

- 26 Декл. пат. на винахід України 47971 А6 В01J 23/76. Каталізатор для окиснення аміаку / Захарченко М. І., Противень І. М.; заявник та власник охоронного документа Національний аерокосмічний університет ім. М.С. Жуковського «Харківський авіаційний інститут»; заявл. 18.12.2001; опубл. 15.07.2002, Бюл. № 7.
- 27 Пат. 87626 Україна, МПК (2009) С2 В01J 37/04, В01J 37/08, В01J 23/745, В01J 21/06, В01J 21/10, С01В 21/26. Спосіб одержання каталізатора для другого ступеня окиснення аміаку / Близнюк О.М., Савенков А.С., Семченко Г.Д., Ратушна Л.М.; заявник і власник охоронного документа Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут». – № а 2008 05682; заявл. 30.04.2008; опубл. 27.07.2009, Бюл. №14.
- 28 Пат. на корисну модель 79474 Україна, МПК С 01В 21/26 Спосіб приготування модифікованого оксидного каталізатора процесу селективного окиснення амоніаку до нітроген (II) оксиду / Лобойко О.Я., Бутенко А.М., Юрченко Г.О.; заявник та власник охоронного документа Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут». – № u 2012 11798; заявл. 12.10.2012; опубл. 25.04.2013, Бюл. №8.

УДК 661.185:66.02

*А.І. Дзевочко; М.О. Подустов, докт. техн. наук (НТУ «ХПІ»);  
А.П. Заїкін, канд. техн. наук (ДУ «НІОХІМ»)*

#### **АНАЛІЗ ПРОЦЕСІВ МАСООБМІНУ У ТРУБЧАСТОМУ ПЛІВКОВОМУ РЕАКТОРІ СУЛЬФАТУВАННЯ**

*Стаття присвячена аналізу взаємодії двофазних потоків в процесі сульфатування органічної сировини газоподібним триоксидом сірки у плівковому трубчастому реакторі. Проведено аналіз рівнянь, що описують даний процес, показано складність в проведенні експериментальних досліджень. На основі детального аналізу рекомендовано рівняння для визначення коефіцієнту масо-передачі, що буде використане при математичному моделюванні процесу.*

*Статья посвящена анализу взаимодействия двухфазных потоков в процессе сульфатирования органического сырья газообразным триоксидом серы в пленочном трубчатом реакторе. Проведен анализ уравнений, которые описывают данный процесс, показана сложность в проведении экспериментальных исследований. На основе детального анализа рекомендовано уравнение для определения коэффициента массопередачи, которое будет использовано при математическом моделировании процесса.*

*The article is devoted to analysis of the interaction of two-phase flows in the process of sulfation of organic materials with gaseous sulfur trioxide into a film reactor tube. A thorough analysis of the equations which describe this process was held, a significant difficulty in conducting experimental research was shown. On the basis of a detailed analysis, the recommended equation for determining the mass transfer coefficient that will be used in the mathematical model.*

Ключові слова: масообмін, сульфатування, органічна сировина, плівковий реактор, пограничний шар, дифузія, математична модель.

Keywords: mass transfer, sulfation, organic substance, film reactor, boundary layer, diffusion, a mathematical model.

### Вступ

Процес плівкового сульфатування органічної сировини полягає у взаємодії газоподібного триоксиду сірки, розбавленого повітрям до об'ємної частки від 3% до 6% з різними органічними речовинами. Проектування такого процесу вимагає детального знання впливу тепло- масообмінних параметрів на ступінь сульфатування та кольоровість одержаних продуктів.

Взаємодія двофазних потоків, яким є процес плівкового сульфатування органічної сировини триоксидом сірки, характеризується різноманіттям хімічних та фізичних явищ, пов'язаних між собою та визначаючих якісні показники процесу. Для систем, у яких опір процесу переносу зосереджено у газовій фазі, необхідний аналіз взаємодії газової фази з плівкою рідини, який дозволить кількісно оцінити транспорт реагентів до поверхні контакту фаз. Лише глибокий аналіз даної задачі дасть можливість практичного рішення у розробці технологічного процесу та обладнання.

