

КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ
ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ, КАТАЛИЗ

УДК 544.77.03; 544.032; 544.034.54; 544.773.3

ИНТЕНСИФИКАЦИЯ БЫСТРЫХ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ
НА МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦАХ ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ ЖИДКИХ
СРЕД В ТРУБЧАТЫХ ТУРБУЛЕНТНЫХ РЕАКТОРАХ

© 2019 г. Ал. Ал. Берлин^{1*}, С. А. Патлажан¹, И. В. Кравченко²,
К. Ю. Прочухан³, Ю. А. Прочухан³

¹Институт химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук, Москва, Россия

²Институт проблем химической физики Российской академии наук, Черноголовка, Россия

³Башкирский государственный университет, Уфа, Россия

*E-mail: berlin@chph.ras.ru

Поступила в редакцию 18.05.2018;

после доработки 18.05.2018;

принята в печать 20.06.2018

В работе рассмотрена возможность интенсификации быстрых химических процессов на границе раздела фаз двухкомпонентной жидкой среды в трубчатом турбулентном реакторе. Обнаружено новое применение турбулентного реактора для процессов, протекающих на межфазных границах двухкомпонентных жидких систем. При этом наблюдается резкое сокращение времени химической реакции, а также влияние физики процесса на глубину и направленность химической реакции при одновременно высоком (до 100%) выходе целевых продуктов. Рассмотрены геометрические характеристики реактора и показано, что наиболее эффективное диспергирование капель в составе эмульсии достигается при больших углах наклона со стороны препятствия течения потока и минимальных зазорах в структуре “диффузор-конфузорной” конструкции. Показано, что средний периметр капель дисперсии осциллирует во времени, что приводит к удлинению и распаду капель. Последнее, в свою очередь, влияет на поверхность контакта эмульсии и существенно — на скорость химической реакции.

Ключевые слова: трубчатый турбулентный реактор, время реакции, удельная поверхность, диспергирование, интенсификация химической реакции, турбулентный поток, эмульсия.

DOI: 10.1134/S0207401X19010059

ВВЕДЕНИЕ

Применение трубчатых турбулентных реакторов (ТТР) для осуществления многих быстрых химических реакций неоднократно описано нами [1–6]. Главная особенность таких реакторов — наличие в них зон сужения и расширения (конфузор-диффузорных элементов), которые приводят к турбулизации потока при небольших числах Рейнольдса. В результате резко повышается эффективность перемешивания реагентов при одновременной интенсификации теплообмена. До недавнего времени рассматривались в основном однофазные или двухфазные (жидкость—газ) процессы, в которых химические реакции протекают преимущественно в объеме жидкой фазы. Это поли- и олигомеризация изобутилена, получение бутилкаучука и др. [1]. Нами обнаружено новое, чрезвычайно эффективное применение ТТР, которое приводит к ускорению химических процессов, протекающих на межфазных границах двухкомпонентных жидких смесей — сернокислотное ал-

килирование, получение ПАВ и пр. [7, 8]. В частности, эксперименты по омылению нейтральных жиров и природных масел (синтетические жирные кислоты, подсолнечные, рапсовые, горчичные масла и др.) водной щелочью показали существенные преимущества турбулентного реактора по сравнению с объемным (с мешалкой) [7]. Время реакции сократилось с суток до минут, производительность выросла более чем в 1000 раз. Кроме того, изменился состав продукта — появились полиглицериды, полностью отсутствующие в объемном методе. Выход последних достигает 100%, а их молекулярная масса достигает нескольких сотен грамм на моль — от димеров до олигомеров. Следует особо отметить тот факт, что полученная в турбулентном потоке композиция дала неожиданно хороший эффект в нефтедобыче, совместив эффективность анионного ПАВ как эмульгатора с деэмульгирующими свойствами полиглицерида. При этом композиция очень легко синергически принимает полиакриламид и, сов-

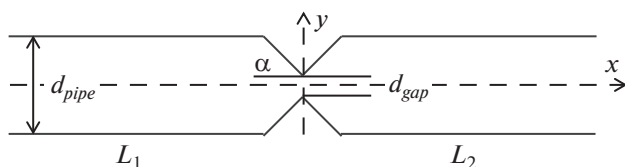


Рис. 1. Модель двумерного трубчатого турбулентного реактора.

мешая способность ПАВ и полимера, делает возможным применять его в технологиях повышения нефтеотдачи пластов. На практике это позволило получать мелкодисперсную, но нестабильную эмульсию, увеличив нефтеотдачу при снижении обводненности продукта [9, 10].

Управление подобными многофакторными процессами требует постановки и решения задач по математическому моделированию гидродинамического поведения реакционных мультифазных жидкостей в ТТР заданной конфигурации. В данной работе приводятся результаты компьютерного моделирования течения двухфазной среды масло–вода, проведенного на примере двумерной модели ТТР.

ДВУМЕРНАЯ МОДЕЛЬ ТРУБЧАТОГО ТУРБУЛЕНТНОГО РЕАКТОРА

Рассмотрели двумерную модель ТТР (рис. 1). Такие геометрические характеристики соответствуют плоской трубе с треугольными выступами. Данная модель позволяет исследовать качественные особенности течения в канале с препятствиями конфузор-диффузорного типа, а также анализировать влияние режимов течения и геометрических факторов на формирование и эволюцию морфологии двухкомпонентной жидкой среды в ТТР.

