

A N D R Z E J C H A C U K

REAKCJA STAPIANIA ALKALICZNEGO SOLI SODOWEJ KWASU
2-NAFTALENOSULFONOWEGO Z WODOROTLENKIEM SODOWYM

Kinetyka i modelowanie

P R A C A D O K T O R S K A

wykonana w Instytucie
Inżynierii Chemicznej
Politechniki Łódzkiej

Promotorzy:

PROF.DR INŻ. MIECZYSLAW SERWIŃSKI
DOC.DR HABIL.INŻ. ROMAN ZARZYCKI

Łódź 1982

SPIS TREŚCI

str.

WYKAZ OZNACZEŃ STOSOWANYCH W PRACY.	5
WSTĘP.	8
1. OPERACJA STAPIANIA ALKALICZNEGO SOLI SODOWEJ KWASU 2-NAFTALENOSULFONOWEGO W PRODUKCJI 2-NAFTOLU.	9
2. PRZEGLĄD LITERATURY.	13
2.1. Mechanizm i kinetyka reakcji.	13
2.2. Metody prowadzenia procesu stapiania alkalicznego.	18
2.2.1. Stapianie alkaliczne w autoklawach.	19
2.2.2. Stapianie alkaliczne pod ciśnieniem atmosferycznym w reaktorach o działaniu okresowym.	25
2.2.3. Stapianie alkaliczne w reaktorach o działaniu ciągłym.	27
2.3. Wnioski.	33
3. CEL PRACY.	35
4. BADANIA DOŚWIADCZALNE KINETYKI PROCESU STAPIANIA ALKALICZNEGO SOLI SODOWEJ KWASU 2-NAFTALENOSULFONOWEGO Z WODOROTLENKIEM SODOWYM.	36

4.1.	Instalacja doświadczalna.	36
4.2.	Metodyka badań i wyniki pomiarów.	38
5.	MODEL KINETYCZNY BADANEJ REAKCJI.	42
6.	OPIS MATEMATYCZNY PROCESU STAPIANIA ALKALICZNEGO PROWADZONEGO W REAKTORZE DOŚWIADCZALNYM.	46
7.	ESTYMACJA PARAMETRÓW KINETYCZNYCH.	50
8.	MODEL MATEMATYCZNY REAKTORA PRZEMYSŁOWEGO.	61
9.	BADANIA DOŚWIADCZALNE PROCESU STAPIANIA ALKALICZNEGO PROWADZONEGO W REAKTORZE O DZIAŁANIU CIĄGŁYM.	67
9.1.	Opis instalacji doświadczalnej.	68
9.2.	Metodyka badań i wyniki pomiarów.	70
10.	MODEL MATEMATYCZNY REAKTORA DOŚWIADCZALNEGO.	74
11.	ZESTAWIENIE WYNIKÓW PRACY I WNIOSKI KOŃCOWE.	82
12.	DODATKI -	87
	DODATEK A - ROZWAŻANIA MATEMATYCZNE DOTYCZĄCE ESTYMACJI PARAMETRÓW ZŁOŻONYCH MODELI KINETYCZNYCH.	87
A.1.	Wprowadzenie.	88
A.2.	Sformułowanie problemu.	89
A.3.	Matematyczny opis metody estymacji.	92

A.4.	Wybór metody numerycznego całkowania układów równań różniczkowych w zagadnieniu estymacji.	100
DODATEK B - PRZEPISY ANALITYCZNE DOTYCZĄCE IŁOŚCIOWEGO OZNACZANIA ZWIĄZKÓW W MASIE REAKCYJNEJ.		
B.1.	Oznaczenie zawartości wodorotlenku sodowego.	111
B.2.	Oznaczenie zawartości siarczynu sodowego.	112
B.3.	Oznaczenie zawartości 2-naftolanu sodowego.	113
B.4.	Oznaczenie zawartości soli sodowej kwasu 2-naftalenosulfonowego.	114
DODATEK C - TABELLE POMIARÓW.		117
DODATEK D - TABULOGRAMY PROGRAMÓW OBLICZENIOWYCH WRAZ Z WYKAZEM WAŻNIEJSZYCH OZNACZEŃ.		129
13.	WYKAZ LITERATURY.	161

WYKAZ LITERATURY

13.

