

Дзевочко О.М., к. техн. наук, доцент, Подустов М.О., д. техн. наук, професор,  
Дзевочко А.І., к. техн. наук

## СИСТЕМНИЙ АНАЛІЗ ПРОЦЕСУ СУЛЬФАТУВАННЯ У ВИРОБНИЦТВІ ПОВЕРХНЕВО-АКТИВНИХ РЕЧОВИН

*Національний технічний університет "Харківський політехнічний інститут"*

**Ключові слова:** сульфатування, поверхнево-активна речовина, трубчастий плівковий абсорбер.

**Вступ.** У сучасному світі досить широкого застосування набули поверхнево-активні речовини (ПАР). Завдяки особливості ПАР абсорбуватися на поверхні розділу фаз їх застосовують в якості емульгаторів, диспергаторів, змочувачів, піноутворювачів. ПАР використовують у виготовленні найрізноманітнішої продукції побутової хімії – чистячих та миючих засобів, фармацевтичних та косметичних препаратів, а також для технічних цілей [1].

Світові тенденції у сфері науково-технічного прогресу спрямовані на підвищення таких характеристик промислових виробництв як якість продукції, ресурсо- та енергозаощадження. Застосування ПАР сприяє інтенсифікації технологічних процесів, збільшення продуктивності праці, поліпшення якості продукції, економії сировини та енергії.

Промислове виробництво ПАР було створено в 40-х роках ХХ-го століття та бурхливо розвивається. У 1939 році було вироблено 14 тис. т ПАР, у 1980 році – 5 млн. т, у 2004 році близько 12 млн. т, у 2020 році близько 20 млн. т [2].

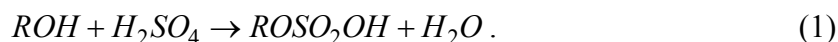
Основні стадії виробництва ПАР наступні: стадія одержання сульфатуючого агенту, стадія сульфатування, стадія нейтралізації, стадія очищення газоподібних викидів. На стадії сульфатування отримуємо проміжні продукти, які повинні задовольняти високим якісним показникам. Тому на цій стадії будемо проводити системний аналіз процесу сульфатування.

**Аналіз літературних даних.** Аналіз історії проведення процесу сульфатування показує, що практично усі промислові ПАР були отримані у різний час сульфатуванням органічних речовин сірчаною кислотою, олеумом, хлорсульфоною кислотою або триоксидом сірки.

Техніко-економічні показники процесу отримання ПАР тісно пов'язані з використанням сульфатуючого агенту. Обґрунтований вибір сульфатуючого агенту можливий при зіставленні технічних показників процесу і якості отриманих продуктів.

Розглянемо особливості і кінцеві результати, які отримані при взаємодії органічної речовини з різними сульфоагентами на прикладі вищих спиртів.

При сульфатуванні вищих спиртів сірчаною кислотою утворюються ефіри сірчаної кислоти [3]. Основна реакція наступна



При еквімолярному співвідношенні реагентів рівноважний ступінь конверсії первинних вищих спиртів становить 65 %. Реакція сульфатування вищих спиртів сірчаною кислотою екзотермічна, але головним чином через тепло, що виділяється при розведенні сірчаної кислоти спиртом і водою, що утворюється. Внаслідок цього тепловий ефект залежить від концентрації сірчаної кислоти і від її мольного співвідношення до вищого спирту.

Для підвищення рівноважного ступеня конверсії вищого спирту застосовують концентровану кислоту (98–100 %) в надлишку по відношенню до вищого спирту (1,8–2) : 1 або пропонується відганяти воду, що утворюється за допомогою вакууму, тоді ступінь сульфатування вищих спиртів досягає 80–90 %.

Однак такий низький ступінь сульфатування не задовольняє сучасним вимогам до ПАР. Застосування олеуму також призводить до аналогічних показників, що і сірчана кислота.

Для сульфатування вищих спиртів промислове застосування знайшла хлорсульфонова кислота [4]. Незворотність і висока швидкість цієї реакції забезпечують можливість використання еквімолярного співвідношення реагентів при практично повному перетворенні їх у алкілсірчану кислоту:



Це істотно знижує витрату вищого спирту і сульфатуючого агенту. Побічних реакцій практично немає, а єдиний супутній продукт (газоподібний HCl) можна утилізувати у вигляді 20–30 % соляної кислоти.

Останнім часом в якості сульфатуючого агенту набув велике значення газоподібний триоксид сірки [5]. Основна реакція наступна:



Головні труднощі в реалізації сульфатування вищих спиртів триоксидом сірки - дуже висока швидкість і велика екзотермічність реакції, що призводить до перегрівів суміші, розвитку побічних реакцій і потемніння продукту. Успіх був досягнутий завдяки застосуванню парів SO<sub>3</sub>, розбавлених повітрям до концентрації 3–7 % об. Це значно уповільнило дифузію SO<sub>3</sub> з газової фази в рідину і дозволило впоратися з відведенням тепла, що виділяється.

Враховуючи велику швидкість реакції і значне тепловиділення процес сульфатування органічної речовини передбачає наявність двох конструктивних елементів в апаратурному оформленні: контактного і теплообмінного [6]. При відведенні реакційного тепла від маси органічної речовини, що прореагувала (при поділі елементів) технологічна схема характеризується великим часом перебування реакційної маси в зоні процесу (від 20 хв. до 60 хв.). При відведенні тепла безпосередньо від елемента, де здійснюється контакт триоксиду сірки з органічною речовиною, час перебування реакційної маси становить кілька хвилин.

Абсорбери з великим часом перебування реакційної маси підрозділяються:

– об'ємні (барботажні), де контакт газоподібного триоксиду сірки та органічної речовини відбувається на поверхні бульбашок в об'ємі рідинної фази, а знімання тепла на змішувачу або через стінку охолоджуючої сорочки [7];

– струменеві, де охолодження речовини, що прореагувала відбувається після сепарації у виносних теплообмінниках [8].

