

Magdalena JASIŃSKA¹, Piotr LEWANDOWSKI², Jerzy BAŁDYGA¹

e-mail: m.jasinska@ichip.pw.edu.pl

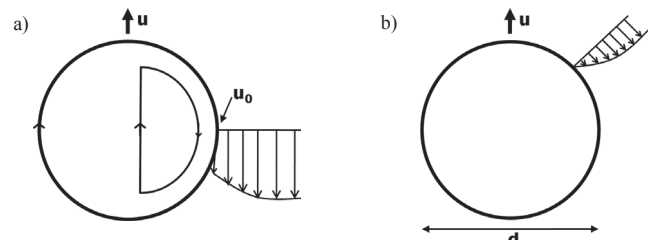
¹ Wydział Inżynierii Chemicznej i Procesowej, Politechnika Warszawska, Warszawa² Instytut Chemii Przemysłowej, Warszawa

Nowy model wnikania masy z reakcją chemiczną w układach heterofazowych ciecz-ciecz

Wstęp

Rozważania zawarte w tej pracy dotyczą dwóch ważnych problemów inżynierii chemicznej i procesowej. Pierwszy z nich to przewidywanie szybkości transportu masy (składnika, reagenta) od lub do mobilnej powierzchni kropli w układach dwufazowych ciecz-ciecz, z uwzględnieniem zarówno efektów ruchów płynu wewnątrz kropli, jak i deformacji płynu na zewnątrz kropli. Ruchy te wynikają bądź z poruszania się kropli w otaczającym ją płynie, bądź z deformacji płynu, powodowanej jego przepływem. Pierwszy przypadek rozważany jest w niniejszej pracy. Drugi problem dotyczy przewidywania wpływu mechanizmu wymiany masy na selektywność przebiegu reakcji złożonych w układach ciecz-ciecz.

Począwszy od prac *Levicha* [1962] wiadomo, że zewnętrzne współczynniki wnikania w układach ciecz-ciecz zależą od mobilności powierzchni, lokalnych szybkości deformacji płynu oraz dyfuzji molekularnej, a ściślej rzecz biorąc od relacji pomiędzy dyfuzją molekularną pędu i składnika. W przypadku cieczy charakteryzujących się liczbą $Sc \gg 1$ ten ostatni efekt ogranicza obszar penetracji składnika do cienkiej warstewki w pobliżu powierzchni międzyfazowej. Rys. 1 ilustruje zasadnicze elementy modeli *Levicha*.



Rys. 1. Schemat warunków dla transportu masy (a) kropla z mobilną powierzchnią, (b) sferyczna, sztywna cząstka

Rozważmy transport składnika A z kropli lub cząstki. Dla poruszającej się z prędkością u kropli o mobilnej powierzchni *Levich* [1962] uzyskał

$$Sh = 0,65[\mu_c/\mu_c + \mu]^{1/2} Pe^{1/2} \quad (1)$$

zaś dla poruszającej się z prędkością u sferycznej sztywnej cząstki

$$Sh = 0,988 Pe^{1/3} \quad (2)$$

gdzie:

Sh – liczba *Sherwooda* $Sh = k_L d/D_A$

Pe – liczba *Pécleta* przez $Pe = ud/D_A$

μ – lepkość fazy rozproszonej

μ_c – lepkość fazy ciągłej

W pierwszym przypadku uwzględniono efekt mobilności powierzchni, zakładając jednak brak deformacji (czyli płaski profil prędkości, zamiast rzeczywistego na rys. 1a), w drugim przypadku uwzględniono efekty deformacji płynu w pobliżu cząstki.

Można zauważyć, że w wyniku tych założeń, gdy lepkość fazy rozproszonej, μ , dąży do nieskończoności, równ. (1) nie dąży do zależności (2). Według zal. (1) $k_L \propto D^{1/2}$ niezależnie od stosunku lepkości, w drugim przypadku jest zawsze $k_L \propto D^{2/3}$.

Dla małych lepkości fazy rozproszonej, lub dużych lepkości fazy ciągłej, μ_c , zależność (1) dąży do modelu *Higbie'go*, z $k_L \propto 2(D_A/\pi\tau)^{1/2}$ z $\tau = du$.

Z kolei modele warstewkowe uwzględniają efekty hydrodynamiczne poprzez dobór grubości filmu, $Sh = k_L d/D_A = d/\delta_c$.

