - температура в слое  $i$ , К;  $C_i$  - концентрация хлора в слое,  $\text{моль/м}^3$ .

Объемный расход этилена в слое при рабочих условиях,  $\text{м}^3/\text{с}$ :

$$V_i = \frac{T_i \cdot P_0 \cdot V_{0,i}}{T_0 \cdot P_i}, \quad (13)$$

где  $P_0=100 \text{ кПа}$ ;  $T_0=273 \text{ К}$ .

Поскольку в результате теплового эффекта происходит испарение дихлорэтана в этилен, необходимо учитывать поток паров дихлорэтана в зоне реакции.

Объемный расход паров дихлорэтана при рабочих условиях:

$$V_{ПАР,i} = \frac{R_{\mu} \cdot m_{ПАР,i} \cdot (T_i + 273)}{P_{ПАР,i}}, \quad (14)$$

где  $R_{\mu}$  - индивидуальная газовая постоянная, Дж/(кг·К);  $m_{ПАР,i}$  - массовый расход пара, кг/с;  $P_{ПАР,i}$  - парциальное давление пара, Па.

Газосодержание в пределах слоя:

$$\varphi_i = \frac{\rho_i}{\rho_i - \rho_{G,i}} \left( 1 - S \cdot w_L \cdot \left( Sw_L + \frac{m_{G,i} \cdot w_{CM}}{(w_{CM} + u_i) \cdot \rho_{G,i}} \right)^{-1} \right), \quad (15)$$

где  $S$  - площадь поперечного сечения зоны реакции, м<sup>2</sup>;  $w_{CM}$  - скорость газожидкостной смеси, м/с;  $m_{G,i}$  - массовый расход газожидкостной смеси, кг/с.

Поверхность контакта фаз в слое толщиной  $\Delta x$ :

$$F_i = \frac{6V_{G,i}}{d_{П,i}} \cdot \frac{\Delta x}{w_{П,i}}, \quad (16)$$

где  $w_{П,i}$  - скорость всплытия пузыря в данном слое, м/с;  $V_{G,i}$  - объемный расход газопаровой смеси, м<sup>3</sup>/с.

При хемосорбции этилена раствором хлора движущая сила выражается как:

$$\Delta'_i = C_{ЭГ,i}^* + \frac{D_{ХЛ}}{D_{ЭГ}} \cdot C_i, \quad (17)$$

где  $C_{ЭГ,i}^*$  - равновесная концентрация этилена при физической абсорбции, моль/м<sup>3</sup>;  $D_{ХЛ}$  - коэффициент диффузии хлора в жидкости, м<sup>2</sup>/с.

Изменение концентрации хлора в слое можно найти из основного уравнения массопередачи:

$$\Delta C_i = \frac{\beta_i \cdot \Delta'_i \cdot F_i}{L \cdot \Delta \tau_i}, \quad (18)$$

где  $\Delta C_i$  - изменение концентрации хлора (моль/м<sup>3</sup>) в слое высотой  $\Delta x$ .

Высота зоны реакции:

$$h_P = \sum \Delta x_i$$

Расчеты по данной модели выполнены при давлении в верхней части реактора 1 ата и 0,5 ата. Начальная температура жидкости при этом составляла  $T_H=83$  °С и  $T_H=60$  °С.

Расчет для давления 1 ата показал, что протяженность зоны реакции составляет 3,75 м, что хорошо согласуется с экспериментом. При давлении 0,5 ата интенсивность массопередачи несколько выше: протяженность зоны реакции составляет 3,45 м. Объясняется это двумя факторами: во-первых, при снижении температуры растворимость этилена возрастает, и, во-вторых, при пониженном давлении возрастает объем газопаровой фазы, что приводит к увеличению поверхности контакта фаз.

Разработанные комплексные модели позволяют оценить влияние на параметры зоны реакции температуры и давления в реакторе, расхода циркулирующего дихлорэтана, степени диспергирования газа, и могут быть использованы при разработке подходов к совершенствованию газожидкостных реакторов.

Предложен и реализован в новой высокоселективной конструкции принцип совмещения реакционной зоны и теплообменного узла с целью интенсификации процесса теплопередачи при низкотемпературном жидкофазном хлорировании этилена.

В низкотемпературном реакторе ОАО «Саянскхимпласт» (рис. 1) с нагрузкой по хлору  $2400 \text{ м}^3/\text{ч}$  теплообменник (4) имеет значительную поверхность теплообмена –  $765 \text{ м}^2$ , что обусловлено большим тепловым эффектом реакции. В связи с этим возникает необходимость интенсификации процесса отвода теплоты реакции. В теплообменнике скорость теплопередачи лимитируется теплоотдачей со стороны жидкого 1,2-дихлорэтана. По расчетам коэффициент теплоотдачи со стороны 1,2-дихлорэтана составляет  $490 \text{ Вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{К})$ , а со стороны воды  $2350 \text{ Вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{К})$ .

Нами предлагается принцип совмещения реакционного и теплообменного узлов, который может быть реализован в конструкции реактора, изображенного на рис. 15. В новом реакторе реакция между раствором хлора и пузырями этилена проводится в теплообменных трубках (5), охлаждаемых водой. В трубки снизу поступает раствор хлора и пузыри этилена. По центральной циркуляционной трубе (2) жидкость возвращается в нижнюю часть реактора.

При подаче в трубки газовых пузырей скорость теплоотдачи резко возрастает в сравнении с теплоотдачей от гомогенной жидкости. Это объясняется следующими факторами: снижением толщины пристеночного пограничного слоя, увеличением скорости, расширением газожидкостного потока по мере подъема и т. д.

Коэффициент теплоотдачи в вертикальных трубках с пузырьковым режимом рассчитывался по уравнению:

$$Nu = 0,059 Re_{CM}^{0,9} Pr^{0,43} \left( \frac{Pr}{Pr_{CT}} \right)^{0,25} \quad (19)$$

где  $Re_{CM} = Re_{Г} + Re_{Ж}$  - критерий Рейнольдса газожидкостной смеси;  $Pr$  - критерий Прандтля для жидкости.

По расчетам коэффициент теплоотдачи от газожидкостного потока к стенкам трубок в реакторе (рис. 15) при том же расходе жидкости составил  $4151 \text{ Вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{К})$ , что в 8,5 раза больше коэффициента теплоотдачи в теплообменнике (4) (рис. 1). В результате реконструкции основное сопротивление теплопередаче перемещается в межтрубное пространство. Общий коэффициент теплопередачи возрос в 3,6 раза, а требуемая поверхность теплопередачи соответственно снизилась до  $219 \text{ м}^2$ , т.е. новый реактор требует меньших капитальных затрат на изготовление. Этот же принцип может быть реализован в реакторе другой конструкции, когда жидкость возвращается в низ реактора не по одной трубе, а по нескольким одинаковым трубкам, равномерно распределенным по сечению реактора.

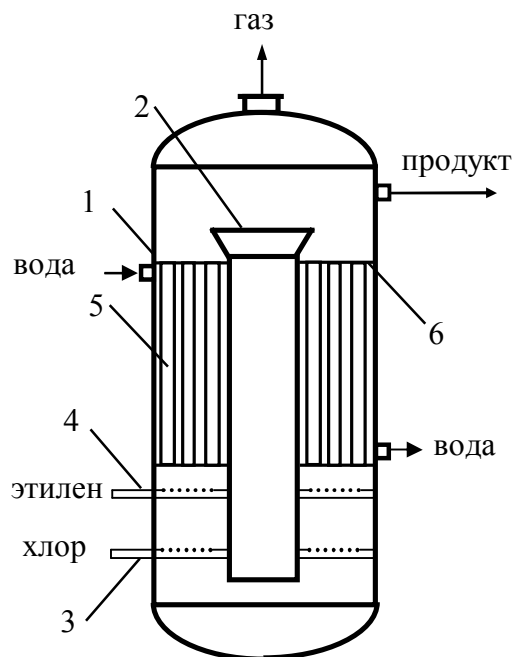


Рис. 15. Реактор с совмещением зоны реакции и теплообменного узла: 1 - колонна; 2 - циркуляционная труба; 3, 4 - газораспределители; 5 - теплообменные трубки; 6 - трубная решетка

В новом реакторе (рис. 15) реализуется изотермический режим, при котором температура газожидкостной смеси по высоте трубок остается постоянной, так как вся теплота реакции отводится через стенки трубок. Температура в реакторе может поддерживаться одинаковой по всему объему реактора на уровне 50 °С, в то время как в старом реакторе (рис. 1) температура низа реактора составляла 55 °С, а верха реактора 65 °С. Это приведет к увеличению селективности процесса, поскольку при снижении температуры скорость побочных реакций заместительного хлорирования снижается. Кроме того, проведение реакционного процесса в трубках позволило обеспечить более равномерное распределение реагентов по сечению.

Существенным недостатком низкотемпературного реактора (рис. 1) является необходимость отмывки продукта от катализатора. На основе принципа комбинированного отвода тепла нами разработан новый высокоселективный способ жидкофазного хлорирования этилена, полностью исключаяющий дорогостоящую стадию отмывки. При комбинированном способе часть теплоты отводится за счет испарения продукта реакции при кипении, а другая часть - за счет охлаждения реакционной среды в выносном теплообменнике.

В промышленном низкотемпературном реакторе (рис. 1) температура дихлорэтана на выходе из колонны составляет ~ 65 °С. За счёт уменьшения количества теплоты, отводимой в холодильнике, можно поддерживать температуру верхних слоёв равной температуре кипения и обеспечить частичный отвод продукта в виде пара. Количество теплоты, отводимое за счёт кипения, должно быть достаточным для испарения синтезированного в реакторе продукта, что составляет ~ 1/6 часть от теплоты, выделяющейся в реакторе. В этом случае синтезированный дихлорэтан будет отводиться в виде пара и ликвидируется стадия отмывки продукта от катализатора. Остальные 5/6 от теплоты реакции отводятся в теплообменнике. Данный способ получения 1,2-дихлорэтана может быть осуществлен в барботажном реакторе (рис. 16) с наличием сепарационного пространства, предназначенного для отделения пара от капель жидкости.