В об'ємних абсорберах необхідно встановлювати змішуючі пристрої. При цьому збільшується поверхня обміну та інтенсифікується процес сульфатування. Об'ємні абсорбери з мішалкою знайшли широке застосування при дослідженні процесу сульфатування в лабораторних умовах.

Використання абсорберів з мішалкою у промислових умовах викладені недостатньо. Найбільш яскравим прикладом їх використання є установка сульфатування фірми «Маріо Баллестра».

Установка представляє каскад з 5 абсорберів. Загальний час перебування речовини – близько 40 хвилин. Досяжна ступінь сульфатування – 92 %, кольоровість отриманих продуктів – 2 одиниці за йодною шкалою. Як видно ступінь сульфатування при такому конструктивному оформленні недостатньо для сучасного рівня установок сульфатування.

Сульфатування в струмінних абсорберах [9] характеризується створенням високодисперсної рідинної фази з розвиненою поверхнею контакту. Взаємодія здійснюється подачею реагентів під тиском в зону контакту органічної речовини і газу. Однак у цьому випадку за один прохід не вдається повністю використовувати  $SO_3$  і з'являється необхідність в циркуляції реакційної маси, що збільшує її час перебування в абсорбері.

Промислові струмінні абсорбери завдяки тому, що є рециркуляція реакційної маси також мають невисокий ступінь сульфатування та значну кольоровість отриманих продуктів.

Схеми з малим часом перебування органічної речовини знайшли більш широке використання в технологічних процесах отримання ПАР.

Розроблено ряд схем, в яких зняття тепла проводиться безпосередньо при контакті газоподібного триоксиду сірки з органічною речовиною: роторні плівкові абсорбери, плівкові абсорбери з висхідним або низхідним потоком реагентів.

У роторних плівкових абсорберах [10] подача газоподібного триоксиду сірки здійснюється або знизу абсорберу, або розосереджена по його висоті.

При такому апаратурно-технологічному оформленні вдається досягти ступеня сульфатування органічної речовини на рівні 96–98 %. Однак роторні плівкові абсорбери складні у виготовленні та характеризуються підвищеними експлуатаційними витратами.

Останнім часом основне поширення отримали плівкові абсорбери з висхідним або низхідним потоком реагентів, де використовуються тільки гідродинамічні сили потоків.

Плівкові абсорбери з висхідною прямою течією мають розвинену структуру, а відповідно кращі тепло- і масообмінні характеристики порівняно з низхідним рухом фаз. Тим не менш в багатотрубному варіанті виникають великі труднощі при організації рівномірного розподілу газу та органічної речовини по окремих трубках. Власне це їх основний недолік.

Абсорбери з низхідним рухом фаз можуть бути щільні [11] і трубчасті [12]. В абсорберах щільного типу отримують продукти високої якості, але вони поступаються трубчастим через простоту конструкції останніх. В трубчастих абсорберах органічна речовина стікає по внутрішній стінці трубки, а газоподібний триоксид сірки подається по центру трубки.

Яскравим прикладом таких абсорберів є абсорбери фірми "Баллестра". Органічна речовина і  $SO_3$  подаються паралельно по трубкам абсорбера, реагують і реакційна маса виходить з дна абсорбера в сепаратор. Тепло реакції видаляється охолоджувальною во-

дою. При сульфатуванні вищих спиртів досягається ступінь сульфатування на рівні 97–99 %, кольоровість отриманих продуктів 1 од. за йодною шкалою.

Таким чином можна стверджувати, що таке апаратно-технологічне оформлення процесу сульфатування є в даний час найбільш перспективним для використання в промислових умовах.

**Мета роботи.** Провести системний аналіз процесу сульфатування в трубчастому плівковому абсорбері.

**Основна частина.** Для проведення системного аналізу запропонована конструкція абсорбера за схемою, яка наведена на рис. 1.

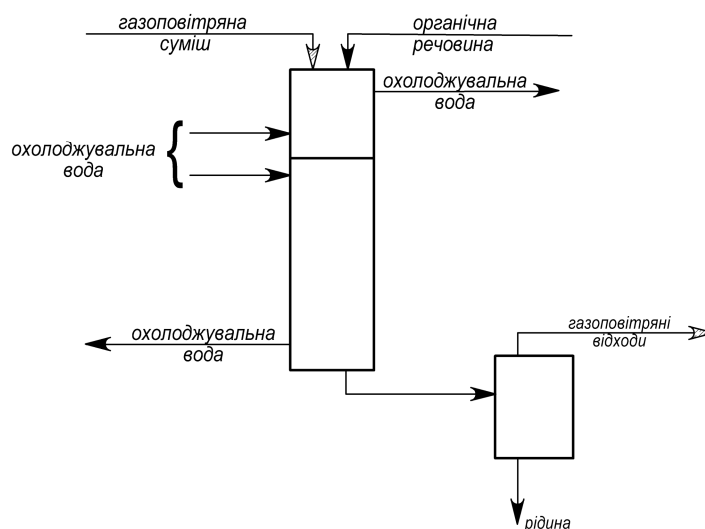


Рисунок 1 – Схема трубчастого плівкового абсорбера

Газоповітряна суміш з вмістом 3–6 % об. триоксиду сірки подається у верхню частину абсорбера та поділяється по реакційним трубкам. Органічна речовина також подається у верхню частину абсорбера і стікає у вигляді плівки по внутрішнім частинам реакційних трубок. У результаті взаємодії триоксиду сірки з органічною речовиною утворюється проміжний продукт. Для зняття тепла реакції реакційні труби охолоджуються водою: верхня частина протіканням газу, нижня частина протіканням рідини. З виходу абсорбера газорідинний потік розділяється в циклоні на рідину та газоповітряні відходи.

Проектування процесу сульфатування в трубчастих плівкових абсорберах вимагає детального знання впливу тепло- та масообмінних процесів на ступінь сульфатування та кольоровість отриманих продуктів.