Bardziej złożone metody modelowania [*Batchelor*, 1980; *Polyanin*, 1984; *Polyanin i Shevtsova*, 1987] rozszerzają stosowalność metody *Levicha* na bardziej złożone problemy, takie jak: trójwymiarowość, efekty burzliwości oraz efekty przebiegu reakcji – nie wpływa to jednak na treść przedstawionych wyżej wniosków, które mają charakter ogólny. Reakcje, które występują w przemyśle chemicznym, mają na ogół charakter złożony, a produktom pożądanym towarzyszą niepożądane produkty uboczne. Przebieg prostych reakcji w układach ciecz-ciecz badano w przeszłości stosując zwykle modele penetracyjne i model warstewkowy; przebieg reakcji złożonych interpretuje się, choć znacznie rzadziej, przy użyciu tychże modeli [*Doraismwy i Sharma*, 1984; *Bourne*, 2003].

Przedmiotem niniejszej pracy jest badanie wpływu struktury modelu na przebieg reakcji złożonych, korzystając z modeli: warstewkowego, penetracyjnego i pełnego, uwzględniającego mobilność powierzchni międzyfazowej i deformację płynu.

Prezentacja modelu

W niniejszej pracy rozpatrywane są nieodwracalne reakcje drugiego rzędu:

- szeregowo-równoległe typu $A+B \rightarrow R$, $A+R \rightarrow P$ (gdzie A to składnik transportowany z wnętrza kropli),
- równoległe typu $A+B \rightarrow Q$, $C+B \rightarrow W$ (gdzie składniki A i C transportowane są z fazy rozproszonej do środowiska reakcji).

Założono, że produkty reakcji są nierozpuszczalne w cieczy tworzącej fazę rozproszoną.

W modelowaniu posłużono się w stosunku do obu reakcji klasyczną klasyfikacją, opartą o relacje między szybkością reakcji chemicznych a szybkością transportu masy, głównie poprzez wykorzystanie liczby *Hatty*

$$Ha = \sqrt{k_{2,i} D_A C_{B0}} / k_L \quad (3)$$

gdzie $i = 1$ lub 2 dla pierwszej lub drugiej reakcji z przedstawionych wyżej schematów reakcji złożonych.

Wyróżniono tu 4 reżimy główne:

1. Reakcje bardzo wolne, $Ha \ll 0,3$;
2. Reakcje wolne, $Ha < 0,3$ oraz reakcja przebiegająca w głębi fazy ciągłej przy bardzo niskim stężeniu A;
3. Reakcje szybkie, $Ha > 3$ oraz $Ha \ll (C_{B0}/C_{A1})\sqrt{D_B/D_A}$;
4. Reakcje natychmiastowe, $Ha > 3$ oraz $Ha \gg (C_{B0}/C_{A1})\sqrt{D_B/D_A}$; oraz reżimy pośrednie między (1) a (2), (2) a (3) i (3) a (4).

Chwilową selektywność przebiegu reakcji zdefiniowano dla reakcji szeregowo-równoległych jako stosunek szybkości powstawania pożądanego produktu, R , do szybkości zużywania A łącznie na wytwarzanie produktu pożądanego i niepożądanego.

$$X_R = r_B/(r_B + r_R) = r_B/r_A \quad (4)$$

Podobnie, chwilową selektywność reakcji równoległych zdefiniowano jako stosunek szybkości wytwarzania produktu pożądanego, Q , w stosunku do szybkości tworzenia obu produktów Q i W , czyli chwilowej szybkości zużywania B :

$$X_Q = r_Q/(r_W + r_Q) = r_Q/r_B \quad (5)$$

W praktyce przemysłowej często stała szybkości reakcji pierwszej, $k_{2,1}$ jest znacznie większa od stałej $k_{2,2}$ i porównanie stałych kinetycznych bez uwzględnienia efektów transportowych wskazywałoby na pomijalny wpływ drugiej reakcji na selektywność przebiegu procesu. W pracy do symulacji z udziałem modelu warstewkowego wykorzystywano rozwiązania zebrane i proponowane przez Doraiswamy i Sharmę [1984]. W przypadku modelu penetracyjnego całkowano w większości przypadków układ równań:

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = D_A \frac{\partial^2 C_A}{\partial x^2} - k_{2,1} C_B C_A \quad (6)$$

$$\frac{\partial C_B}{\partial t} = D_B \frac{\partial^2 C_B}{\partial x^2} - k_{2,1} C_B C_A - k_{2,2} C_B C_C \quad (7)$$

$$\frac{\partial C_C}{\partial t} = D_C \frac{\partial^2 C_C}{\partial x^2} - k_{2,2} C_B C_C \quad (8)$$

ze stosownymi warunkami brzegowymi i początkowymi.