### Аналіз даних літератури

Перенос речовини від поверхні розділу фаз в глиб якоїсь фази розглядають на основі рівнянь гідродинаміки і конвективної дифузії [1]. Якщо обмежитися розглядом дифузії в одному напрямку, перпендикулярному напрямку руху середовища, то рівняння конвективної дифузії буде мати вигляд

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} - V \frac{\partial C}{\partial y}, \quad (1)$$

де  $C$  – концентрація компонента в глибині фази,  $t$  – час,  $D$  – коефіцієнт дифузії,  $V$  – швидкість рідини,  $y$  – вісь руху середи,  $z$  – вісь напрямку дифузії.

Рішення даного рівняння в загальному вигляді неможливо і тому використовують різні спрощені моделі: плівкова модель Льюїса – Уйтмена [2], модель дифузійного пограничного шару Левича [3], модель Хігбі [4], моделі Данкверта та Кишеневського [5, 6] та ін. Коефіцієнтами в стаціонарних моделях є величини дифузії, товщини пограничного шару, а для нестационарних систем – час оновлення поверхні.

У плівковій (двохплівковій) моделі передбачається з обох сторін від поверхні зіткнення фаз в кожній фазі утворюється ламінарно рухомі плівки, що відокремлюють поверхню фаз від ядра потоку фаз. Процес передбачається стаціонарним  $\left(\frac{\partial C}{\partial t} = 0\right)$ , членом  $V \frac{\partial C}{\partial y}$  нехтують і рівняння набуває вигляд

$$D \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} = 0. \quad (2)$$

Інтегруючи рівняння 2, одержуємо:

$$\beta = \frac{D}{z_0}, \quad (3)$$

де  $z_0$  – товщина плівки, м;  $\beta$  – коефіцієнт масовіддачі.

З рівняння 3 слідує, що  $\beta$  пропорційний  $D$ , що частково не співпадає з експериментальними даними і тому приймають, що  $z_0$  також залежить від  $D$ .

Левич [3] замість уявлення про плівки вводить поняття дифузійного пограничного шару, що представляє собою тонкий шар рідини, який прилягає до поверхні розділу фаз, в ньому відбувається молекулярна дифузія і різка зміна концентрації речовини.

В моделі дифузійного пограничного шару процес переносу також вважається стаціонарним, але не нехтують конвективним членом  $V \frac{\partial C}{\partial y}$  і тоді

рівняння 2 має вигляд

$$D \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} = V \frac{\partial C}{\partial y}. \quad (4)$$

Левич передбачає також, що поблизу поверхні розділу фаз утворюється в'язкий пограничний шар, в якому відбувається загасання турбулентних коливань по мірі наближення до поверхні. Лише у невеликій частині в'язкого шару (дифузійний пограничний шар) молекулярне перенесення переважає над турбулентним. Коефіцієнт масовіддачі в цьому випадку визначається за рівнянням:

$$\beta = \frac{D}{z_b} \text{Pr}_D^{1/n}, \quad (5)$$

де  $z_b$  – товщина в'язкого пограничного шару,  $\text{Pr}_D$  – дифузійний критерій Прандтля,  $n$  – показник ступеня, для систем газ – рідина приймається рівним 2. Як видно і в цьому випадку коефіцієнт масовіддачі пропорційний  $D$ .

У моделі проникнення Хігбі [4] приймається короткочасність контакту фаз і процес дифузії вважається несталим. По моделі проникнення профіль концентрацій змінюється не тільки в залежності від відстані від поверхні розділу фаз, але і від часу

$$\frac{\partial C}{\partial \theta} = D \cdot \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \quad (6)$$

де  $\theta$  – час контакту елементів поверхні.