Температура кипения 1,2-дихлорэтана в верхнем слое  $T_c$  зависит от давления в реакторе. В некотором сечении реактора *в-в* температура становится равной температуре кипения среды при давлении в данном сечении. Зона между сечениями *в-в* и *с-с* является зоной кипения. Температуру в сечении *в-в* можно выразить как:

$$T_v = T_c + x \cdot \Delta T,$$

где  $T_v$  – температура в сечении *в-в*, °С;  $x$  – доля теплоты, отводимая за счет испарения;  $\Delta T$  – изменение температуры жидкости в зоне реакции, °С.

Из зоны кипения не испарившийся 1,2-дихлорэтан, имеющий температуру кипения, поступает в выносной теплообменник, где отводится оставшаяся часть теплоты.

Выполнен расчёт распределения температур по высоте реактора для условий, близких к промышленным. При заданном расходе хлора 2300 м<sup>3</sup>/ч (при нормальных условиях) и расходе циркулирующего 1,2-дихлорэтана 500 м<sup>3</sup>/ч, перепад температуры в зоне реакции между сечениями *а-а* и *в-в* (рис. 16) составил  $\Delta T=26$  °С. При давлении  $P=1$  ата температура кипения в сечении *с-с* равна 83,5 °С, температура в сечении *в-в* составила 87,8 °С, в сечении *а-а* – 61,8 °С. Средняя температура в реакторе составила 71 °С. При данной температуре содержание 1,2-дихлорэтана в про-

дуктах реакции 99,8 %.

Более высокую селективность можно получить, создав в верхней части реактора пониженное давление за счет конденсации выходящих из реактора паров в выносном конденсаторе (рис. 16). Для удаления неконденсирующихся газов устанавливается вакуум-насос.

Снижение абсолютного давления в реакторе с 1 ата до 0,4-0,5 ата позволяет понизить температуру кипения рабочей среды ниже 60 °С, вследствие чего уменьшается скорость побочных реакций заместительного хлорирования, и, следовательно, выход побочных продуктов. Такое изменение температуры, по нашим оценкам, приведет к увеличению содержания 1,2-дихлорэтана в продуктах реакции до 99,9 %.

Таким образом, реализация принципа комбинированного отвода теплоты в вакуумном реакторе позволит ликвидировать дорогостоящую многоступенчатую стадию отмывки и увеличить селективность процесса жидкофазного хлорирования этилена.

**В главе 4** предложен подход к оптимизации тепломассообменных, микро- и макроструктурных гидродинамических процессов в газлифтных реакторах высокотемпературного жидкофазного хлорирования этилена по минимизации капитальных затрат и максимизации селективности процесса.

При разработке барботажных газлифтных реакторов большое значение имеет выбор приведенной скорости газа, т.к. от ее значения зависит объем реактора и затраты на его изготовление. Определена оптимальная приведенная скорость газа для барботажных газлифтных реакторов жидкофазного хлорирования этилена. Модель расчета оптимальной скорости включает в себя модель зоны реакции (11)-(18), уравнения для расчета высоты зоны кипения и зависимости циркуляционного контура.

В зоне реакции восходящий поток жидкости разогревается за счет теплоты реакции. Как правило, в зоне реакции поток не вскипает из-за давления, создаваемого столбом жидкости. По мере подъема потока давление снижается и вскипание происходит в сечении, где давление равно давлению насыщенных паров дихлорэтана.

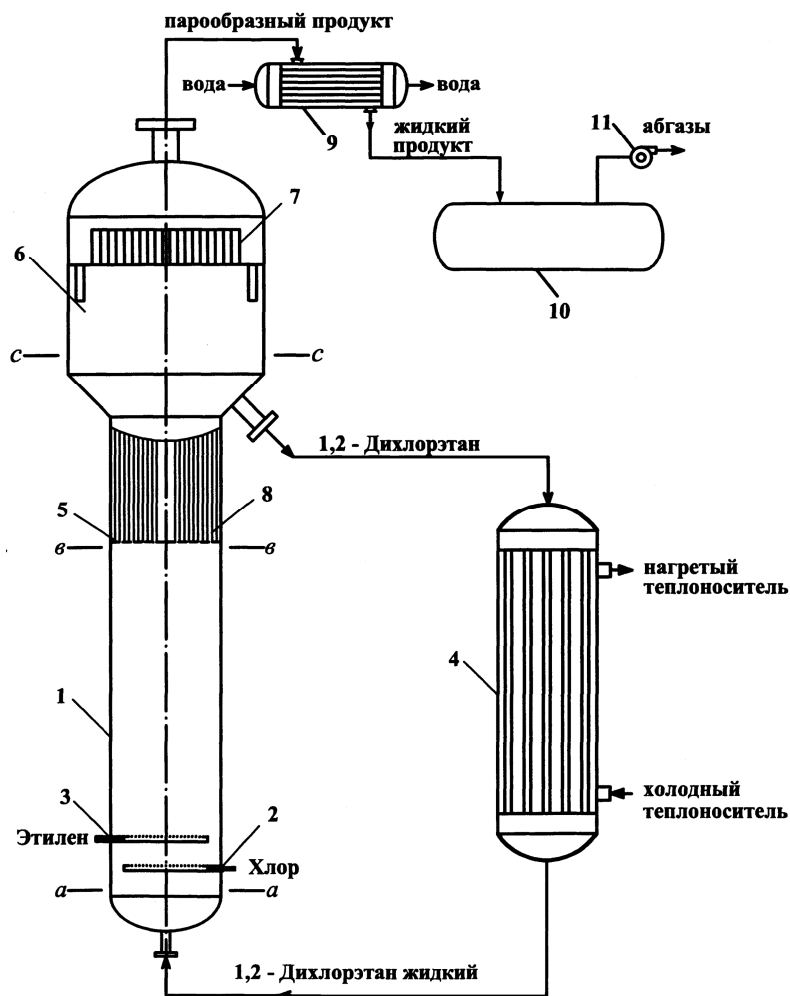


Рис. 16. Реактор с комбинированным отводом тепла: 1 - колонна; 2, 3 - газораспределители; 4 - холодильник; 5 - опорная тарелка; 6 - сепаратор; 7 - брызгоотбойник; 8 - концентрические кольца; 9 - конденсатор; 10 - емкость; 11 - вакуум-насос; (а-в) - зона реакции; (в-с) - зона кипения

В зоне кипения происходит адиабатное самовскипание восходящего потока перегретого дихлорэтана за счет снижения давления. Высота зоны кипения может быть рассчитана по приближенным уравнениям:

$$h = \frac{0,1 \cdot \Delta p' \cdot r \cdot D}{\Delta t \cdot S \cdot w \cdot \rho^2 \cdot c} \left( 1 + \frac{w_{\text{ПАР}} - u}{2w} \right); \quad (20)$$

$$h = \frac{a}{\rho_{\text{Ж}} \cdot S \cdot w} \left\langle s \cdot w \cdot D + \frac{1}{\rho_{\text{П}}} \left\{ \frac{D^2}{2} - 2u(s\rho_{\text{П}})^2 \left[ \frac{b^2}{2u} + b - \frac{b}{2u} \cdot \sqrt{b^2 + wu} - \frac{w}{2} \ln(b + \sqrt{b^2 + wu}) - \right. \right. \right. \\ \left. \left. \left. - \frac{c^2}{2u} - c + \frac{c}{2u} \sqrt{c^2 + wu} + \frac{w}{2} \ln(c + \sqrt{c^2 + wu}) \right] \right\} \right\rangle; \quad (21)$$

$$a = \frac{\Delta p'}{D}; \quad b = \frac{w - u + \frac{D}{s\rho_{\text{П}}}}{2}; \quad c = \frac{w - u}{2},$$

где  $w$  - приведенная скорость жидкости в начале зоны кипения, м/с;  $u$  - относительная скорость пара и жидкости, м/с;  $\Delta p'$  - перепад давления в зоне кипения, Па;  $D$  - массовый расход пара, кг/с;  $\Delta t$  - перепад температуры в зоне кипения, °С.

При давлении в верхней части реактора 1 ата перепад давления в зоне кипения составит:

$$\Delta p' = 2990 \cdot \Delta t.$$

Суммарный движущий напор циркуляции в реакторе:

$$\Delta p = \Delta p_k + \Delta p_p = \rho_{\text{Д}} g h_k \varphi_k + \rho_{\text{Д}} g h_p \cdot \varphi_p, \quad (22)$$

где  $\Delta p_k$ ,  $\Delta p_p$  - движущий напор соответственно в зоне кипения и в зоне реакции, Па;  $\varphi_k$ ,  $\varphi_p$  - среднее объемное газосодержание соответственно в зоне кипения и зоне реакции, об. доли.

Среднее объемное газосодержание в зоне кипения:

$$\varphi_k = 1 - \frac{\Delta p'}{\rho_{\text{Д}} g h_k}. \quad (23)$$

Потери давления в циркуляционном контуре рассчитывали как сумму потерь давления в зоне кипения, в зоне реакции и в циркуляционной трубе:

$$\Delta p = \Delta p_k^* + \Delta p_p^* + \Delta p_T^*. \quad (24)$$

Расчет выполнялся методом последовательных приближений до совпадения движущей силы циркуляции и потерь давления в контуре. В результате определялись высота зоны реакции и высота зоны кипения, с использованием которых рассчитывался рабочий объем реактора. Расчеты выполнены для нагрузки реактора по хлору 2000 м<sup>3</sup>/ч для различных приведенных скоростей газа. Результаты приведены на рис. 17.

Видно, что имеется оптимальный диапазон приведенных скоростей газа, при которых объем реактора минимален. Это объясняется разным характером зависимости площади поперечного сечения реактора и высоты реактора от приведенной скорости. С увеличением приведенной скорости газа площадь поперечного сечения реактора уменьшается, а высота увеличивается.

Основное сопротивление циркуляции сосредоточено в циркуляционной трубе. При увеличении ее диаметра происходит снижение сопротивления контура и увеличение расхода циркуляции. Изменяя диаметр трубы при заданном диаметре реактора и заданной нагрузке по хлору  $G_{ХЛ}$ , можно определить оптимальный диаметр трубы, при котором достигается минимальная суммарная высота зоны реакции и зоны кипения.



Рис. 17. Зависимость объема реактора от приведенной скорости газа



Рис. 18. Определение оптимального диаметра циркуляционной трубы

акцию в заданном реакционном объеме.