W przypadku, gdy pierwsza reakcja była nieskończenie szybka, stosowano transformację $w = C_A - C_B$; dla $D_A \approx D_B$; układ równ. (6) do (8) można było wtedy zastąpić przez:

$$\frac{\partial w}{\partial t} = D_B \frac{\partial^2 w}{\partial x^2} - k_{2,2} \frac{|w| - w}{2} C_C \quad (9)$$

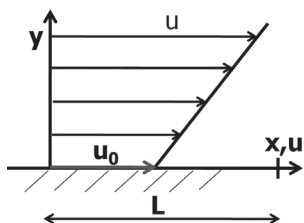
$$\frac{\partial C_C}{\partial t} = D_C \frac{\partial^2 C_C}{\partial x^2} - k_{2,2} \frac{|w| - w}{2} C_C \quad (10)$$

przy czym $C_A = (|w| + w)/2$ i $C_B = (|w| - w)/2$.

Wyniki całkowania uśredniano stosując model Higbie'go z czasem kontaktu wynikającym z przewidywań modelu Hadamarda-Rybczyńskiego [Levich, 1962; Pohorecki i Wroński, 1979].

Założono, że sztywne elementy płynu, zawierające początkowo składnik B, poruszają się bez zmiany kształtu przez czas $\tau = d/u$ po powierzchni kropli, z której wnikają do nich reagenty A i C.

Jeśli uwzględnia się mobilność powierzchni kropli i deformację płynu wyrażoną przez składową prędkości $u_\theta(r, \theta)$, to nowy model, zwany tu pełnym, można przedstawić schematycznie na rys. 2.



Rys. 2. Schemat modelu [Baldyga i Jasińska, 2011]

W tym przypadku równania modelu należy zapisać dla reakcji równoległych we współrzędnych sferycznych:

$$\frac{u_\theta}{r} \frac{\partial C_A}{\partial \theta} = D_A \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial C_A}{\partial r} \right) - k_{2,1} C_B C_A \quad (11)$$

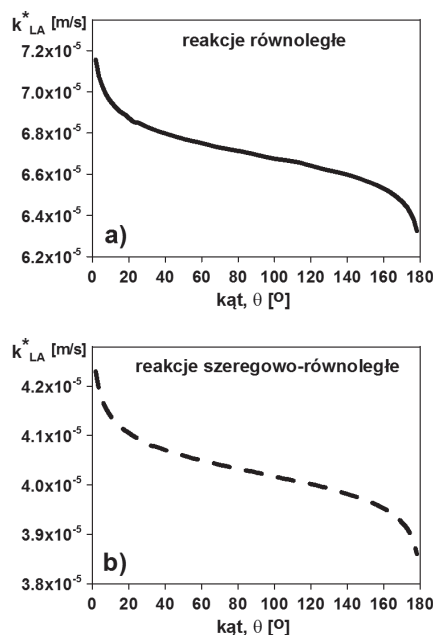
$$\frac{u_\theta}{r} \frac{\partial C_B}{\partial \theta} = D_B \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial C_B}{\partial r} \right) - k_{2,1} C_B C_A - k_{2,2} C_B C_C \quad (12)$$

$$\frac{u_\theta}{r} \frac{\partial C_C}{\partial \theta} = D_C \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial C_C}{\partial r} \right) - k_{2,2} C_B C_C \quad (13)$$

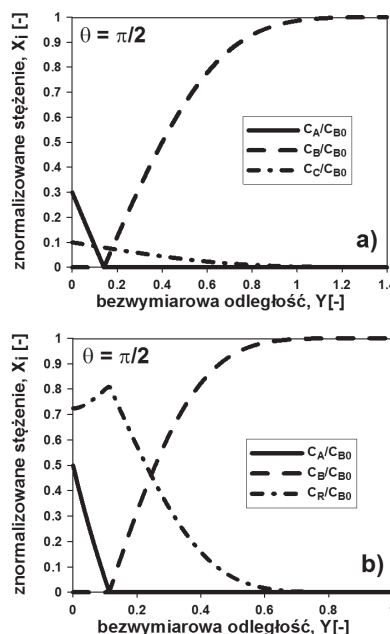
W rozwiązywaniu układu równań (11) do (13) wykorzystywano fakt, że dla $Sc \gg 1$ zasięg penetracji składników w głąb fazy ciągłej jest niewielki w stosunku do średnicy kropli. Dla nieskończenie szybkiej pierwszej reakcji, stosowano transformację $w = C_A - C_B$. Równania te rozwiązywano numerycznie stosując przeznaczoną dla układów sztywnych metodę NDF, charakteryzującą się stabilnością typu A.