Взаємодія двофазних потоків, яким є процес плівкового сульфатування органічної речовини триоксидом сірки, характеризується різноманітними хімічними та фізичними явищами, пов'язаними між собою та визначаючими якісні показники отриманих продуктів. 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 розділу фаз.

В загальному вигляді перенос речовини від поверхні розділу фаз в глибоку рідинну фазу розглядають на основі рівнянь гідродинаміки і конвективної дифузії. Якщо обме-

житися розглядом дифузії в одному напрямку, перпендикулярному напрямку руху середовища, то рівняння конвективної дифузії буде мати вигляд

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} - V_p \frac{\partial C}{\partial z}, \quad (4)$$

де  $C$  – концентрація компонента в глибині фази, моль/м<sup>3</sup>;  $t$  – час, с;  $D$  – коефіцієнт дифузії, м<sup>2</sup>/с;  $V_p$  – швидкість рідинної фази, м/с;  $z$  – вісь руху середовища;  $y$  – вісь напрямку дифузії.

Рішення даного рівняння в загальному вигляді неможливо і тому використовують різні спрощені моделі: плівкова модель Льюїса – Уїтмена [13], модель дифузійного пограничного шару Левича [14], модель Хігбі [15], модель Данквертса [16].

У плівковій (двохплівковій) моделі передбачається з обох сторін від поверхні розділу фаз утворюється ламінарно рухомі плівки, що відокремлюють поверхню фаз від ядра потоку фаз.

Рівняння набуває вигляд

$$D \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} = 0. \quad (5)$$

Інтегруючи дане рівняння одержуємо:

$$\beta = \frac{D}{\delta}, \quad (6)$$

де  $\delta$  – товщина плівки, м  $\beta$  – коефіцієнт масовіддачі, м/с.

З рівняння (6) слідує, що  $\beta$  пропорційний  $D$ , що частково не співпадає з експериментальними даними і тому приймають, що  $\beta$  також залежить від  $D$ .

Левич 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  $V_p \frac{\partial C}{\partial z}$  і тоді рівняння (5) має вигляд

$$D \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} = V_p \frac{\partial C}{\partial z}. \quad (7)$$

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 невеликій частини в'язкого шару (дифузійний пограничний шар) молекулярне перенесення переважає над турбулентним. Коефіцієнт масовіддачі в цьому випадку визначається за рівнянням:

$$\beta = \frac{D}{\delta_b} Pr_D^{1/n}, \quad (8)$$

де  $\delta_b$  – товщина в'язкого пограничного шару, м;  $Pr_D$  – дифузійний критерій Прандтля.

Як видно і в цьому випадку коефіцієнт масовіддачі пропорційний  $D$ .

У моделі проникнення Хігбі 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

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \cdot \frac{\partial^2 C}{\partial y^2}, \quad (9)$$

де  $t$  – час контакту елементів поверхні, с.

Коефіцієнт масовіддачі визначається за рівнянням:

$$\beta = 2 \sqrt{\frac{D}{\pi \cdot \theta}}. \quad (10)$$

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 розвинул 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:

$$\beta = \sqrt{D \cdot s}, \quad (11)$$

де  $s$  – швидкість оновлення поверхні контакту фаз,  $s^{-1}$ .

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

Як видно, ні одну з відомих моделей механізму переносу речовини не можна вважати достатньо повною, так як вони не розглядають взаємодію двофазних потоків.

Автори запропонували представляти процес сульфатування в трубчастому плівковому абсорбері наступними стадіями: процес масопередачі газоподібного триоксиду сірки до поверхні розділу фаз; процес абсорбції триоксиду сірки органічною речовиною з проходженням екзотермічної хімічної реакції; процес теплообміну між рідиною фазою та газоповітряним потоком; процес теплообміну між рідиною фазою та потоком охолоджувальної води.

Аналіз коефіцієнтів масопередачі, які використовуються різними авторами показав, що найбільш близькі дані до експериментальних даних Гутьєрреса [17] отримані з наступного рівняння [18]

$$K_{\Gamma} = B \cdot Pr_D^{-0,704} \cdot \left( \frac{\tau_{\Gamma P}}{\rho_{\Gamma}} \right)^{0,5}, \quad (12)$$

де  $B$  – постійний коефіцієнт;  $\tau_{\Gamma P}$  – дотичне напруження на границі розділу фаз;  $Pa$ ;  $\rho_{\Gamma}$  – густина газоповітряного потоку,  $kg/m^3$ .

Аналіз процесу абсорбції показав, що у верхній частині абсорбера абсорбція триоксиду сірки проходить на реакційній поверхні поблизу поверхні розділу фаз з одночасним проходженням значно швидкої хімічної реакції. За літературними даними хімічна реакція між органічною речовиною та триоксидом сірки проходить у вигляді послідовних реакцій, одна з яких проходить з утворенням цільового продукту і протікає на реакційній поверхні поблизу поверхні розділу фаз, друга з утворенням побічних темно пофарбованих продуктів в рідинній фазі. У нижній частині абсорбера в зв'язку зі зменшенням рушійної сили процесу, а також незначною кількістю органічної речовини є можливість вважати, що абсорбція проходить на реакційній поверхні з утворенням алкілполісірчаної кислоти, а послідовні реакції проходять в об'ємі рідинної фази.

Проходження хімічних реакцій представлено схемою



де  $A$  – вихідна органічна речовина;  $R$  – цільовий продукт;  $S$  – побічний продукт.

Тобто при взаємодії органічної речовини з триоксидом сірки утворюється цільовий продукт  $R$  з константою швидкості  $k_1$ , який може розлагатися з утворенням побічного продукту  $S$  з константою швидкості  $k_2$ .