Таким образом, предложенный подход к оптимизации тепломассообменных и гидродинамических процессов в газлифтных реакторах высокотемпературного жидкофазного хлорирования этилена позволяет минимизировать капитальные затраты на изготовление реакторов и максимально увеличить селективность процесса за счет обеспечения условий для выноса зоны кипения из зоны реакции в аппарате заданной конструкции.

Установлены также основные причины, механизмы и способы управления пульсационной циркуляцией при адиабатном вскипании жидкости и разработаны новые эффективные устройства для стабилизации потока в газлифтных реакторах с внутренней циркуляционной трубой.

Циркуляция жидкости в барботажном реакторе хлорирования этилена часто происходит в пульсирующем (снарядном) режиме. Об этом свидетельствуют колебания давления, фиксируемые в нижней части реактора. При этом не происходит

Такой расчет выполнен для реактора с нагрузкой по хлору  $2000 \text{ м}^3/\text{ч}$  и диаметром  $3,6 \text{ м}$ . Результаты приведены на рис. 18.

Выбор оптимального диаметра трубы имеет большое значение. При малом диаметре вследствие высокого гидравлического сопротивления расход ди-хлорэтана снижается. При этом возрастет перегрев жидкости в зоне реакции и, как следствие, увеличивается высота зоны кипения. Нижняя граница зоны кипения опускается в зону реакции и селективность процесса снижается, поскольку вскипание жидкости в зоне реакции приводит к снижению селективности. При слишком большом диаметре трубы и большом расходе ди-хлорэтана возрастет протяженность зоны реакции как следствие снижения движущей силы массопередачи. В этом случае хлор не успевает вступить в ре-

равномерного распределения реагентов в аппарате, ухудшаются условия контакта фаз, что негативно сказывается на селективности процесса. Кроме того, в момент пульсаций возможен прорыв не прореагировавшего хлора через реактор. Для ликвидации пульсаций в реакторе устанавливают перфорированные тарелки (рис. 2). Однако они имеют большое гидравлическое сопротивление, что сказывается на циркуляции жидкости.

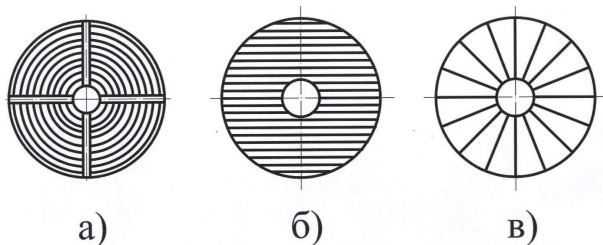


Рис. 19. Разновидности стабилизирующих устройств (вид сверху):

- а) concentric rings; б) хордовые пластины; в) радиальные пластины

Предлагается стабилизировать расход циркуляции в реакторе за счет установки в зоне кипения устройства из concentric rings (рис. 19). Узкие каналы между кольцами не позволяют образовываться крупным глобулам, что ликвидирует снарядный режим циркуляции, а также позволяет исключить образование обратных пристеночных потоков и выравнивает поле скоростей в аппарате. Устройство стабилизации (рис. 19) может состоять не

только из колец, но также из плоских пластин. Расчет зоны кипения с кольцевым устройством осуществляется по модели раздельного течения фаз.

Данное устройство обладает низким гидравлическим сопротивлением, в связи с чем оно более эффективно, чем перфорированные тарелки, используемые в зоне кипения в настоящее время.

Анализ показывает, что в барботажных реакторах хлорирования этилена помимо высокого паросодержания и образования крупных глобул пара имеются другие причины возникновения пульсационного режима кипения, и как следствие, пульсационного режима циркуляции жидкости. Во время пуска при разогреве среды в реакторе (до вскипания) циркуляция среды обеспечивается только движущим напором в зоне реакции, где происходит растворение газов в жидкости. Вскипание жидкости в верхней части реактора приводит к резкому увеличению движущего напора циркуляции. В результате возрастает расход циркулирующей жидкости, что приводит к снижению перепада температуры в зоне реакции и понижению температуры жидкости, выходящей из зоны реакции. Через некоторое время после вскипания в зону кипения из зоны реакции поступит жидкость с меньшей температурой. Вследствие этого снизится первоначальная высота зоны кипения, и уменьшится движущий напор и расход циркуляции. В соответствии с уравнением (25) снижение приведенной скорости жидкости и увеличение перепада давления в зоне кипения приведет к росту высоты зоны кипения. Затем механизм колебаний повторяется.

Расчеты пульсационного режима выполнены для разных нагрузок по хлору, диаметров колонны и циркуляционной трубы. По уравнениям циркуляционного контура (21)-(24) определялся расход циркуляции до вскипания потока, когда движущий напор имеется только в зоне реакции. Далее по уравнению (12) рассчитывался перепад температуры в зоне реакции и по уравнениям (20), (21) высота зоны кипения, которая возникнет при вскипании потока. Затем по уравнениям циркуляционного контура рассчитывался расход циркуляции, возникающий сразу после вскипания потока. В аналогичной последовательности определялись параметры нового режима с кипением. Время, через которое произойдет изменение высоты зоны

кипения, вызванное изменением расхода циркуляции, равно времени, необходимому для прохождения потоком жидкости расстояния от начала зоны реакции до нижней границы зоны кипения.

Для реактора с диаметром  $D = 3$  м, с диаметром циркуляционной трубы  $d_T = 0,95$  м и с нагрузкой по хлору  $G = 3500$  м<sup>3</sup>/ч результаты расчетов приведены на рис. 20. Видно, что

пульсации, возникающие при пуске реактора, носят затухающий характер. Как показывают расчеты, при снижении гидравлического сопротивления контура продолжительность существования колебательного режима снижается.

Пульсации возникают и при изменении режима работы, например, при резком изменении нагрузки реактора по хлору.

В газлифтных реакторах в барботажном слое имеется обратный нисходящий поток вблизи стенок колонны, образующийся из-за неравномерного распределения температуры и газосодержания в реакторе, что, по нашему мнению, также приводит к пульсационному режиму работы реактора. В этом случае механизм колебаний следующий. При вскипании восходящего потока плотность среды резко снижается. Это вызывает поперечные конвек-

тивные потоки, направленные из нисходящего в восходящий поток, как показано на рис. 21. Температура нисходящего потока ниже температуры восходящего, поэтому их смешение приводит к прекращению кипения. Новое вскипание произойдет лишь после того, как жидкость в восходящем потоке вновь нагреется до температуры кипения. Пульсации, вызванные нисходящим потоком, не затухают, поскольку причина их возникновения - нисходящий поток - имеет место в течение всего времени работы реактора.

Подобный колебательный режим наблюдался на лабораторной установке (рис. 22). Стекло-вая колонна, снабженная внутренней циркуляционной трубой, заполнялась водой. Диаметр

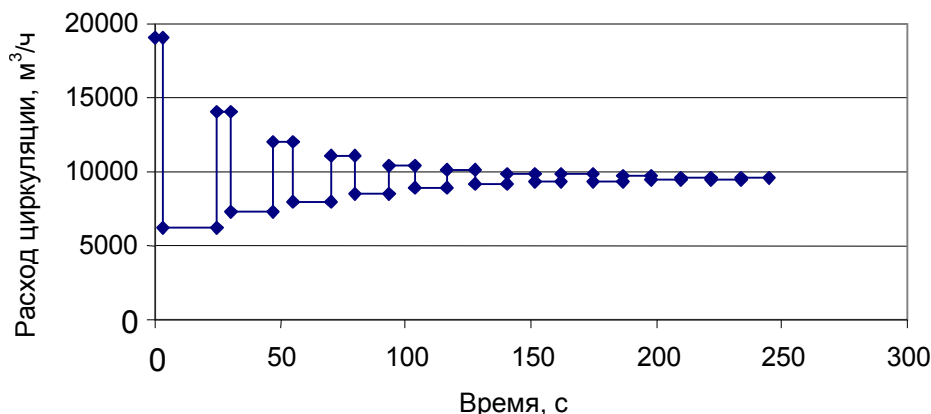


Рис. 20. Пульсации расхода циркуляции

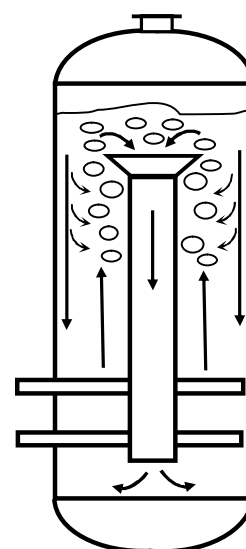


Рис. 21. Схема потоков жидкости в реакторе

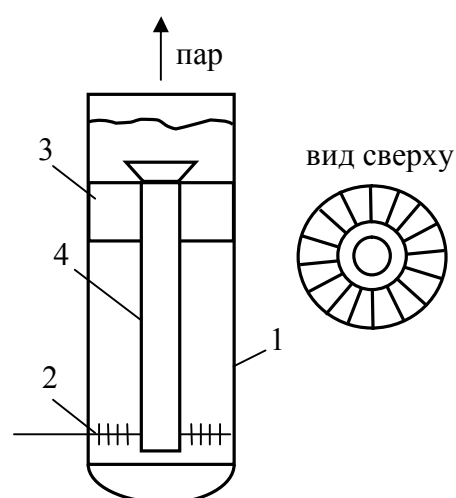


Рис. 22. Лабораторная установка: 1 - колонна; 2 - электронагреватель; 3 - вертикальные пластины; 4 - циркуляционная труба

колонны составлял 0,27 м, высота колонны 1,7 м. Разогрев среды осуществлялся электронагревателем, расположенным в нижней части кольцевого пространства. Удельная тепловая мощность 30 Вт на 1 кг рабочей среды, что равно удельной мощности в промышленном реакторе. В верхней части колонны, в зоне кипения, установлено устройство из вертикальных пластин. После вскипания рабочей среды колонна работала в колебательном режиме.

Среднее паросодержание во время вскипания составляло всего 0,15-0,2 об. доли. Поэтому причиной формирования колебаний в данном случае является не высокое паросодержание, а образование нисходящего потока в кольцевом пространстве.

Для предотвращения пульсационного режима работы можно рекомендовать вынос зоны кипения выше воронки циркуляционной трубы. Стабилизация расхода циркуляции позволит улучшить гидродинамическую обстановку в реакторе.