Do opisu rozkładu prędkości wykorzystano model Hadamarda-Rybczyńskiego, jednak w sposób bardziej pełny niż dla modelu penetra-

cyjnego. Model uwzględnia konwekcję w kierunku θ (w tym mobilność powierzchni i deformację) oraz dyfuzję molekularną w kierunku r wszystkich reagentów. Rys. 3 pokazuje zależność od kąta θ współczynnika wnikania z reakcją chemiczną dla reagenta A. Rys. 4 pokazuje typowy rozkład stężeń reagentów dla $\theta = \pi/2$.



Rys. 3. Typowa zależność lokalnego współczynnika wnikania, k_{LA}^* , od położenia kąowego; średnia wartość tego współczynnika to $6,7 \cdot 10^{-5}$ m/s (a), $4,1 \cdot 10^{-5}$ m/s (b)



Rys. 4. Zależność bezwymiarowych stężeń $X_i = C_i/C_{i0}$ od bezwymiarowego położenia $X = 2x/d$ dla przypadku, gdy pierwsza reakcja jest nieskończenie szybka. Model pełny, $\theta = \pi/2$; reakcje: równoległe (a), szeregowo-równoległe (b)

Wyniki i wnioski

Rozważono jako przykład proces prowadzony w reaktorze zbiornikowym z przegrodami o średnicy $d_T = 0,9$ m oraz średnicy mieszadła Rushtona $d_m = 0,3$ m i częstości obrotów mieszadła $N = 3 \text{ s}^{-1}$ (reakcje równoległe) oraz $N = 2,5 \text{ s}^{-1}$ (reakcje szeregowo-równoległe), dla warunków podanych w tab. 1.

W obliczeniach skorzystano z korelacji dla sześciopłatkowej turbiny [Green i Perry, 2008] na objętościowy współczynnik wymiany masy:

Tab. 1. Zestaw danych procesowych

| Dane procesowe | Reakcje równoległe | Reakcje szeregowo-równoległe |
|---------------------------------------|---------------------|------------------------------|
| C_{Ai} [mol/m ³] | 300 | 500 |
| C_{B0} [mol/m ³] | 1000 | 1000 |
| C_{Ci} [mol/m ³] | 100 | - |
| $D_A = D_B$ [m ² /s] | $2 \cdot 10^{-9}$ | $1 \cdot 10^{-9}$ |
| D_C [m ² /s] | $3 \cdot 10^{-9}$ | - |
| D_R [m ² /s] | - | $1 \cdot 10^{-9}$ |
| $k_{2,1}$ [m ³ /mol·s] | 5 | 5 |
| $k_{2,2}$ [m ³ /mol·s] | 0,0001 | 0,001 |
| l [m ³ /m ³] | 0,1 | |
| σ [N/m] | 0,025 | |
| v [m ² /s] | $5 \cdot 10^{-6}$ | |
| v_c [m ² /s] | $2,5 \cdot 10^{-6}$ | |
| ρ [kg/m ³] | 900 | |
| ρ_c [kg/m ³] | 1000 | |

$$k_{LA} = 2,621 \cdot 10^{-3} \frac{\sqrt{ND_A}}{d_m} l^{0,304} \frac{d_m}{d_T} Re^{1,929} Oh^{1,025} \quad (14)$$

gdzie

 Re – liczba Reynoldsa We – liczba Webera Oh – liczba Ohnesorge'a l – ułamek objętości fazy rozproszonej.

Średnicę Sautera obliczano z zależności [van Woezik i Westerterp, 2000]:

$$d_{32} = d_m A (1 + Bl) We^{-0,6} \quad (15)$$

dla A z przedziału 0,04÷0,4 oraz dla B z przedziału 2÷10.