Кінетичні рівняння для даної схеми наступні

$$\frac{dC_A}{d\tau} = -k \cdot C_A; \quad (15)$$

$$\frac{dC_R}{d\tau} = k_1 \cdot C_A - k_2 \cdot C_R; \quad (16)$$

$$\frac{dC_S}{d\tau} = k_2 \cdot C_R. \quad (17)$$

Для того, щоб перейти до рівнянь для розрахунку складу продуктів необхідно виключити час. Для цього візьмемо відношення кінетичних рівнянь (16) та (17) до кінетичного рівняння (15).

$$\frac{dC_R}{dC_A} = \frac{k_2}{k_1} \cdot \frac{C_R}{C_A} - 1; \quad (18)$$

$$\frac{dC_S}{dC_A} = -\frac{k_2}{k_1} \cdot \frac{C_R}{C_A}. \quad (19)$$

По довжині реакційної трубки відбуваються зміни і констант швидкості і складу продуктів реакції. Тому розрахунок ведеться шляхом чисельного інтегрування. Тоді рішення рівняння (18) буде мати вигляд

$$\frac{C_R}{C_{A0}} = \frac{1}{1 - \frac{k_2}{k_1}} \left[ \left( \frac{C_A}{C_{A0}} \right)^{k_2/k_1} - \frac{C_A}{C_{A0}} \right] + \frac{C_{R0}}{C_{A0}} \cdot \left( \frac{C_A}{C_{A0}} \right)^{k_2/k_1}, \quad (20)$$

де  $C_{A0}$  – концентрація вихідної органічної речовини на елементарному кроці, моль/м<sup>3</sup>;  
 $C_{R0}$  – концентрація цільового продукту на елементарному кроці, моль/м<sup>3</sup>.

Відношення констант швидкостей визначається за даними авторів [19]

$$\frac{k_2}{k_1} = 0,67 \cdot \exp\left(-\frac{255}{T_p}\right). \quad (21)$$

Для визначення концентрації побічних продуктів в будь-якому перетині реакційної трубки складаємо рівняння матеріального балансу

$$\Delta C_A + \Delta C_R + \Delta C_S = 0, \quad (22)$$

де  $\Delta C_A, \Delta C_R, \Delta C_S$  зміна концентрації речовин  $A, R, S$  від перетину до перетину, моль/м<sup>3</sup>.

Рівняння матеріального балансу з урахуванням розподілу триоксиду сірки має вигляд:

$$\Delta C_B - \Delta C_R - \Delta C_A = 0. \quad (23)$$

Концентрацію прореагованого триоксиду сірки визначаємо з виразу

$$\Delta C_B = \frac{\Delta G_B}{Q_p}, \quad (24)$$

де  $\Delta G_B$  – кількість прореагованого триоксиду сірки, моль/с;  $Q_p$  – об'ємна витрата рідинної фази, м<sup>3</sup>/с.

На кожному елементарному кроці абсорбується певна кількість триоксиду сірки

$$\Delta G_B = K_G \cdot \Delta F \cdot \Delta C_B, \quad (25)$$

де  $K_G$  – коефіцієнт масопередачі, м/с;  $\Delta F$  – площа поверхні, м<sup>2</sup>.

Підставляючи вираз (24) в (23) отримаємо



$$\Delta C_A + \Delta C_R + \frac{\Delta G_B}{Q_p} = 0. \quad (26)$$

Якщо на кожному кроці відома кількість прореагованого триоксиду сірки  $\Delta G_B$ , то рівняння (26) з рахуванням (20) представляє собою нелінійні рівняння відносно  $C_A$ . Після рішення цього рівняння за знайденим  $C_A$  визначаємо  $C_R$  за рівнянням (20). Після чого знаходимо  $\Delta C_A$  та  $\Delta C_R$  і за рівнянням (22) визначаємо  $\Delta C_S$ .

Знаючи  $C_R$  розраховують ступінь сульфатування

$$\eta = \frac{C_R}{C_{A0}} \cdot 100, \quad (27)$$

де  $C_{A0}$  – початкова концентрація вихідної органічної речовини, моль/м<sup>3</sup>;  $C_R$  – концентрація цільового продукту, моль/м<sup>3</sup>.

Знаючи  $C_S$  розраховують кольоровість отриманих продукті за рівняння (19) з урахуванням фракції вищих спиртів

$$j = 0,4 \cdot \exp \left[ 14 \left( \frac{C_S}{C_{A0}} + 0,0442 \right) \right]. \quad (28)$$

При розрахунках коефіцієнта теплопередачі від рідини до газу, коли дифузійні і теплові числа Прандтля близькі до одиниці можливо використання рівняння

$$K_{\Gamma\Gamma} = K_{\Gamma} \cdot c_{\Gamma} \cdot \rho_{\Gamma} \cdot \left( \frac{Pr_D}{Pr_{\Gamma}} \right)^{0,67}, \quad (29)$$

де  $K_{\Gamma}$  – коефіцієнт масопередачі, м/с;  $c_{\Gamma}$  – питома теплоємність газоповітряного потоку, Дж/(кг·К);  $\rho_{\Gamma}$  – густина газоповітряного потоку, кг/м<sup>3</sup>;  $Pr_D$  – дифузійний критерій Прандтля;  $Pr_{\Gamma}$  – тепловий критерій Прандтля.

Коефіцієнт теплопередачі від рідинної фази до охолоджувальної води визначається за класичним рівнянням:

$$K_{\Gamma X} = \frac{1}{\frac{1}{\alpha_1} + \frac{\delta_{ст}}{\lambda_{ст}} + \frac{1}{\alpha_2}}, \quad (30)$$

де  $\alpha_1$  – коефіцієнт тепловіддачі від рідинної фази до стінки, Вт/м<sup>2</sup> К;  $\alpha_2$  – коефіцієнт тепловіддачі від стінки до охолоджувальної води, Вт/м<sup>2</sup> К;  $\delta_{ст}$  – товщина стінки реакційної труби, м;  $\lambda_{ст}$  – питома теплопровідність стінки, Вт/м К.