**В главе 5** на основе исследования влияния азота на процесс жидкофазного хлорирования этилена установлена его терморегулирующая способность и эффективное влияние на селективность процесса и предложен новый высокоселективный способ получения дихлорэтана с испарительным охлаждением реакционной среды, защищенный патентом РФ.

Существенным недостатком высокотемпературных реакторов хлорирования этилена (рис. 2) является недостаточно высокая селективность процесса (около 98,0-98,7 %). При новом предложенном нами способе ведения процесса теплота реакции отводится за счёт испарительного охлаждения рабочей среды в азот, который подаётся в реактор (рис. 23) вместе с реагентами – хлором и этиленом. При этом температура среды в реакторе поддерживается ниже температуры кипения. На выходе из реактора азот будет насыщен парами 1,2-дихлорэтана. После конденсации паров в конденсаторе (5) азот возвращается для повторного использования в линию хлора и этилена компрессором (8).

Высокая селективность нового способа получения 1,2-дихлорэтана (99,9 %) обеспечивается следующими факторами:

1. Температура в реакторе поддерживается ниже температуры кипения, что приводит к снижению скорости побочных реакций.
2. Добавление азота уменьшает концентрацию хлора в газовой и жидкой фазах, вследствие чего скорость побочной реакции заместительного хлорирования снижается значительней, чем скорость основной реакции. Это следует из кинетических

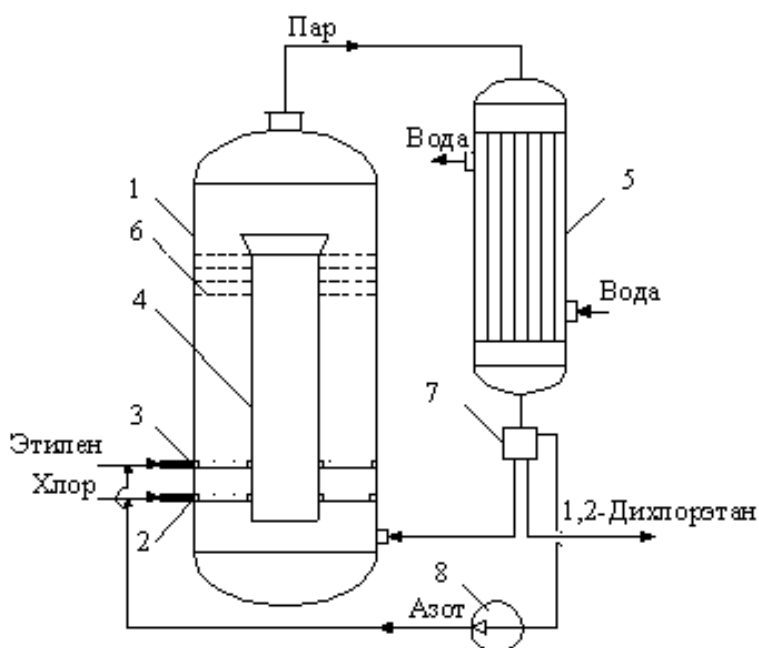


Рис. 23. Барботажный газлифтный реактор жидкофазного хлорирования этилена с добавлением в реагенты азота: 1 - колонна; 2 - распределитель хлора; 3 - распределитель этилена; 4 - циркуляционная труба; 5 - конденсатор; 6 - перфорированные тарелки; 7 - газожидкостной сепаратор; 8 - компрессор

уравнений основной и побочной реакции:

$$R_1 = K_1[C_2H_4][Cl_2]; \quad R_2 = K_2[C_2H_4][Cl_2]^2,$$

где:  $K_1$ ,  $K_2$  - соответственно константы скорости основной и побочной реакции.

Новый способ получения 1,2-дихлорэтана позволяет увеличить селективность процесса с 98,0-98,7 % до 99,9 % по сравнению с высокотемпературным способом, что подтверждается результатами промышленных испытаний барботажного реактора с производительностью по хлору 300 м<sup>3</sup>/ч. Результаты промышленных испытаний частично приведены в табл. 1.

Таблица 1

Результаты промышленных испытаний реактора

| № режима | Расход хлора, м <sup>3</sup> /ч | Расход этилена, м <sup>3</sup> /ч | Расход азота, м <sup>3</sup> /ч | $T_{cp}$ , °C | $C_{дхэ}$ в продукте, масс. % |
|----------|---------------------------------|-----------------------------------|---------------------------------|---------------|-------------------------------|
| 1        | 204                             | 210                               | 210                             | 76            | 99,93                         |
| 2        | 235,2                           | 245                               | 240                             | 77            | 99,94                         |
| 3        | 230                             | 245                               | 240                             | 77            | 99,96                         |
| 4        | 240                             | 250                               | 240                             | 77            | 99,94                         |
| 5        | 243,6                           | 245                               | 250                             | 77            | 99,92                         |
| 6        | 235,2                           | 240                               | 240                             | 76            | 99,92                         |
| 7        | 239,4                           | 240                               | 240                             | 76            | 99,95                         |

Процесс с испарительным охлаждением рабочей среды можно проводить не только в барботажном, но и в насадочном реакторе (рис. 24).

Сверху через распределительное устройство подается 1,2-дихлорэтан с растворенным катализатором в количестве, необходимом для проведения реакции и охлаждения реакционной смеси в результате испарительного охлаждения. В реакторе размещаются два слоя насадки (4). Верхний слой насадки предназначен для абсорбции хлора потоком 1,2-дихлорэтана, а нижний слой насадки – для хемосорбции этилена раствором хлора.

Разработана математическая модель зоны реакции в слое насадки (рис. 25).

Хемосорбция этилена раствором хлора в слое насадки с отводом теплоты за счёт испарения описывается уравнениями:

$$w_{ж}v_{ж} \frac{dC_{хл}}{dz} - \beta_{ж}a\Delta = 0 \quad (26)$$

$$w_{г}v_{г} \frac{dC_{эг}}{dz} + \beta_{ж}a\Delta = 0 \quad (27)$$

$$w_{г}v_{г} \frac{dC_{п}}{dz} - \beta_{г}a(C_{п}^* - C_{п}) = 0, \quad (28)$$

где  $w_{ж}$  и  $w_{г}$  - истинные средние скорости соответственно жидкости и газа в реакторе, м/с;  $v_{г}$  - газосодержание слоя насадки, м<sup>3</sup>/м<sup>3</sup>;  $v_{ж}$  - содержание жидкости в слое насадки, м<sup>3</sup>/м<sup>3</sup>;  $C_{хл}$  - концентрация хлора в жидкости, кмоль/м<sup>3</sup>;  $C_{эг}$  - концентрация этилена в газе, кмоль/м<sup>3</sup>;  $C_{п}$  - концентрация паров 1,2-дихлорэтана в газе, кмоль/м<sup>3</sup>;  $\beta_{ж}$  - коэффициент массоотдачи в жидкой фазе, м/с;  $\beta_{г}$  - коэффициент массоотдачи в газовой фазе, м/с;  $a$  - удельная поверхность контакта фаз в слое насадки, м<sup>2</sup>/м<sup>3</sup>;  $\Delta$  - движущая сила массоотдачи в жидкости, кмоль/м<sup>3</sup>.

В результате решения уравнения (26) получена зависимость, позволяющая определить концентрацию хлора в жидкости в любом сечении слоя насадки:

$$C_{ХЛ} = \frac{n}{m} - \frac{n - mC_{ХЛ}^H}{m \cdot \exp\left(\frac{z \cdot m}{k}\right)},$$

где:

$$k = w_{ж} \cdot v_{ж};$$

$$m = \beta_{ж} a \left( 0,17 \cdot \frac{w_{ж} v_{ж}}{w_{г} v_{г}} - \frac{D_{ХЛ}}{D_{ЭТ}} \right);$$

$$n = 0,17 \cdot \beta_{ж} a \left( C_{ЭТ}^B + C_{ХЛ}^B \frac{w_{ж} v_{ж}}{w_{г} v_{г}} \right);$$

$z$  - высота слоя насадки, м;  $C_{ХЛ}^H$ ,  $C_{ХЛ}^B$  - концентрация хлора в жидкости в нижней и в верхней части реактора, соответственно, кмоль/м<sup>3</sup>.

Распределение концентрации хлора в слое насадки для режима с расходом хлора 300 м<sup>3</sup>/ч, этилена 315 м<sup>3</sup>/ч и азота 300 м<sup>3</sup>/ч приведено на рис. 26. Распределение температуры по высоте слоя насадки отображено на рис. 27.

В результате решения дифференциальных уравнений конвективной диффузии и теплопроводности определено распределение температуры в

плёнке жидкости при испарении дихлорэтана в азот. Показано, что в плёнке возникает градиент температуры, превышающий критическое значение, что свидетельствует о возникновении поверхностной конвекции, ускоряющей массоперенос в реакторе.