W wyniku obliczeń uzyskano dla reakcji równoległych:

 $X_Q = 0,8965$ – dla modelu warstwowego, $X_Q = 0,9136$ – dla modelu Higbie'go, $X_Q = 0,9065$ – dla nowego modelu.

Oznacza to, że odpowiednio 10,35%, 8,64% i 9,35% substratu B przechodzi w produkty uboczne według modeli: warstwowego, Higbie'go i pełnego.

Dla reakcji szeregowo-równoległych wyniki są następujące:

 $X_R = 0,997$ – dla modelu warstwowego, $X_R = 0,880$ – dla modelu Higbie'go, $X_R = 0,885$ – dla nowego modelu.

Zatem substrat A zużywany jest na produkt uboczny odpowiednio w 0,3%, 12% i 11,5% według modeli: warstwowego, Higbie'go i pełnego. Model Higbie'go daje wartości bliższe modelowi pełnego, ze względu na zastosowanie w obu przypadkach modelu Hadamarda-Rybczyńskiego.

Porównanie współczynników wnikania danych zależnościami (14) i (15) z obliczonymi z modelu pełnego z reakcją pokazuje, że:

– dla warunków prowadzenia reakcji równoległych korelacje przewidują $k_{LA} \geq 4,58 \cdot 10^{-5}$ m/s, zaś model pełny $6,7 \cdot 10^{-5}$ m/s;

– dla warunków prowadzenia reakcji szeregowo-równoległych korelacje przewidują $k_{LA} \geq 2,59 \cdot 10^{-5}$ m/s, zaś model pełny $4,1 \cdot 10^{-5}$ m/s.

Są to wyniki porównywalne. Proponowany model stanowi próbę możliwie pełnego opisu wnikania masy ze złożonymi reakcjami chemicznymi. Pierwsze wyniki jego stosowania zachęcają do dalszych badań.

LITERATURA

- Bałdyga J., Jasińska M., 2011. Effect of model structure on complex liquid-liquid heterogeneous reactions. The 3rd European Process Intensification Conference. Manchester, UK, 20-23 June 2011, 175-181
- Batchelor G.K., 1980. Mass transfer from small particles suspended in turbulent flow. *J. Fluid. Mech.*, 98, nr 3, 609-623. DOI: 10.1017/S0022112080000304
- Bourne J.R., 2003. Mixing and the selectivity of chemical reactions. *Organic Process Research & Development*, 7, 471-508. DOI: 10.1021/op020074q
- Doraiswamy L.K., Sharma M.M., 1984. *Heterogeneous Reactions: Analysis, Examples, and Reactor Design, Vol. 2: Fluid-Fluid-Solid Reactions*. Wiley, New York
- Green D.W., Perry R. H., 2008. *Perry's Chemical Engineers' Handbook (The 8th Edition)*. McGraw-Hill, New York
- Levich V.G., 1962. *Physical hydrodynamics*, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N.J.
- Pohorecki R., Wroński S., 1979. *Kinetyka i termodynamika procesów inżynierii chemicznej*. WNT, Warszawa
- Polyanin A.D., 1984. *Three-dimensional diffusive boundary-layer problem*. *Zhurnal Prikladnoi Mekhaniki i Tekhnicheskoi Fiziki*, 4, 71-81
- Polyanin A.D., Shevtsova V.M., 1987. Mass transfer between particles and a flow in the presence of a volume chemical reaction, *Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Mekhanika Zhidkosti i Gaza*, 6, 109-113
- van Woezik B.A.A., Westerterp K.R., 2000. Measurement of interfacial areas with the chemical method for a system with alternating dispersed phases. *Chem. Eng. Proc.*, 39, 299-314. DOI: 10.1016/S0255-2701(99)00089-6

The scientific and technological journal

INŻYNIERIA I APARATURA CHEMICZNA

Chemical Engineering and Equipment

published since 1961

Journal is devoted to process calculations, construction and designing problems dealing with equipment and devices for process industries, especially chemical, petrochemical, power and food industry, both municipal engineering and environmental protection.

Readership consists of research workers, constructors and designers, managers and engineers.

Papers are dealing with unit operations of chemical engineering, processes and operations in such areas as bio- and nanotechnology, biomedical engineering, recycling, process safety. Scientific research, improved design methods, proper operating and maintenance of various apparatuses and devices are presented considering better capacity, better use of raw materials, energy saving and environmental protection. Papers are revised by professional referees.

Journal homepage: <http://chemical-engineering-equipment.eu>