- [1] Dokumentacja Z.P.B " Boruta " w Zgierzu - " Opis procesu technologicznego produkcji 2-naftolu ".
- [2] Dokumentacja Z.P.B " Rokita " w Brzegu Dolnym - " Opis procesu technologicznego produkcji 2-naftolu.
- [3] N.N. Worózców - " Podstawy syntezy półproduktów i barwników ", PWT. Warszawa, 1954.
- [4] N. Donaldson - " The Chemistry and Technology of Naphthalene Compounds ", London, 1958.
- [5] Patent francuski, C.I.B.A, 1326175, 1962.
- [6] Б.Э.Беркман - "Сульфирование и щелочное плавление в промышленности органического синтеза", Изд."Химия", Москва, 1960г.
- [7] М.А.Чекалин, Б.В.Пассет, Б.А.Хоффе - "Технология органических красителей и промежуточных продуктов", Изд."Химия", Ленинград, 1972г.
- [8] Bios Final Report Nr 1152.
- [9] Patent szwajcarski, C.I.B.A, 266099, 1950.
- [10] Patent francuski, 1108177, 1956; patent niemiecki 1080566, 1963.
- [11] Patent amerykański, 2760992, 1956.

- [12] И.А.Маколкин, Ж.О.Х., 12, 356, 1942.
- [13] S. Oae, N. Furukawa, M. Kise, M. Kawanishi - " The Mechanism of the Alkaline Fusion of Benzenesulfonic Acids ", Bull. Chem. Soc. Japan., 39, 1212-1216, 1966.
- [14] F. Willson, K.H. Meyer - " Die Überführung aromatischer Sulfosäuren in Phenole ", Ber., 47, 3160-3163, 1914.
- [15] Н.Н.Ворожцов мл., С.М.Шейн - "Реакция обмена сульфогруппы на оксигруппу в ароматическом ряду", Укр.Хим.Ж., 26, 490-495, 1960.
- [16] Н.Н.Ворожцов мл. - "Взаимодействие ароматических сульфокислот с водными растворами едких щелочей под давлением", Хим.Пром., 1, 15, 1957.
- [17] Н.Н.Ворожцов мл., С.М.Шейн - "Реакция обмена сульфогруппы на оксигруппу в ароматическом ряду", Укр.Хим.Ж., 9, 208, 1958.
- [18] В.А.Илаидин, С.М.Шейн - "Взаимодействие натриевой соли бета-нафталинсульфокислоты с раствором едкого натра", Хим.Пром., 3, 218-220, 1959.
- [19] H.E. Fierz - David " Über die Einwirkung von wässerigem Aetznatron auf die α -Naphthylaminmonosulfosäuren ", Helv. Chim. Acta., 3, 318-329, 1920.
- [20] R.N. Shreve, F.R. Lloyd - " Caustic fusion of 6-methyl-2 sodium naphthalenesulfonate ", Ind. Eng. Chem., 42, 811-817, 1950.

- [21] С.М.Шейн - "Взаимодействие натриевых солей нафталинсульфонокислот с растворами щелочей", Хим.Пром., 2, 109-112, 1961г.
- [22] Patent radziecki, 340270, 1972.
- [23] В.П.Руссов, В.А.Ливанов, С.М.Шейн - "Получение 2-нафталя взаимодействием натриевой соли 2-нафталинсульфонокислоты с растворами едкого натра непрерывным способом в проточном трубчатом реакторе ", Изв. СО АН СССР, сер.хим., 4 / вып.2 / , 143-149, 1974.
- [24] Patent amerykański, 939570, 1963.
- [25] G.J. Janz., W. Dempier., G.R. Lakshminarayanan., P.K. Lorenz., R.P. Tomkins. - " Moltensalts ", vol.1; " Electrical Conductance, Density, and Viscosity Data ", National Bureau of Standards 15, 1968.
- [26] A. Ralston - " Wstęp do analizy numerycznej ", PWN - Warszawa, wyd. 2, 1975 / tłum. z angielskiego /
- [27] D.M. Himmelblau., C.R. Jones and K.B. Bischoff., - " Determination of Rate Constants for Complex Kinetics Models ", Ind. Eng. Chem. Fundamentals, 6,4, 339-543, 1967.
- [28] D.M. Himmelblau., - Process Analysis by Statistical Methods, Wiley, N.Y, 1970.
- [29] W.W. Kafarow - " Metody cybernetyki w chemii i technologii chemicznej ", WNT, Warszawa 1979 / tłum. z rosyjskiego/