Метод отвода теплоты путём испарительного охлаждения, используемый в предложенном способе получения 1,2-дихлорэтана, высокоэффективен. Об этом свидетельствуют расчеты по модели тепломассоотдачи к растущему пузырю, приведенной в литературе, примененной нами для испарения 1,2-дихлорэтана в азот. По-

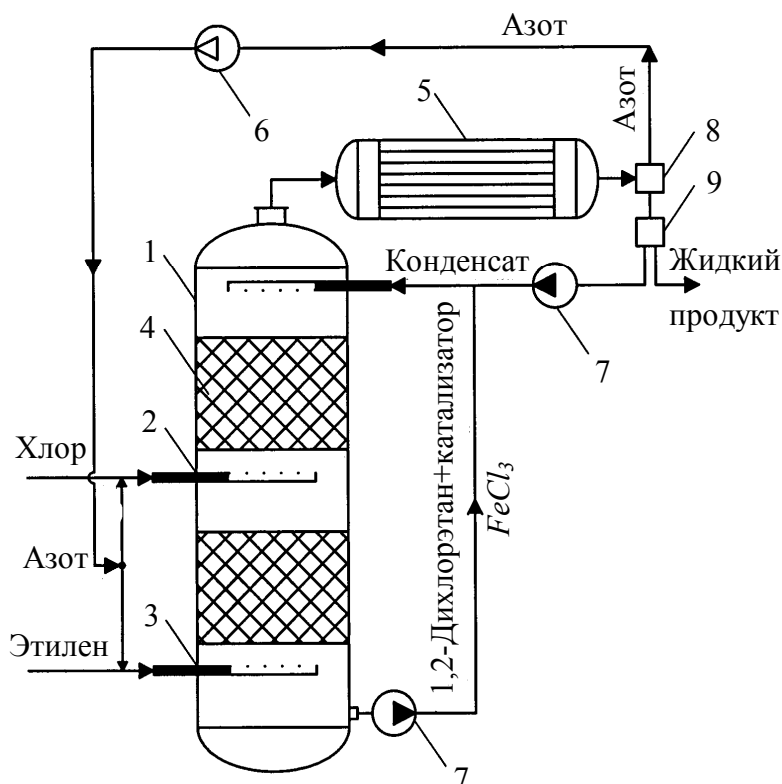


Рис. 24. Насадочный реактор жидкофазного хлорирования этилена с испарительным охлаждением: 1 - колонна; 2 - распределитель хлора; 3 - распределитель этилена; 4 - насадка; 5 - конденсатор; 6 - компрессор; 7 - насос; 8 - газожидкостной сепаратор; 9 - распределительный узел

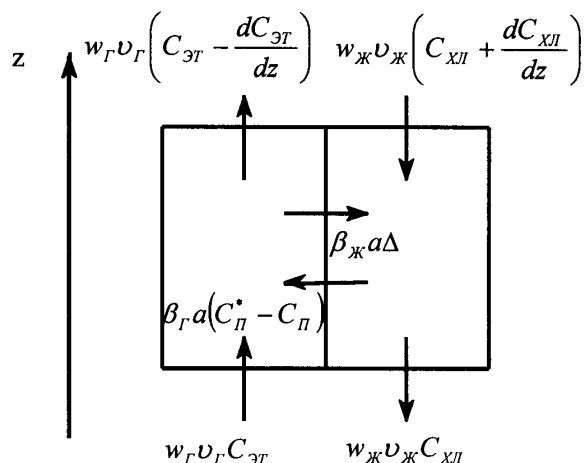


Рис. 25. К выводу системы дифференциальных уравнений

казано, что теплообмен между жидкостью и газом протекает в основном на стадии формирования пузыря. Таким образом, при вводе азота происходит интенсивное охлаждение рабочей среды в реакторе (1,2-дихлорэтана) за счёт конвективного нагрева газа и испарения, что способствует увеличению селективности процесса.

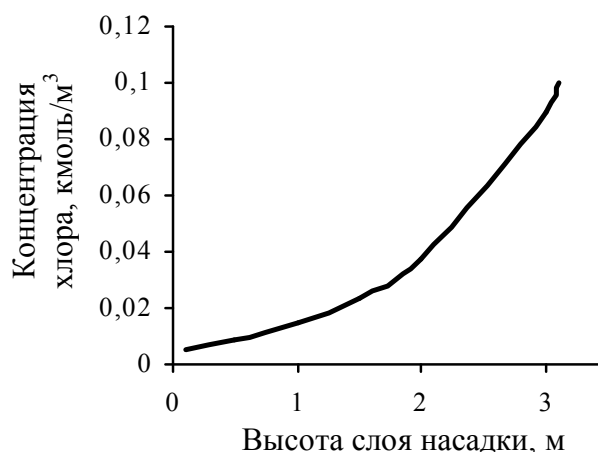


Рис. 26. Распределение концентрации хлора в жидкости в слое насадки



Рис. 27. Распределение температуры

**В главе 6** приведены результаты экспериментальных исследований в промышленном масштабе струйно-эжекционного способа ввода реагентов, характеризующегося высокой скоростью массопередачи, высокой селективностью и малым избытком этилена.

В США и Германии процесс присоединительного хлорирования этилена осуществляют преимущественно в газожидкостных реакторах с механическим перемешиванием (рис. 3), в то время как в России наиболее часто для хлорирования этилена используются барботажные газлифтные реакторы. Представляет интерес установить зависимость селективности процесса от интенсивности перемешивания и от времени контакта хлора и дихлорэтана. Введение в модель зоны реакции (11)-(18) кинетического уравнения реакции заместительного хлорирования дихлорэтана  $r = 0,12e^{-30500/(RT)}[C_2H_4Cl_2]$  позволяет установить зависимость селективности от времени протекания процесса.

Селективность процесса рассчитывали по формуле:

$$S' = \frac{\sum m_{ХЛ,i}}{\sum m_{ХЛ,i} + \sum m_{ХЛ,i}^*}, \quad (29)$$

где  $\sum m_{ХЛ,i}$  - количество хлора, расходуемое на основную реакцию в слоях, начиная от первого слоя до слоя  $i$ , кг;  $\sum m_{ХЛ,i}^*$  - количество хлора в тех же слоях, расходуемое на побочную реакцию заместительного хлорирования, кг. Из результатов расчета следует, что селективность процесса существенно снижается при увеличении времени контакта хлора и дихлорэтана в жидкой фазе, и чем эффективнее перемешивание, тем выше селективность процесса.

Высокая эффективность перемешивания может быть обеспечена не только в реакторе с мешалкой (рис. 3), но и в реакторе со струйным эжекционным вводом реагентов.

Опытно-промышленный реактор (рис. 28) представлял собой аппарат высотой 16 м. В смесителях струя газа эжктировала поступающую снизу рабочую среду. В зоне кипения имелись четыре перфорированных тарелки с постоянным свободным сечением и одна тарелка с переменным свободным сечением, которая предназначалась для регулирования расхода циркулирующей рабочей среды.

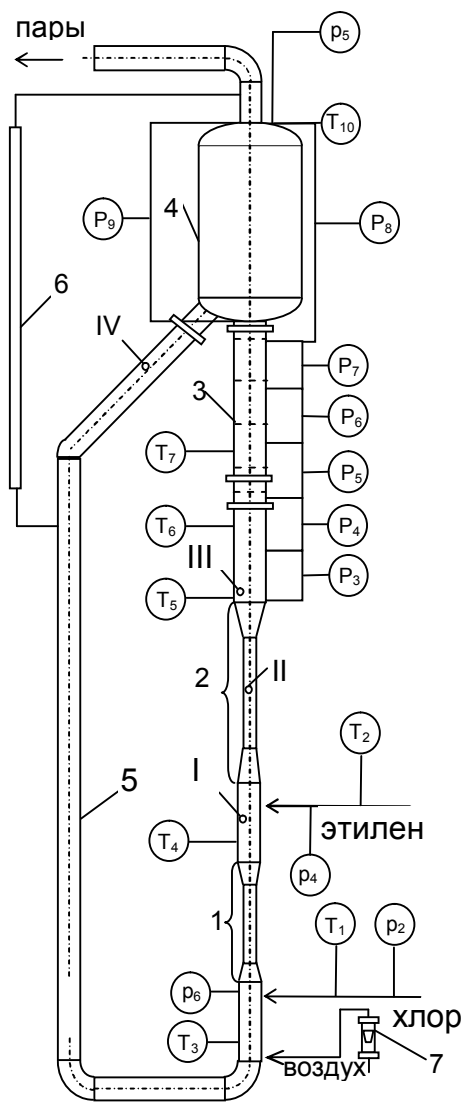


Рис. 28. Опытно-промышленный реактор: 1, 2 - эжекционные смесители хлора и этилена; 3 - газлифтная труба; 4 - сепаратор; 5 - циркуляционная труба; 6 - буйковый уровнемер; 7 - ротаметр для измерения расхода воздуха;  $T_{1-10}$  - термосопротивления;  $P_{1-10}$  - дифманометры;  $p_{1-6}$  - манометры; I-IV - точки отбора проб рабочей среды на содержание  $Cl_2$

ние селективности процесса в широком диапазоне изменения технологических параметров.

Объемный коэффициент массопередачи в зоне реакции  $K_V$  определялся при различных нагрузках реактора по хлору на основе концентраций хлора в рабочей среде перед вводом этилена  $C_I$  и в середине камеры смешения  $C_{II}$ :

$$K_V = 2 \cdot 10^4 \frac{L \cdot (C_I - C_{II})}{V_{I-II} \cdot C_I} \quad (31)$$

где  $V_{I-II}$  - объем камеры смешения между точками отбора проб I и II,  $m^3$ .

Результаты расчетов приведены на рис. 29. Наиболее высокое значение коэффициента массопередачи было получено при нагрузке реактора по хлору  $100 m^3/ч$ .

Расход циркулирующей рабочей среды в опытно-промышленном реакторе (рис. 28)  $L$  определяли с учетом теплового эффекта реакции, используя значения температур на входе в зону реакции  $T_4$  и на выходе из диффузора  $T_6$ , где реакцию можно считать полностью завершенной:

$$L = \frac{V_{ХЛ} \cdot Q_P}{3600 \cdot 22,4 \cdot c_P \cdot \rho \cdot (T_6 - T_4)} \quad (30)$$

Начальная концентрация хлора в зоне реакции поддерживалась за счет регулирования расходов хлора и циркулирующей рабочей среды в диапазоне 0,51-0,59 % масс., а избыток этилена составлял 2-13 % об. Пробы рабочей среды на содержание хлора отбирались в четырех точках I-IV (рис. 28).

На основе данных анализа проб можно заключить, что хлор полностью растворяется в рабочей среде до ввода этилена. Это подтверждается совпадением экспериментально определенной концентрации хлора в точке I с расчетной концентрацией  $C^p_{ХЛ}$ , определенной через отношение расхода хлора, подаваемого в реактор, к расходу циркулирующей рабочей среды. Распределение концентрации хлора по высоте зоны реакции свидетельствует о том, что основное количество хлора вступает в реакцию с этиленом в пределах камеры смешения.

Экспериментальные исследования позволили определить распределение температуры, газосодержания и концентрации хлора по высоте опытно-промышленного реактора, найти значение объемного коэффициента массопередачи в зонах абсорбции и реакции и значение

Ее последующее увеличение приводило к снижению объемного коэффициента массопередачи, что объясняется коалесценцией пузырей и снижением поверхности контакта фаз. В промышленном барботажном реакторе объемный коэффициент массопередачи в зоне реакции значительно меньше и составляет  $0,5-0,7 \text{ с}^{-1}$ . При расходе хлора  $100 \text{ м}^3/\text{ч}$  объемный коэффициент массопередачи в зоне абсорбции составил  $3,5 \text{ с}^{-1}$ .