Коефіцієнт тепловіддачі обчислюють наступним чином. Коефіцієнт тепловіддачі від рідинної фази до стінки реакційної труби має складну залежність від змін фізико-хімічних параметрів у процесі руху плівки рідини. Ці питання були розглянуті у літературі [20, 21]. За базове рівняння були вибрані експериментальні дані авторів [20]:

$$\alpha_1 = 0,34 \frac{\lambda_p}{d} \left( \frac{\rho_p}{\rho_\Gamma} \right)^{0,28} \cdot \left( \frac{d \cdot G_{\Gamma p}}{\mu_p} \right)^{0,87} \cdot Pr_\Gamma^{0,4}, \quad (31)$$

де  $\lambda_p$  – питома теплопровідність рідинної фази, Вт/(м·К);  $d$  – діаметр реакційної труби, м;  $\rho_p$  – густина рідинної фази, кг/м<sup>3</sup>;  $\rho_\Gamma$  – густина газоповітряного потоку, кг/м<sup>3</sup>;  $G_{\Gamma p}$  – масова витрата газоповітряного потоку, кг/с;  $\mu_p$  – динамічна в'язкість рідинної фази, Па·с;  $Pr_\Gamma$  – тепловий критерій Прандтля.

Як показали наступні розрахунки вибір цього рівня дав можливість приблизити температурні профілі по довжині реакційної трубки до реальних експериментальних даних [17].

Тепловіддача від стінки до однофазного потоку вивчена достатньо. Тому для розрахунку коефіцієнту тепловіддачі від стінки реакційної трубки до охолоджувального потоку води при його турбулентному руху використовується наступне рівняння [22]:

$$Nu_X = 0,021 \cdot Re_X^{0,8} \cdot Pr_X^{0,4} \left( \frac{Pr_X}{Pr_{CT}} \right)^{0,25}, \quad (32)$$

де  $Nu_X$  – критерій Нуссельта для потоку охолоджувальної води;  $Re_X$  – критерій Рейнольдса для потоку охолоджувальної води;  $Pr_X$  – критерій Прандтля для потоку охолоджувальної води;  $Pr_{CT}$  – критерій Прандтля для потоку охолоджувальної води при температурі стінки.

Розкрив критерії маємо:

$$\frac{\alpha_2 \cdot d_{\text{екв}}}{\lambda_X} = 0,021 \left( \frac{V_X \cdot d_{\text{екв}} \cdot \rho_X}{\mu_X} \right)^{0,8} \cdot \left( \frac{c_X \cdot \mu_X}{\lambda_X} \right)^{0,4}, \quad (33)$$

де  $d_{\text{екв}}$  – еквівалентний діаметр, м;  $\lambda_X$  – питома теплопровідність охолоджувальної води, Вт/(м·К);  $V_X$  – швидкість потоку охолоджувальної води, м/с;  $\rho_X$  – густина охолоджувальної води, кг/м<sup>3</sup>;  $\mu_X$  – динамічна в'язкість охолоджувальної води, Па·с;  $c_X$  – питома теплоємність охолоджувальної води, Дж/(кг·К).

Діаметр еквівалентний розраховувався наступним чином. Для випадку теплообміну «труба в трубі»:

$$d_{\text{екв}} = d_{\text{вк}} - d_{\text{н}}, \quad (34)$$

де:  $d_{\text{вк}}$  – внутрішній діаметр зовнішньої труби, м;  $d_{\text{н}}$  – зовнішній діаметр реакційної труби, м.

Перетворивши рівняння (33) отримаємо:

$$\alpha_2 = 0,021 \cdot \frac{\lambda_X}{d_{\text{екв}}} \cdot \left( \frac{V_X \cdot d_{\text{екв}} \cdot \rho_X}{\mu_X} \right)^{0,8} \cdot \left( \frac{c_X \cdot \mu_X}{\lambda_X} \right)^{0,4} \quad (35)$$

Наступний аналіз проводився за допомогою математичного моделювання трубчастого плівкового абсорбера. За основу математичної моделі була взята математична модель, яка наведена в [23]. Результати математичного моделювання показані на рис. 2.

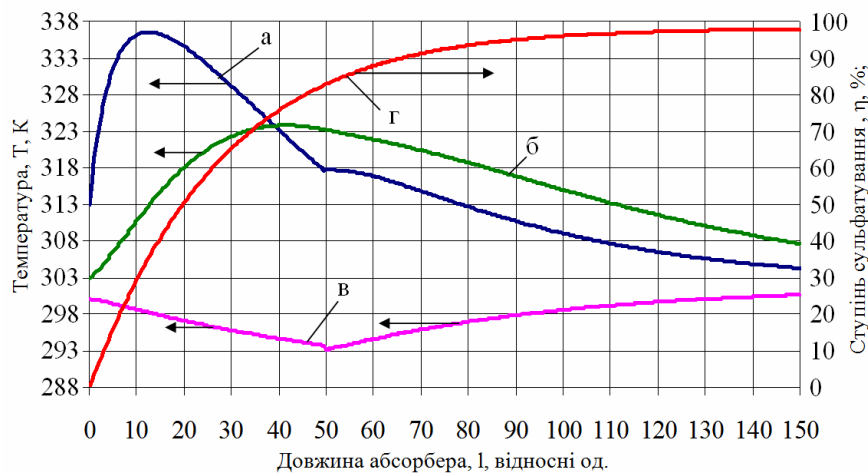


Рисунок 2 – Залежність температури рідинної фази (а), температура газоповітряного потоку (б), температури охолоджувальної води (в) та ступеня сульфатування (г) за довжиною абсорбера ( $V_{\Gamma}=20$  м/с)

Вихідні дані органічна речовина – суміш вищого спирту фр.  $C_{12}-C_{14}$  та моноетаноламиду жирних кислот кокосової олії в співвідношенні 22 : 8, температура рідинної фази 313 К, температура газоповітряного потоку 303 К, температура охолоджувальної води 293 К, лінійна щільність зрошування рідини  $0,82 \cdot 10^4$  м<sup>2</sup>/с, швидкість газоповітряного потоку 20 м/с, мольне співвідношення  $SO_3$ : органічна речовина 1,08:1,0, концентрація триоксиду сірки в газоповітряному потоці 3,7 % об., витрата охолоджувальної води у верхню секцію склала 0,14 кг/с, в нижню – 0,05 кг/с.