Хігбі прийняв час контакту постійним для всіх елементів поверхні та одержав рівняння:

$$\beta = 2 \sqrt{\frac{D}{\pi \cdot \theta}}. \quad (7)$$

Основним висновком із моделі Хігбі є те, що коефіцієнт масовіддачі пропорційний коефіцієнту молекулярної дифузії у ступені 1/2, що краще узгоджується з експериментальними даними.

Данквертс [5] та незалежно від нього Кишиневський [6] розвинули модель проникнення, ввівши поняття оновлення поверхні контакту фаз. Передбачається, що до поверхні контакту фаз безперервно підводиться свіжа рідина і змиває порції рідини прореагованої з газом. В цьому випадку залежність  $\beta$  від  $D$  видається наступним рівнянням

$$\beta = \sqrt{D \cdot s}, \quad (8)$$

де  $S$  – час оновлення поверхні контакту фаз.

У цій моделі також коефіцієнт масовіддачі  $\beta$  пропорційний коефіцієнту дифузії  $D$  в ступені 1/2.

Однак, на думку Данквертса [5] в більшості випадків для плівкової моделі дані були б майже такими ж, що і для моделі оновлення і що ні одну з відомих моделей механізму переносу речовини не можна вважати достатньо повною, так як вони не розглядають взаємодію двофазних потоків.

Кількісні дані по масообміну при сульфатуванні органічної сировини газоподібним  $\text{SO}_3$  представлені дослідженнями Горффінгера та Лекавскої [7], Брострема [8], Джонсона та Крайнса [9], Земенкова з співавторами [10], Єфимова з співавторами [11], Дабіра зі співавторами [12], Подустова зі співавторами [13], Федеріко [14], Цуто з співавторами [15].

За даними Горффінгера та Лекавскої [7] швидкість реакції сульфатування вищих спиртів триоксидом сірки дуже висока та визначається за рівнянням

$$W = A \cdot K \cdot V_r, \quad (9)$$

де  $W$  – швидкість реакції,  $A$  – поправочний коефіцієнт, який враховує відхилення температури та тиску газу від нормальних умов та зменшення об'єму газу за рахунок абсорбції  $SO_3$ ,  $K$  – константа швидкості реакції,  $V_T$  – швидкість газу.

В роботі Брострема [8] відзначається, що хемосорбція органічною сировиною  $SO_3$  проходить в режимі миттєвої реакції і коефіцієнт масовіддачі може бути розрахований за критеріальним рівнянням

$$Nu_D = 0,079 \cdot Re_G^{0,67} \cdot Pr_D, \quad (10)$$

де  $Nu_D$  – дифузійний критерій Нусельта;  $Re_G$  – критерій Рейнольдса для газового потоку;  $Pr_D$  – дифузійний критерій Прандтля.

В роботі Джонсона та Крайнса [9] підтверджуються дані [8], але коефіцієнт масопередачі розрахований за рівнянням

$$Nu_D = 0,023 \cdot Re_G^{0,83} \cdot Pr_D^{0,44}. \quad (11)$$

Дослідження Земенкова зі співавторами [10] показали, що коефіцієнт масопередачі при сульфатуванні вищих спиртів  $SO_3$  може бути розрахований за рівнянням

$$K_G = 1,16 \cdot 10^{-5} \cdot Re_G \cdot h^{-0,2} \quad (12)$$

де  $K_G$  – коефіцієнт масопередачі,  $h$  – висота труби.

За даними Єфимова зі співавторами [11] слід, що при сульфатуванні оксіетильованих спиртів на навчальній ділянці труби відбувається різке зниження хемосорбції і відповідно зниження коефіцієнту масопередачі.

Автори вважають це зниження наявністю поверхневого опору за рахунок присутності поверхнево-активних речовин.

Дабіра зі співавторами [12] також розраховували коефіцієнт масопередачі використовуючи рівняння (11).