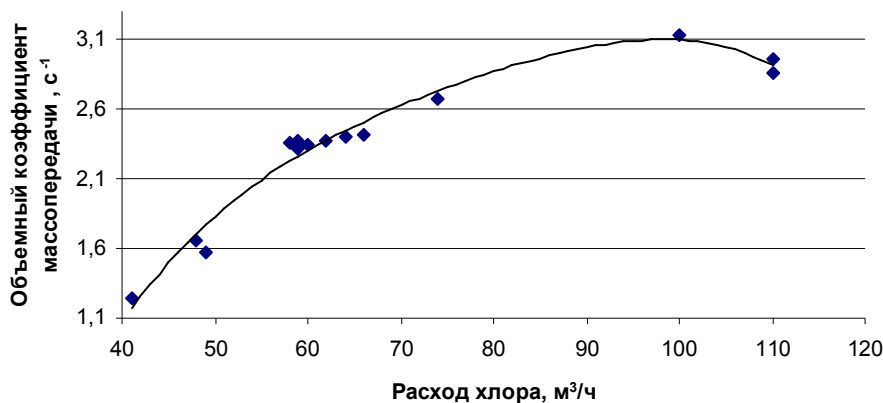


Рис. 29. Определение объемного коэффициента массопередачи в зоне реакции

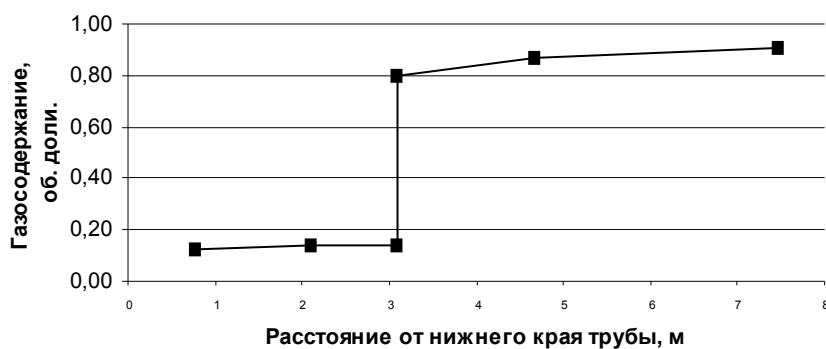


Рис. 30. Характерное распределение газосодержания по высоте газлифтной трубы

Распределение газосодержания по высоте газлифтной трубы определялось на основе показаний дифманометров  $P_3-P_7$  (рис. 28). Результаты измерений представлены на рис. 30. Видно, что на тарелке с переменным свободным сечением происходит вскипание потока рабочей среды. За счет образования паров газосодержание выше тарелки резко возрастает и достигает значения  $0,8 - 0,9$ . Характерное распределение газосодержания по высоте газлифтной трубы (рис. 30) свидетельствует о том, что вскипание потока рабочей среды происходит за пределами зоны реакции.

При расчете селективности процесса использовался способ, основанный на материальном балансе по хлористому водороду и включающий расчетный путь определения расходов материальных потоков. Данный способ характеризуется абсолютной погрешностью определения менее  $0,02 \%$ .

Определена селективность процесса в широком диапазоне изменения концентрации катализатора в реакционной среде. На рис. 31 видно, что селективность процесса снижается до  $99,50-99,70 \%$  лишь при концентрации катализатора менее  $0,02 \%$  масс.

Избыток этилена в экспериментах менялся от  $2$  до  $35 \%$  об. (рис. 32). Показано, что в исследованном диапазоне избытка этилена селективность процесса остается высокой и составляет  $99,85-99,98 \%$ .

В процессе электролиза хлорида натрия кроме чистого хлора образуется так называемый абгазный хлор, в состав которого помимо основного компонента входят азот, кислород, водород и другие газы, суммарная концентрация которых достигает  $40-60 \%$  об. Абгазный хлор также используется для получения  $1,2$ -дихлорэтана.

В связи с этим была выполнена серия экспериментов с использованием абгазного хлора в качестве реагента. Установлено, что селективность процесса в реакторе с эжекционными смесителями при работе на абгазном хлоре составляет 99,85-99,95 %, что соизмеримо с селективностью процесса при работе на чистом хлоре.

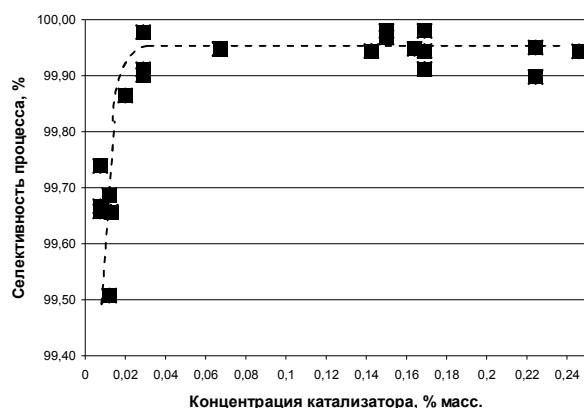


Рис. 31. Зависимость селективности процесса от концентрации катализатора

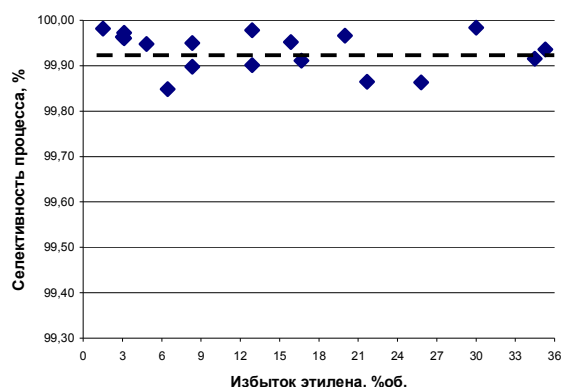


Рис. 32. Зависимость селективности процесса от избытка этилена

Разработана инженерная методика расчета промышленного реактора высокотемпературного жидкофазного хлорирования этилена с эжекционными смесителями. Расчет ведется методом последовательных приближений. На начальной стадии расчета определяется значение расхода циркулирующей рабочей среды. Далее последовательно определяются основные конструктивные параметры реактора с использованием полученных экспериментальных данных: значений коэффициентов массопередачи, распределения газосодержания по высоте реактора, значения избытка этилена. Заключительным является поверочный расчет по основному уравнению циркуляционного контура. Расчет окончен, если определенное по основному уравнению циркуляционного контура значение расхода циркулирующей рабочей среды совпадает с ранее рассчитанным значением.

Выполнено сравнение промышленного барботажного реактора высокотемпературного хлорирования этилена с реактором, снабженным эжекционными смесителями по следующим показателям: селективность процесса, избыток этилена и объемный коэффициент массопередачи. Результаты приведены в таблице 2.

Таблица 2

Сравнение реакторов барботажного и эжекционного типа

| Характеристика                                                     | Барботажный реактор с естественной циркуляцией | Реактор с эжекционными смесителями |
|--------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------|------------------------------------|
| Селективность процесса, %                                          | 98,0-98,7                                      | 99,9                               |
| Избыток этилена по отношению к расходу хлора, % об.                | 9                                              | 2                                  |
| Объемный коэффициент массопередачи в зоне реакции, с <sup>-1</sup> | 0,5-0,7                                        | 3,1                                |

Анализ приведенных данных показывает, что реакторы с эжекционными смесителями по всем показателям превосходят реакторы барботажного типа. Их использование позволит получить существенный экономический эффект и значительно сократить выход высокотоксичных побочных продуктов, загрязняющих окружающую среду.

Показано также, что разработанные подходы к совершенствованию реакторов хлорирования этилена могут быть применены к другим газожидкостным процессам с большим тепловым эффектом, например, к процессам нейтрализации азотной кислоты аммиаком с получением аммиачной селитры (рис. 33) и этилирования бензола с получением стирола (рис. 34).

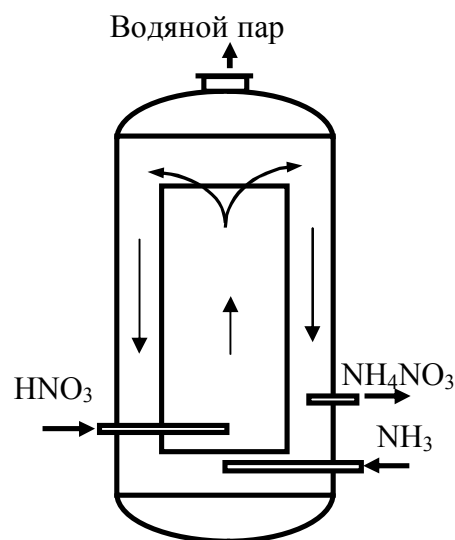


Рис. 33. Газлифтный реактор синтеза нитрата аммония

Наличие адиабатного вскипания потока в циркуляционном контуре позволяет заключить, что в аппаратах (рис. 33, 34) имеют место те же причины и механизмы возникновения пульсационного режима, что были определены для высокотемпературного реактора синтеза дихлорэтана в главе 4. Для стабилизации циркуляции можно рекомендовать установку в верхней части центральной циркуляционной трубы (т. е. в зоне кипения) устройства из концентрических колец, или плоских пластин (рис. 19), которое позволяет ликвидировать образование крупных глобул пара и улучшить гидродинамическую обстановку в реакторе.

Для данных реакторов также применим подход к оптимизации тепломассообменных и гидродинамических процессов, предложенный ранее для высокотемпературных реакторов. Он позволяет минимизировать капитальные затраты при изготовлении реактора.

Таким образом, разработки, предложенные в данной работе, применимы не только для совершенствования реакторов жидкофазного хлорирования этилена, но и других газожидкостных реакторов с большим тепловым эффектом.