Як видно з рис. 2 температура рідинної фази піднімається на 1/12 довжини абсорбера до 336 К, а потім знижується до 305 К. Температура газоповітряного потоку максимальна на чверті довжини абсорбера, а потім знижується до 307 К. Температура охолоджувальної води у верхній частині абсорбера змінюється з 293 К до 300 К, а у нижній частині з 93 К до 300 К. Ступінь сульфатування 97,9 %, кольоровість отриманих продуктів 1 одиниця по йодній шкалі.

Таким чином системний аналіз процесу сульфатування в трубчастих плівкових абсорберах показав можливість досягти високих якісних показників отриманих продуктів і таку технологію необхідно використовувати при відбудові виробництв поверхнево-активних речовин в Україні.

### **Висновки**

1. Наведено основні недоліки та переваги сульфатуючих агентів в технології поверхнево-активних речовин.
2. Надано характеристики арматурно-технологічних схем процесу сульфатування органічних речовин.
3. Запропоновано представляти процес сульфатування в трубчастому плівковому абсорберу чотирма стадіями.
4. Наведена методика розрахунку ступені сульфатування і кольоровості отриманих продуктів.
5. Приведено результати математичного моделювання процесу сульфатування в трубчастому плівковому абсорбері.
6. Показано можливість досягнення високих якісних показників отриманого продукту: ступінь сульфатування 97,9 %, кольоровість 1 одиниця по йодній шкалі.

### **Література**

1. Поверхностно-активные вещества в бытовой химии: Обзор информации. – К.: ВНИИХИМПРОЕКТ. 1999. 86 с.
2. Мировой рынок органических поверхностно-активных веществ. Маркетинговое исследование: тренды, анализ и прогноз. URL : <http://www.indexbox.ru/reports/mirovoj-rynok-organicheskikh-poverhnostno-aktivnyh-veshestv-marketingovoe-issledovanie-trendy-analiz-i-prognoz/>. 2020 р.
3. Вережников В.Н., Гермашева И.И., Крысин М.Ю. Коллоидная химия поверхностно-активных веществ : учеб. пособ. Санкт\_Петербург: Лань, 2015. 304 с.
4. Джилберт Э.Е. Сульфирование органических соединений: пер. с англ. / под ред. А.И. Гершеновича. М.: Химия, 1969. 416 с.
5. Torres J.F., Diaz L., Sanchez F.J. Falling film reactor for methyl ester sulphonation with gaseous sulphur trioxide. Ing. Investig. 2009. Vol. 29. No. 3 PP. 48–53.
6. Борисов Г.С., Брыков В.П., Дыгнерский Ю.И. Основные процессы и аппараты химической технологии. Москва : Альянс, 2008. 496 с.
7. Torres J. A., Sulfonation/Sulfation Processing Technology for Anionic Surfactant Manufacture. Advances in Chemical Engineering. 2012. P. 269–294.
8. Бучинський А.К., Коваленко В.С. Основи технології та техніки абсорбційних процесів : навч. посіб. Днепропетровск : УДХТУ, 2004. 155 с.
9. Sulphonierverfahren und vorrichtung : пат. 272333 ФРГ, МКИ С07с 139/00. № 272333/77 ; заявл. 24.05.77 ; опубл. 15.12.77 ; НКИ С07с 141/00. 7 с.
10. Process for continuous sulphonation and/or sulphonation of organic compounds : пат. 1496266 Великобритания, МКИ С07С 139/00. № 23687/75 ; заявл. 30.05.75 ; опубл. 30.12.77 ; НКИ С2С. 8 с.
11. Method for sulphonatizing and sulphatizing organic compounds with sulphur trioxide and apparatus therefore : пат. 3931273 США, МКИ С07с 141/02. № 114973/71; заявл. 12.02.71 ; опубл. 06.01.75 ; НКИ 260–458. 6 с.
12. Sulfonating method : пат. 4185030 США, МКИ С07с 13/00. № 690652/76; заявл. 27.05.76 ; опубл. 22.01.80 ; НКИ 260–458. 7с.
13. Кафаров В.В. Основы массопередачи: М.: Высшая школа. 1979. 439 с.
14. Рамм В.М. Абсорбция газов : М.: Химия, 1976. 655 с.
15. Higbie R. The rate of absorption of a pure gas in to a still liquid during short periods of exposure. Trans. AIChE. 1935. Vol. 31. P. 365–389.

16. Данквертс П.В. Газо-жидкостные реакции: Москва: Химия, 1973.
17. Talens F.L. The effect of supercritical gas velocity wavy films its use in enhancing the performance of falling film reactor. Chem. Eng. Technol. 2000. Vol. 23, No. 7. P. 629–632.
18. Federico I. Talens-Aleson. The modelling of falling film chemical reactors. Chem. Engng. Sci. 1999. Vol. 54. P. 1871–1881.
19. Правдин В. Г., Подустов М. А., Земенков Д. И. Сульфирование и сульфатирование нефтехимических продуктов газообразным серным ангидридом в производстве ПАВ. Москва : ЦНИИТЭНефтехим, 1981. 44 с.
20. Johnson G.R., Grynes B.L. Modeling of a thin-film sulfur trioxide sulfonation reactor. Ind. Eng. Chem. Process. 1974. Vol. 13, No. 1. P. 6–35.
21. Diaz L. Análisis hidrodinámico de un reactor de película descendente para lasulfonación de ésteres metílicos derivados del aceite de palma, [M.Sc Thesis], Universidad Nacional de Colombia, Bogota, Colombia, 2009.
22. Дзевочко А.І., Подустов М.О., Жерелюк Є.Є. Математичне моделювання процесів тепло та масообміну в трубчастому реакторі сульфатування. Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я : тези доп. XXV міжнар. наук.-практ. конф., (м. Харків, 17–19 трав. 2017 р.). Харків, 2017. С. 22.
23. Дзевочко О.М., Подустов М.О., Дзевочко А.І. Аналіз процесу теплообміну в трубчастому плівковому абсорбері при сульфатуванні сумішей органічних речовин. Інтегровані технології та енергозбереження. Х. НТУ "ХПІ". 2022. № 1. С. 20–30.