В роботі Подустова зі співавторами [13] коефіцієнт масопередачі розраховувався за рівнянням

$$K_G = 0,0087 \cdot V_G^{0,8}. \quad (13)$$

Федеріко [14] розраховували коефіцієнт масопередачі за наступним рівнянням

$$K_G = B \cdot Pr_g^{-0,704} \cdot U_0, \quad (14)$$

де  $B$  – постійний коефіцієнт;

$U_0$  розраховувалась за рівнянням

$$U_0 = \left( \frac{\tau_0}{\rho_{ж}} \right)^{1/2}, \quad (15)$$

де  $\tau_0$  – дотичне напруження на границі розділу фаз;  $\rho_{ж}$  – щільність рідини.

В роботі Цуто зі співавторами [15] показано, що реакцію сульфатування органічної сировини триоксидом сірки можна вважати миттєвою. Однак автори встановили, що співвідношення констант швидкостей реакції для різної сировини різні та наступні – алкілбензол:  $\alpha$  – олефіни: оксіетильований спирт : вищий спирт відповідно 1 : 130 : 180 : 600.

Коефіцієнт масопередачі розраховувався аналогічно, як у роботі [14].

Як показує аналіз літературних даних проведена значна кількість експериментальних досліджень і відповідно є велика кількість експериментальних даних по визначенню коефіцієнта масопередачі. Враховуючи, що проведення такого роду експериментальних досліджень є достатньо складним, з'являється необхідність проаналізувати наявні дані та використовувати одер-

жані рівняння у подальших наших розрахунках та математичному моделюванні процесу сульфатування органічної сировини газоподібним триоксидом сірки.

З метою одержання залежності коефіцієнта масопередачі при сульфатуванні органічної сировини газоподібним триоксидом сірки проводили експеримент при зміні швидкості газоповітряного потоку від 10 м/с до 20 м/с, при цьому розрахунки  $K_G$  проводили за вибраними для порівняння різними рівняннями. Аналіз одержаних даних дозволив вибрати найбільш оптимальні значення та відповідні їм рівняння, за якими виконували розрахунок коефіцієнтів масопередачі.

Були вибрані для порівняння наступні рівняння для розрахунку коефіцієнта масопередачі

$$Nu_D = 0,079 \cdot Re_G^{0,67} \cdot Pr_D \quad (10)$$

$$Nu_D = 0,023 \cdot Re_G^{0,83} \cdot Pr_D^{0,44} \quad (11)$$

$$Nu_D = 0,046 \cdot Re_G^{0,83} \cdot Pr_D^{0,44} \quad (16)$$

$$K_G = 0,0087 \cdot V_G^{0,8} \quad (13)$$

$$K_G = B \cdot Pr_D^{-0,704} \cdot U_0 \quad (14)$$

Для порівняння даних рівнянь необхідно привести перші три рівняння в залежність від  $K_G$ . В цьому випадку одержуємо:

$$K_G = 0,079 \cdot Re_G^{0,67} \cdot Pr_D \cdot \frac{D}{d} \quad (17)$$

$$K_G = 0,023 \cdot Re_G^{0,83} \cdot Pr_D^{0,44} \cdot \frac{D}{d} \quad (18)$$

$$K_G = 0,046 \cdot Re_G^{0,83} \cdot Pr_D^{0,44} \cdot \frac{D}{d}, \quad (19)$$

де  $d$  – внутрішній діаметр трубки реактора.

$$K_G = 0,0087 \cdot V_G^{0,8} \quad (13)$$

$$K_G = B \cdot Pr_D^{-0,704} \cdot U_0 \quad (14)$$

Результати розрахунків величини коефіцієнта масопередачі за даним рівняннями наведено у таблиці.