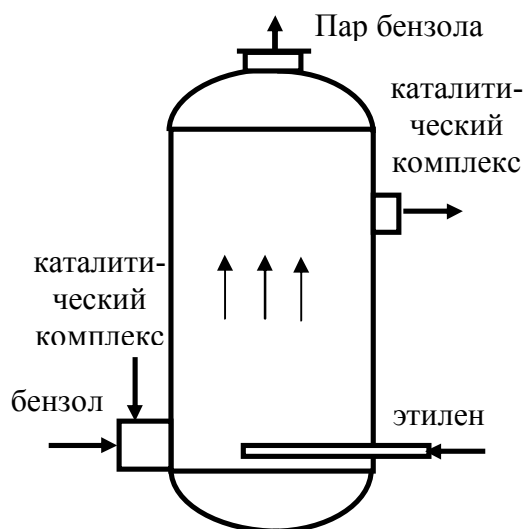


Рис. 34. Газожидкостный реактор этилирования бензола

## Основные выводы

1. В газожидкостных системах с большим тепловым эффектом возникает комплекс микроструктурных физико-химических и гидродинамических явлений на границе раздела фаз, значительным образом сказывающихся на кинетике и селективности процесса. При контакте этилена с раствором хлора и хлора с дихлорэтаном на горизонтальной поверхности математически обоснованы и экспериментально обнаружены эффекты регулярной капиллярной и термогравитационной поверхностной конвекции, существенно ускоряющих массоперенос в начальное время

контакта. Определены основные структурные, гидродинамические и массообменные параметры поверхностной конвекции. Со временем конвективный режим массопереноса в данной системе сменяется диффузионным режимом. Хемосорбция этилена раствором хлора сопровождается частичной десорбцией хлора, что является одной из причин снижения селективности процесса. Получено уравнение для расчета критической концентрации реагентов, при которой происходит интенсивное разрушение пограничных слоев жидкости. Характерной особенностью массопередачи при физической абсорбции хлора дихлорэтаном является эффект неупорядоченной капиллярной конвекции, сопровождающийся образованием ряби на свободной поверхности.

2. Массообменные характеристики процесса хемосорбции этилена и абсорбции хлора, а также селективность высокотемпературного процесса существенно зависят от параметров гидродинамического режима. При струйно-эжекционном способе ввода реагентов, характеризующимся высокой скоростью массопередачи и малым избытком этилена селективность составила 99,9 %, в то время как барботажный способ ввода реагентов обеспечил селективность 98-98,7 %. При струйном вводе реагентов допускается также присутствие примесей в хлоре при сохранении высокой селективности. При переходе от дозвуковых к сверхзвуковым скоростям истечения этилена зафиксировано снижение объемного коэффициента массопередачи. Для реализации в промышленном масштабе наиболее перспективен струйный способ ввода реагентов со скоростями истечения, близкими к звуковым.

3. Учет закономерностей химической кинетики в пограничном слое в комплексных математических моделях, адекватно описывающих процессы в реакторах хлорирования этилена, позволил установить, что при снижении давления в верхней части высокотемпературного реактора протяженность зоны реакции снизилась вследствие увеличения растворимости этилена и увеличения поверхности контакта фаз, при этом селективность процесса возросла. При нагрузке реактора по хлору  $3000 \text{ м}^3/\text{ч}$  и давлении 1 ата рассчитанная по модели протяженность зоны реакции составила 3,75 м, что хорошо согласуется с экспериментом. Модели позволяют определить влияние больших тепловых эффектов на параметры зоны реакции и могут быть использованы при проектировании высокоселективных газожидкостных реакторов.

4. Реализация в новой высокоселективной конструкции принципа совмещения реакционной зоны и теплообменного узла при низкотемпературном жидкофазном хлорировании этилена позволила увеличить коэффициент теплопередачи в 3,6 раза, а требуемую поверхность теплопередачи снизить с  $765 \text{ м}^2$  до  $219 \text{ м}^2$ , а также уменьшить затраты на изготовление реактора. В новой конструкции обеспечивается равномерное распределение реагентов в поперечном сечении реактора и реализуется изотермический режим его работы, характеризующийся более высокой селективностью. Разработанный на основе принципа комбинированного отвода тепла новый высокоселективный способ жидкофазного хлорирования этилена под вакуумом исключил сложную стадию водной и щелочной отмывки продукта от катализатора. Это позволило снизить затраты на потребление воды и щелочи, а также уменьшить затраты на очистку сточных вод. При данном способе отвода теплоты средняя температура в реакторе составила  $60 \text{ }^\circ\text{C}$ , что приводит к сохранению высокой селективности процесса.

5. В результате системного подхода к моделированию тепломассообменных и гидродинамических процессов определено, что существует оптимальный диапазон приведенных скоростей газа (0,11-0,4 м/с при нагрузке реактора 2000 м<sup>3</sup>/ч и давлении 1 ата), при которых рабочий объем реактора минимален. При той же нагрузке реактора по хлору и заданном диаметре реактора 3,6 м оптимальный диапазон диаметра циркуляционной трубы, при котором минимальна суммарная высота зоны реакции и зоны кипения, составил 0,4-1 м. Предложенный подход к оптимизации тепломассообменных и макроструктурных гидродинамических процессов в газлифтных реакторах высокотемпературного жидкофазного хлорирования этилена позволил минимизировать капитальные затраты и максимизировать селективность процесса.

6. Основными причинами пульсационной циркуляции при адиабатном вскипании жидкости в реакторе является образование нисходящего потока вблизи стенок колонны и особенности гидродинамики пускового режима реактора. Предложены механизмы возникновения, развития и затухания пульсаций. Эффективные устройства, состоящие из концентрических колец или плоских пластин, позволяют стабилизировать поток в газлифтном реакторе с внутренней циркуляционной трубой, в результате чего улучшается гидродинамическая обстановка в реакторе и увеличивается селективность процесса. Предложенные разработки по оптимизации газожидкостных реакторов с большим тепловым эффектом и стабилизации в них потоков применимы к другим газожидкостным процессам, таким как нейтрализация азотной кислоты газообразным аммиаком с получением аммиачной селитры и этилирование бензола с получением стирола.

7. На основе исследования влияния азота на процесс жидкофазного хлорирования этилена установлена его терморегулирующая способность и эффективное влияние на селективность процесса. Высокоселективный способ получения дихлорэтана с испарительным охлаждением реакционной среды, защищенный патентом РФ 2282610, позволил исключить энергоемкую стадию ректификации продуктов синтеза. Промышленные исследования показали, что селективность процесса в данном способе составила более 99,9 %. Математическая модель зоны реакции в присутствии азота позволила определить экстремальное распределение температуры жидкости в аппарате насадочной конструкции с противоточным типом работы, защищенном патентом РФ 2292945, и может быть использована при проектировании насадочных реакторов хлорирования этилена.

8. Струйно-эжекционный способ ввода реагентов позволил в 5 раз увеличить объемный коэффициент массопередачи по сравнению с барботажным вводом, снизить избыток этилена с 9 до 2 % об. и увеличить селективность процесса с 98 % до 99,9 %. Суммарный ожидаемый экономический эффект от внедрения разработок на ОАО «Саянскхимпласт» составил 40,26 млн. руб. в год.

**Основное содержание диссертации опубликовано в следующих работах:**

**Публикации в изданиях, рекомендованных ВАК**

1. **Бальчугов, А.В.** Кинетика хемосорбции этилена раствором хлора / А.В. Бальчугов, Б.А. Ульянов, Н.Н. Кулов // Теоретические основы химической технологии. - 2006. - Том 40. - №6. - С. 594-598.

2. **Бальчугов, А.В.** Термокапиллярная конвекция на поверхности испарения / А.В. Бальчугов, Б.А. Ульянов, И.А. Семенов // Известия высших учебных заведений. Серия "Химия и химическая технология". - 2006. - Т. 49. - №11. - С. 100-102.
3. **Подоплелов, Е.В.** Массообмен между газом и жидкостью при получении дихлорэтана / Е.В. Подоплелов, А.В. Бальчугов, Б.А. Ульянов // Известия высших учебных заведений. Серия "Химия и химическая технология". - 2006. - Т. 49. - №8. - С. 92-96.
4. **Громова, Е.В.** Массоперенос при хемосорбции с мгновенной химической реакцией / Е.В. Громова, А.В. Бальчугов, Б.А. Ульянов, Е.В. Подоплелов // Известия высших учебных заведений. Серия "Химия и химическая технология". - 2006. - Т. 49. - №10. - С. 101-103.
5. **Бальчугов, А.В.** Определение оптимального расхода жидкости в барботажном газлифтном реакторе // Известия высших учебных заведений. Серия "Химия и химическая технология". - 2007. - Т. 50. - № 2. - С. 80-82.
6. **Бальчугов, А.В.** Параметрическая чувствительность процесса в газожидкостном реакторе // Известия высших учебных заведений. Серия "Химия и химическая технология". - 2007. - Т. 50. - №9. - С. 97-98.
7. **Бальчугов, А.В.** Структура потоков в барботажном газлифтном реакторе. Известия высших учебных заведений. Серия "Химия и химическая технология". - 2007. - Т. 50. - № 7. - С. 84-85.
8. **Бальчугов, А.В.** Селективность процесса в газожидкостном реакторе с механическим перемешиванием // Известия высших учебных заведений. Серия "Химия и химическая технология". - 2007. - Т. 50. №7. - С. 110-111.
9. **Ульянов, Б.А.** Использование теплового насоса при ректификации изомеров бутилового спирта / Б.А. Ульянов, И.А. Семенов, А.В. Бальчугов // Химическая промышленность сегодня. - 2007. - №5. - С. 49-56.
10. **Бальчугов, А.В.** Барботажный абсорбер с пульсационным режимом циркуляции жидкости // Известия высших учебных заведений. Серия "Химия и химическая технология". - 2008. - Т. 51, №1. - С. 102-103.
11. **Бальчугов, А.В.** Реактор синтеза 1,2-дихлорэтана с комбинированным способом отвода теплоты / А.В. Бальчугов, Е.В. Громова, Е.В. Подоплелов, Б.А. Ульянов // Химическая технология. - 2008. - Т. 9. - №1. - С. 37-40.
12. **Бальчугов, А.В.** Оптимизация барботажного реактора // Химическая промышленность сегодня. - 2008. - №2. - С. 47-50.