Bibliography (transliterated)

1. Poverkhnostno-aktivnie veshchestva v bitovoi khimii: Obzor informatsii. – К.: VNIKhIMPROEKT. 1999. 86 p.
2. Mirovoi rinek organicheskikh poverkhnostno-aktivnikh veshchestv. Marketingovoe issledovanie: trendi, analiz i prognoz. URL : <http://www.indexbox.ru/reports/mirovoj-rynok-organicheskikh-poverkhnostno-aktivnykh-veshestv-marketingovoe-issledovanie-trendy-analiz-i-prognoz/> . 2020 r.
3. Verezhnikov V.N., Germasheva I.I., Krisin M.Yu. Kolloidnaya khimiya poverkhnostno-aktivnikh veshchestv : ucheb. posob. Sankt\_Peterburg: Lan, 2015. 304 p.
4. Dzhilbert E.E. Sulfirovanie organicheskikh soedinenii: per. s angl. / pod red. A.I. Gershenovicha. M.: Khimiya, 1969. 416 p.
5. Torres J.F., Diaz L., Sanchez F.J. Falling film reactor for methyl ester sulphonation with gaseous sulphur trioxide. Ing. Investig.2009. Vol. 29. No. 3 PP. 48–53.
6. Borisov G.S., Brikov V.P., Ditnerskii Yu.I. Osnovnie protsessi i apparati khimicheskoi tekhnologii. Moskva : Alyans, 2008. 496 p.
7. Torres J. A., Sulphonation/Sulfation Processing Technology for Anionic Surfactant Manufacture. Advances in Chemical Engineering. 2012. P. 269–294.
8. Buchynskiy A.K., Kovalenko V.S. Osnovy tekhnologii ta tekhniki absorbttsiinykh protsesiv : navch. posib. Dnepropetrovsk : UDKhTU, 2004. 155 p.
9. Sulphoniervverfahren und vorrichtung : pat. 272333 FRG, MKI S07s 139/00. № 2723333/77 ; zayavl. 24.05.77 ; opubl. 15.12.77 ; NKI S07s 141/00. 7 p.
10. Process for continuous sulphonation and/or sulphonation of organic compounds : pat. 1496266 Velikobritaniya, MKI S07S 139/00. № 23687/75 ; zayavl. 30.05.75 ; opubl. 30.12.77 ; NKI S2S. 8 p.

11. Method for sulphonatizing and sulphatizing organic compounds with sulphur trioxide and apparatus therefore : pat. 3931273 SShA, MKI S07s 141/02. № 114973/71; zayavl. 12.02.71 ; opubl. 06.01.75 ; NKI 260–458. 6 p.
12. Sulfonating method : pat. 4185030 SShA, MKI S07s 13/00. № 690652/76; zayavl. 27.05.76 ; opubl. 22.01.80 ; NKI 260–458. 7 p.
13. Kafarov V.V. Osnovi massoperedachi: M.: Visshaya shkola. 1979. 439 p.
14. Ramm V.M. Absorbtsiya gazov : M.: Khimiya, 1976. 655 p.
15. Higbie R. The rate of absorption of a pure gas in to a still liquid during short periods of exposure. Trans. AIChE. 1935. Vol. 31. P. 365–389.
16. Dankverts P.V. Gazo-zhidkostnie reaktsii: Moskva: Khimiya , 1973.
17. Talens F.L. The effect of supercritical gas velocity wavy films its use in enhancing the performance of falling film reactor. Chem. Eng. Technol. 2000. Vol. 23, No. 7. P. 629–632.
18. Federico I. Talens-Alession. The modelling of falling film chemical reactors. Chem. Engng. Sci. 1999. Vol. 54. P. 1871–1881.
19. Pravdin V. G., Podustov M. A., Zemenkov D. I. Sulfirovanie i sulfatirovanie neftekhimicheskikh produktov gazoobraznim sernim angidridom v proizvodstve PAV. Moskva : TsNIITENeftekhim, 1981. 44 p.
20. Johnson G.R., Grynes B.L. Modeling of a thin-film sulfur trioxide sulfonation reactor. Ind. Eng. Chem. Process. 1974. Vol. 13, No. 1. P. 6–35.
21. Diaz L. Análisis hidrodinámico de un reactor de película descendente para la sulfonación de ésteres metílicos derivados del aceite de palma, [M.Sc Thesis], Universidad Nacional de Colombia, Bogota, Colombia, 2009.
22. Dzevochko A.I., Podustov M.O., Zherelyuk Є.Є. Matematichne modelyuvannya protsesiv teplo ta masoobminu v trubchastomu reaktori sulfatuvannya. Informatsiini tekhnologii: nauka, tekhnika, tekhnologiya, osvita, zdorov'ya : tezi dop. XXV mizhnar. nauk.-prakt. konf., (m. Kharkiv, 17–19 trav. 2017 r.). Kharkiv, 2017. P. 22.
23. Dzevochko O.M., Podustov M.O., Dzevochko A.I. Analiz protsesu teploobminu v trubchastomu plivkovomu absorberi pri sulfatuvanni sumishei organichnikh rechovin. Integrovani tekhnologii ta yenergozberzhennya. Kh. NTU "KhPI". 2022. № 1. P. 20–30.

УДК 661.185 : 66.02

Дзевочко О.М., к. техн. наук, доцент, Подустов М.О., д. техн. наук, професор,  
Дзевочко А.І., к. техн. наук

### **СИСТЕМНИЙ АНАЛІЗ ПРОЦЕСУ СУЛЬФАТУВАННЯ У ВИРОБНИЦТВІ ПОВЕРХНЕВО-АКТИВНИХ РЕЧОВИН**

Наведено дані про застосування поверхнево-активних речовин у різних областях промисловості України. Показано бурхливий розвиток виробництва поверхнево-активних речовин. Приведені основні стадії виробництва поверхнево-активних речовин. Показано, що стадія сульфатування органічних речовин є основною, на якій досягаються високі якісні показники отриманих продуктів.