Таблиця

Залежність коефіцієнта масопередачі від швидкості газоповітряного потоку для різних рівнянь

Швидкість газоповітряного потоку, м/с	Рівняння				
	17	18	19	13	14
10	0,032956	0,03604	0,07208	0,054893	0,06917
12	0,037238	0,041928	0,083856	0,063513	0,080612
14	0,041289	0,047651	0,095302	0,071849	0,091418
16	0,045154	0,053236	0,106471	0,079949	0,102563
18	0,048861	0,058703	0,117406	0,087849	0,110135
20	0,052435	0,064068	0,128135	0,095575	0,119324

Як видно з таблиці величина коефіцієнту масопередачі для різних рівнянь має достатньо широкі межі. Аналіз одержаних результатів та аналіз літературних даних по зміні температури реакційної маси за довжиною реактора дозволяє рекомендувати для використання при математичному моделювання рівняння 19.

### Висновки

Проведений аналіз експериментальних даних взаємодії двофазних потоків в процесі сульфатування органічної речовини газоподібним триоксидом сірки в плівковому реакторі при різних швидкостях газоповітряного потоку дозволив вибрати оптимальні рівняння для розрахунків коефіцієнта масопередачі при математичному моделюванні процесу.

### Література

1. Рамм В.М. Абсорбция газов. Изд 2-е. – М.: Химия, 1976. – 655 с.
2. Sherwood T.K., Ryan J.M., Chem. Eng. Sci., 1959. V. 11, № 2, p. 81 – 91.
3. Левич В.Г. Физико-химическая гидродинамика / В.Г. Левич. – М.: Физматгиз, 1959. – 700 с.
4. R. Higbie. The rate of absorption of a pure gas in to a still liquid during short periods of exposure // Trans. AIChE. 1935. V. 31. P. 365-389.
5. Данквертс П.В. Газо-жидкостные реакции. – М.: Химия, 1973, 296 с.
6. Кишиневский М.Х. Модель обновления как модель стационарного концентрационного поля. – ЖПХ. – 1966. – № 39. – 1085 с.
7. Gorfinger A., Lekawska E. Kinetyka sulfonowania gazowym trojteenkiem siarki w reaktorze seselinoym na zasadzie wielokrotowego obiegu sulfomasy // Chem. Stoscw. – 1969. – Vol. 13, №4A. – P. 305–309.
8. Bromström, A. 1975. Mathematical model for simulating the sulphonation of dodecylbenzene with gaseous sulphur trioxide in an industrial reactor of Votator type. *Trans. Instn. Chem. Engrs.*, 53, 29 – 33.
9. Johnson, G.R., & Crynes, B.L. (1974). Modelling of a thin-film sulfur trioxide sulfonation reactor. *Ind. Engng Chem. Process Des. Dev.*, 13, 6 – 14.
10. Земенков Д.И. Исследование межфазного обмена при сульфатировании высших жирных спиртов серным ангидридом / Д.И. Земенков, В.Г. Правдин, И.И. Литвиненко // Химическая технология, 1979. – № 5. – С. 14 – 15.
11. Ефимов В.Т. Хемосорбция серного ангидрида этоксиалканами / В.Т. Ефимов, И.И. Литвиненко, В.Г. Правдин, А.П. Мельник, М.А. Подустов, Д.И. Земенков // Химическая промышленность, 1981. – № 1. – С. 19 – 20.
12. Dabir, B., Riazi, M.R., & Davoudirad, H.R. 1996. Modelling of Falling Film Reactors. *Chem. Engng. Sci.*, 51, 2553 – 2558.
13. Подустов М.О. Масопередача в системі газ–рідина при сульфатуванні органічної речовини / М.О. Подустов, В.І. Тошинський, О.А. Жученко, В.М. Петров // Наукові вісті НТУУ «КПІ», 2008. – № 1. – С. 128 – 131.
14. Federico I. Talens-Alession. 1999. The modelling of falling film chemical reactors. *Chem. Engng. Sci.*, 54, 1871 – 1881.
15. Tsuto K., Imamura S, Takei K., Majima K. Overall Reaction Rate for Sulfonation of Sulfation Reaction in Rising-Film Tubular Reactor. 1985, KAGAKU KOGAKU RONBUNSHU Vol. 11 Iss. 3, 259 – 266.