- [30] W. Pindeisen., J. Szymanowski., A. Wierzbicki., Teoria i metody obliczeniowe optymalizacji, PWN Warszawa 1977
- [31] M.Hwang., J.H. Seinfeld., " A New Algorithm for the Estimation of Parameters in Ordinary Differential Equations ", AICHE Journal., 18,1, 90-93, 1972
- [32] E.J. Schlossmacher., Linearization-an Efficient Alternate for the Estimation of Parameters ", AICHE Journal, 18,4, 870-872, 1972
- [33] M. Nihtilä., J. Virkkunen., " Practical Identifiability of Growth and Substrate Consumption Models ", Biotech. Bioeng., XIX, 1831-1850, 1977
- [34] M. Nihtilä., " A Program Package for Estimation of Parameters in Non-Linear Differential Equation Systems ", Report 7, Helsinki University of Technology Control Engineering Laboratory, 1977
- [35] Y. Bard., " Comparison of gradient methods for the solution of nonlinear parameter estimation problems. SIAM J. Numer. Anal. 7,1, 157-183, 1970
- [36] D.W. Marquardt., " An algorithm for least-squares estimation of nonlinear parameters ". J. Soc. Indust. Appl. Math. 11,2, 431-441, 1963
- [37] F. Csaki., - " Some remarks about recent notations in matrix analysis ". Periodika Polytechnica El. 15,3, 157-165, 1971, Technical University, Budapest
- [38] G. Hall., J.M. Watt., " Modern Numerical Methods for Ordinary Differential Equations ", Clarendon Press, Oxford, 1976

- [39] Matematyka - poradnik inżyniera, WNT, Warszawa 1971
- [40] J.A. Zonneveld., " Automatic numerical integration ",
Math. Centre Tracts 8, Amsteden, 1964
- [41] J. Christiansen., " Numerical Solution of Ordinary
Simultaneous Differential Equations of the 1 st
Order Using a Method for Automatic Step Change ".,
Numer. Math. 14, 317-324, 1970
- [42] M.L. Michelsen., " An Efficient General Purpose Method
for the Integration of Stiff Ordinary Differential
Equations ", AIChE Journal, 22,3, 594-597, 1976
- [43] I. Birnbaum., L. Lapidus., " Initial Value Ordinary
Differential Equations ", Chem. Eng. Sci.,
427-441, 1978
- [44] C.W. Gear., " The Automatic Integration of Ordinary
Differential Equations ", Communications of the ACM,
14, 3 , 185-190, 1971
- [45] C.W. Gear., " DIFSUB for Solution of Ordinary
Differential Equations ", Algorithm 407, Communications
of the ACM, 14, 3 , 176-179, 1971
- [46] P.W. Hemker., " Numerical Methods for Differential
Equations in System Simulation and in Parameter
Estimation ", w [47]
- [47] H.C. Hemker., B. Hess., - " Analysis and Simulation of
Biochemical Systems ", FEBS 8th Meeting, Amsterdam
1972, vol.25, NORTH-HOLLAND/AMERICAN ELSEVIER, 1972

- [48] J. Lagras., " Praktyczne metody analizy numerycznej,
WNT, Warszawa 1974
- [49] J. Stoer., R. Bulirsch., " Wstęp do metod numerycznych ",
PWN Warszawa 1980.



13921/R