Наведено основні недоліки та переваги сульфатуючих агентів в технології поверхнево-активних речовин. Надано характеристику апаратурно-технологічних схем процесу сульфатування органічних речовин.

Стверджується, що використання трубчастих плівкових абсорберів з низхідним потоком фаз в даний час є найбільш перспективним для використання в промислових умовах.

Наведені рівняння з конвективної дифузії для спрощених моделей Льюїса – Уйтмена, Левича, Хігбі, Данквертса.

Запропоновано представляти процес сульфатування в трубчастому плівковому абсорбері наступними стадіями: процес масопередачі газоподібного триоксиду сірки до поверхні розділу фаз, процес абсорбції триоксиду сірки органічною речовиною з проходженням екзотермічної хімічної реакції, процес теплообміну між рідинною фазою та газоповітряним потоком, процес теплообміну між рідинною фазою та потоком охолоджувальної води. Наведено рівняння для розрахунку коефіцієнта масопередачі, яке дозволяє отримувати дані близькі з експериментальними даними Гутгерреса. Показано проходження послідовних хімічних реакцій при абсорбції триоксиду сірки органічною сировиною. Наведені кінетичні рівняння і методики розрахунку ступені сульфатування і кольоровості отриманих продуктів. Наведено основні рівняння для розрахунків коефіцієнтів теплопередачі та коефіцієнтів тепловіддачі.

Наведені результати математичного моделювання процесу сульфатування в трубчастому плівковому абсорбері.

Показана можливість досягнення високих якісних показників отриманого продукту: ступінь сульфатування 97,9 %, кольоровість 1 одиниця по йодній шкалі.

**Ключові слова:** сульфатування, поверхнево-активна речовина, трубчастий плівковий абсорбер.

Дзевочко А.М., к.техн.наук, доцент, Подустов М.А, д.техн.наук, професор, Дзевочко А.И., к.техн.наук.

## **СИСТЕМНЫЙ АНАЛИЗ ПРОЦЕССА СУЛЬФАТИРОВАНИЯ В ПРОИЗВОДСТВЕ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ**

Представлены данные о применении поверхностно-активных веществ в различных областях промышленности Украины. Показано бурное развитие производства поверхностно-активных веществ. Приведены главные стадии производства поверхностно-активных веществ. Показано, что стадия сульфатирования органических веществ является основополагающей, на которой достигаются высокие качественные показатели полученных продуктов.

Приведены основные недостатки и преимущества сульфатирующих агентов в технологии поверхностно-активных веществ. Дана характеристика аппаратурно-технологических схем процесса сульфатирования органических веществ.

Утверждается, что использование трубчатых пленочных абсорберов с нисходящим потоком фаз в настоящее время наиболее перспективно для использования в промышленных условиях.

Приведены уравнения по конвективной диффузии для упрощенных моделей Льюїса – Уйтмена, Левича, Хігбі, Данквертса.

Предложено представлять процесс сульфатирования в трубчатом пленочном абсорбере следующими стадиями: процесс массопередачі газообразного триоксида серы к поверхности раздела фаз, процесс абсорбции триоксида серы органическим веществом с прохождением экзотермической химической реакции, процесс теплообмена между жидкостной фазой и газоздушным потоком, воды. Приведены уравнения для рас-

чета коефіцієнта масопередачі, позволяющего получать данные близкие с экспериментальными данными Гутьерреса. Показано следование последовательным химическим реакциям при абсорбции триоксида серы органическим сырьем. Приведены кинетические уравнения и методики расчета степени сульфатирования и цветности получаемых продуктов. Представлены основные уравнения для расчетов коэффициентов теплопередачи и коэффициентов теплоотдачи.

Приведены результаты математического моделирования процесса сульфатирования в пленочном трубчатом абсорбере.

Показана возможность достижения высоких качественных показателей получаемого продукта: степень сульфатирования 97,9 %, цветность 1 единица по йодной шкале.

**Ключевые слова:** сульфатирование, поверхностно-активное вещество, трубчатый пленочный абсорбер.

Dzevochko O., Podustov M., Dzevochko A.

### **SYSTEM ANALYSIS OF THE SULFATION PROCESS IN THE PRODUCTION OF SURFACTANT SUBSTANCES**

Data on the use of surface-active substances in various areas of Ukrainian industry are given. The rapid development of the production of surface-active substances is shown. The main stages of the production of surface-active substances are given. It is shown that the sulfation stage is the main one, at which high quality indicators of the obtained products are achieved.

The main disadvantages and advantages of sulfating agents in the technology of surface-active substances (surfactants) are given. The characteristics of the equipment and technological schemes of the sulfation process of organic substances are given.

It is claimed that the use of tubular film absorbers with a downward flow of phases is currently the most promising for use in industrial conditions.

Convective diffusion equations for the simplified models of Lewis – Whitman, Levich, Higby, Dankverts are given.

It is proposed to present the process of sulfation in a tubular film absorber with the following stages: the process of mass transfer of gaseous sulfur trioxide to the surface of the interface, the process of absorption of sulfur trioxide by an organic substance with the passage of an exothermic chemical reaction, the process of heat exchange between the liquid phase and the gaseous air flow, the process of heat exchange between the liquid phase and the flow of cooling water. The equation for calculating the mass transfer coefficient is given, which allows obtaining data close to Gutierrez's experimental data. The passage of successive chemical reactions during the absorption of sulfur trioxide by organic raw materials is shown. Kinetic equations and methods of calculating the degree of sulfation and color of the obtained products are given. Basic equations for calculating heat transfer coefficients and heat transfer coefficients are given.

The results of mathematical modeling of the sulfation process in a tubular film absorber are given.

The possibility of achieving high quality indicators of the obtained product is shown: the degree of sulfation is 97,9 %, the color is 1 unit on the iodine scale.

**Keywords:** sulfation, surfactant, tubular film absorber.