#### **Патенты РФ**

13. **Пат. 2162834 Российская Федерация.** Способ получения 1,2-дихлорэтана / Самсонов В.В., Шишкин З.А., Кузнецов А.М., Харитонов В.И., Мубараков Р.Г., Медведев Ю.И., Бальчугов А.В.
14. **Пат. 2303483 Российская Федерация.** Вакуумный реактор жидкофазного хлорирования этилена. Бальчугов А.В., Громова Е.В., Ульянов Б.А., Семенов И.А.; заявитель и патентообладатель Ангарская гос. техн. акад.
15. **Пат. 2301793 Российская Федерация.** Способ получения 1,2-дихлорэтана под вакуумом. Бальчугов А.В., Громова Е.В., Ульянов Б.А., Семенов И.А.; заяви-

тель и патентообладатель Ангарская гос. техн. акад.

16. **Пат. 2282610 Российская Федерация.** Способ получения 1,2-дихлорэтана с добавлением в реагенты азота. Бальчугов А.В., Подоплелов Е.В., Ульянов Б.А.; заявитель и патентообладатель Ангарская гос. техн. акад.

17. **Пат. 2292945 Российская Федерация.** Насадочный реактор для получения 1,2-дихлорэтана. Бальчугов А.В., Подоплелов Е.В., Ульянов Б.А.; заявитель и патентообладатель Ангарская гос. техн. акад.

18. **Пат. 2299876 Российская Федерация.** Способ получения 1,2-дихлорэтана с комбинированным отводом теплоты. Бальчугов А.В., Подоплелов Е.В., Ульянов Б.А., Дементьев А.И.; заявитель и патентообладатель Ангарская гос. техн. акад.

19. **Пат. 2299875 Российская Федерация.** Способ получения 1,2-дихлорэтана с предварительным подогревом реагентов. Бальчугов А.В., Подоплелов Е.В., Ульянов Б.А.; заявитель и патентообладатель Ангарская гос. техн. акад.

20. **Пат. 2328339 Российская Федерация.** Барботажный реактор жидкофазного хлорирования этилена с распределенным вводом реагентов. Бальчугов А.В., Бадеников А.В., Ульянов Б.А., Семенов И.А., Дементьев А.И. заявитель и патентообладатель Ангарская гос. техн. акад.

21. **Пат. 2328340 Российская Федерация.** Тарельчатый реактор для получения 1,2-дихлорэтана. Бальчугов А.В., Бадеников А.В., Подоплелов Е.В., Ульянов Б.А. Решение о выдаче патента на изобретение 27.11.07; заявитель и патентообладатель Ангарская гос. техн. акад.

### Монографии

22. **Бальчугов, А.В.** Подвижная граница раздела фаз в процессах тепло- и массообмена. Монография / А.В. Бальчугов, Б.А. Ульянов. - Ангарск: АГТА, 2006. - 121 с.

23. **Бальчугов, А.В.** Моделирование газожидкостных реакторов хлорирования этилена. Монография / А.В. Бальчугов. - Иркутск: ИГУ, 2007. - 128 с.

### Другие публикации

24. **Бальчугов, А.В.** Получение 1,2-дихлорэтана с испарительным охлаждением рабочей среды /А.В. Бальчугов, Е.В. Подоплелов, Б.А.Ульянов, И.А. Семёнов // Химическая промышленность. - 2006. - Т. 83. - №6. - С. 263-270.

25. **Самсонов, В.В.** Разработка нового реактора высокотемпературного жидкофазного хлорирования этилена с повышенными технико-экономическими показателями / В.В. Самсонов, З.А. Шишкин, А.М. Кузнецов, А.В. Бальчугов, В.И. Харитонов, Р.Г. Мубараков // Сборник научных трудов ОАО «ИркутскНИИхиммаш». / ГП «Иркутская областная типография №1». - 1999. - с. 312-317.

26. **Шишкин, З.А.** Исследование и модернизация реактора высокотемпературного жидкофазного хлорирования этилена / З.А. Шишкин, В.В. Самсонов, А.М. Кузнецов, А.В. Бальчугов, В.И. Харитонов, Р.Г. Мубараков // Сборник научных трудов ОАО «ИркутскНИИхиммаш». / ГП «Иркутская областная типография №1». - 1999. - с. 308-312.

27. **Бальчугов, А.В.** Модель газлифтного барботажного реактора получения 1,2-дихлорэтана / А.В. Бальчугов, А.М. Кузнецов, Б.А. Ульянов, В.В. Самсонов, З.А.

Шишкин // Сборник научных трудов ОАО «ИркутскНИИхиммаш». / ГП «Иркутская областная типография №1». - 1999. - с. 317-325.

28. **Бальчугов, А.В.** Физико-химические явления на границе раздела фаз в системе этилен-раствор хлора. А.В. Бальчугов, А.М. Кузнецов, Б.А. Ульянов, В.В. Самсонов, З.А. Шишкин // Сборник научных трудов ОАО «ИркутскНИИхиммаш». / ГП «Иркутская областная типография №1». - 1999. - с. 325-328.

29. **Самсонов, В.В.** Разработка способа получения 1,2-дихлорэтана и конструктивного оформления процесса / В.В. Самсонов, З.А. Шишкин, Р.Г. Мубараков, А.В. Бальчугов // Сборник тезисов: Технологические и экологические аспекты комплексной переработки минерального сырья / Издательство ИГТУ. - 1998. - с. 231.

30. **Бальчугов, А.В.** Способ управления реактором синтеза дихлорэтана с вынесенной зоной кипения / А.В. Бальчугов, А.П. Звягинцев, Р.Г. Мубараков, В.В. Самсонов, С.В. Соловьев, З.А. Шишкин. // Сборник тезисов: Технологические и экологические аспекты комплексной переработки минерального сырья / Издательство ИГТУ. - 1998. - с. 228.

31. **Самсонов, В.В.** Устойчивость пограничных слоев и массообмен в процессе жидкофазного хлорирования этилена / В.В. Самсонов, А.В. Бальчугов, А.М. Кузнецов, З.А. Шишкин, Б.А. Ульянов, Б.И. Щелкунов, О.П. Муссакаев // Материалы IV региональной научно-практической конференции «Интеллектуальные и материальные ресурсы Сибири». Серия «Естественные науки». - Иркутск, ИГУ. - 2001.

32. **Самсонов, В.В.** Разработка реактора жидкофазного хлорирования этилена с улучшенными экономическими показателями / В.В. Самсонов, З.А. Шишкин, А.В. Бальчугов, Е.В. Громова, Б.А. Ульянов // Материалы VI международного симпозиума молодых ученых: Техника и технология экологически чистых производств. - М: МГУИЭ. - 2002. - с. 188.

33. **Ульянов, Б.А.** Моделирование процессов тепло- и массообмена при хемосорбции этилена раствором хлора / Б.А. Ульянов, А.В. Бальчугов, Е.В. Громова // Тезисы докладов 16 международной научной конференции: Математические методы в технике и технологиях. - РГАСМ, Ростов-на-Дону. - 2003. - с. 105-106.

34. **Бальчугов, А.В.** Гидродинамическая устойчивость пограничного слоя при растворении хлора в 1,2-дихлорэтаноле / А.В. Бальчугов, Б.А. Ульянов // Материалы VIII Международного Симпозиума молодых ученых, аспирантов и студентов. Под ред. Беренгартена М.Г., Вайнштейна С.И. - М.: МГУИЭ. - 2004. - с. 167-169.

35. **Бальчугов, А.В.** Новый способ получения 1,2-дихлорэтана / А.В. Бальчугов, Е.В. Подоплелов, Б.А. Ульянов // Тезисы Всероссийской научно-практической конференции с международным участием «Новые экологически безопасные технологии для устойчивого развития регионов Сибири». - Улан-Удэ, ВСГТУ. - 2005. - с. 49-55.

36. **Бальчугов, А.В.** Решение задачи тепло- и массопереноса при хемосорбции этилена численным методом / А.В. Бальчугов // Сборник научных трудов АГТА. - Ангартск. - 2005. - с. 14-18.

37. **Бальчугов, А.В.** Моделирование процесса хемосорбции в барботажном газ-лифтом реакторе жидкофазного хлорирования этилена / А.В. Бальчугов, Б.А. Ульянов // Сб. научных трудов АГТА. - Ангартск. - 2005. - с. 19-23.

38. **Бальчугов, А.В.** Кинетика тепло- и массообмена в насадочном реакторе в условиях хемосорбции / А.В. Бальчугов, Е.В. Подоплелов, Б.А. Ульянов, С.А. Дементьев // Сб. научных трудов АГТА. - Ангарск. - 2006. - с. 13-18.
39. **Бальчугов, А.В.** Ячеечная модель зоны реакции в барботажном реакторе синтеза дихлорэтана / А.В. Бальчугов, Е.В. Громова, Б.А. Ульянов // Сборник научных трудов АГТА. - Ангарск. - 2006. - с. 18-24.
40. **Бальчугов, А.В.** Поверхностная конвекция при хемосорбции с мгновенной химической реакцией. А.В. Бальчугов, Е.В. Громова, Б.А. Ульянов // Сборник научных трудов АГТА. - Ангарск. - 2006. - с. 24-28.
41. **Подоплелов, Е.В.** Новая технология получения 1,2-дихлорэтана / Е.В. Подоплелов, А.В. Бальчугов, Б.А. Ульянов, Е.В. Громова // Материалы всероссийской научно-технической конференции (ВК-31-16): Новые химические технологии: производство и применение. - Пенза: ПГУ. - 2006. - с. 70-73.
42. **Громова, Е.В.** Разработка вакуумного реактора хлорирования этилена / Е.В. Громова, А.В. Бальчугов, Б.А. Ульянов, Е.В. Подоплелов // Материалы всероссийской научно-технической конференции: Новые химические технологии: производство и применение. - Пенза: ПГУ. - 2006. - с. 28-30.
43. **Бальчугов, А.В.** Моделирование процесса жидкофазного хлорирования этилена в насадочном реакторе / А.В. Бальчугов, Е.В. Подоплелов, Б.А. Ульянов // Материалы докладов Всероссийской научно-практической конференции: Химия и химическая технология. - Иркутск, ИрГТУ. - 2006. - с. 49-52.
44. **Громова, Е.В.** Определение протяженности зоны реакции в барботажном реакторе / Е.В. Громова, А.В. Бальчугов, Б.А. Ульянов // Материалы докладов Всероссийской научно-практической конференции: Химия и химическая технология». - Иркутск, ИрГТУ. - 2006. - с. 52-55.