Управляющими параметрами процессов, протекающих в ТТР, являются средняя скорость V течения среды, характеристическое отношение $n = d_{gap}/d_{pipe}$ толщин (диаметров) зазора и канала и угол α наклона треугольных выступов. Как будет показано, значения этих параметров определяют характер деформирования и диспергирования капель дисперсной фазы. В данной работе мы ограничились рассмотрением канала с фиксированным расстоянием $d_{pipe} = 0.025$ м между параллельными частями длины $L_1 = L_2 = L = 0.25$ м

при трех значениях угла $\alpha = 11^\circ, 30^\circ$ и 45° и характеристических отношений $n = 0.2, 0.3$ и 0.4 .

В качестве жидкой среды рассматривали 20%-ную эмульсию воды в масле. Для простоты принимали, что в начальный момент времени капли воды имеют одинаковый радиус $r = 2.5$ мм и случайно распределены в левой камере канала (рис. 2). Значения плотности и кинематической вязкости компонентов наряду с межфазным натяжением σ_{w-o} приведены ниже:

ρ_o , кг/м ³	ν_o , сСт	ρ_w , кг/м ³	ν_w , сСт	σ_{w-o} , Н/м ²
920	59	1010	1	0.04

Для определения полей скорости течения $\mathbf{u}_i(x, y, t)$ и давления $p_i(x, y, t)$ компонентов среды вместе с пространственным распределением воды решали систему дифференциальных уравнений Навье–Стокса, несжимаемости и баланса объемной доли воды $\alpha(x, y)$:

$$\rho_i \left(\frac{\partial \mathbf{u}_i}{\partial t} + (\mathbf{u}_i \nabla) \mathbf{u}_i \right) = -\nabla p_i +$$

$$+ \nabla(\eta_i \nabla \mathbf{u}_i) + \rho g - \sigma_{w-o} \delta(\Omega) \mathbf{n},$$

$$\nabla \mathbf{u}_i = 0,$$

где индекс “ i ” соответствует “ o ” и “ w ” в областях, занимаемых маслом и водой. Третье слагаемое в правой части уравнения (1) соответствует плотности объемных гравитационных сил, тогда как четвертый член описывает вклад капиллярных сил, локализованных в точках на границах Ω раздела фаз с нормалью $\mathbf{n}$ и кривизной $\kappa = \nabla \mathbf{n}$ [11]; $\delta(\Omega)$ – дельта-функция Дирака, “опирающаяся” на межфазную границу Ω .

Текущее положение границ капель определяли методом объема жидкости – VOF (Volume of Fluid), суть которого заключается во введении функции $\alpha(\mathbf{x}, t)$, соответствующей доле дисперсной среды, приходящейся на одну ячейку дискретной сетки. Если $\alpha(\mathbf{x}, t) = 1$, то вода полностью занимает объем ячейки, если $\alpha(\mathbf{x}, t) = 0$, то эту область занимает масло. В первом случае вода окрашивается в светло-серый цвет, а масло – в темно-синий. При $0 < \alpha(\mathbf{x}, t) < 1$ через ячейку проходит межфазная граница. При этом в зависимости от доли $\alpha(\mathbf{x}, t)$ воды в ячейке она может быть окрашена в различные переходные цвета.

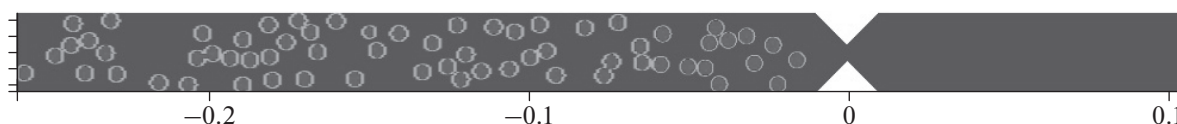


Рис. 2. Начальное распределение капель воды в масле.

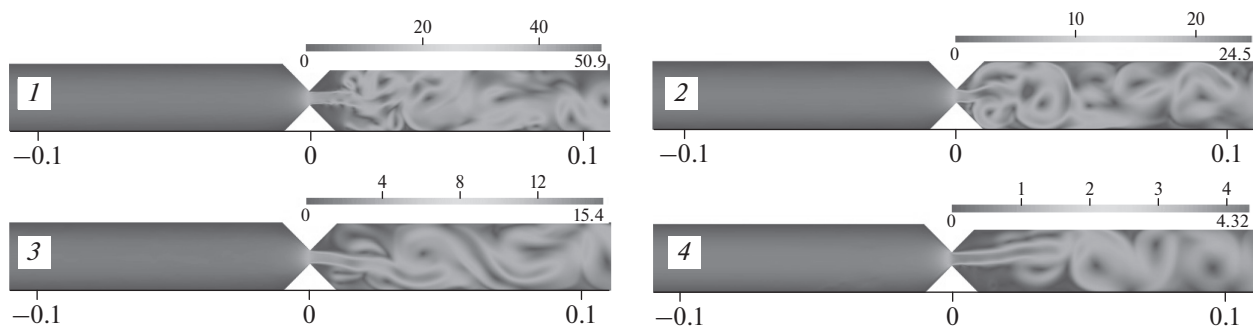


Рис. 3. Поле скоростей при разных значениях средних скоростей течения: $V = 5.67$ м/с (1), 2.83 м/с (2), 1.70 м/с (3), 0.567 м/с (4) при $n = 0.2$ и $\alpha = 45^\circ$.

Функция $\alpha(\mathbf{x}, t)$ удовлетворяет уравнению сохранения:

$$\frac{\partial \alpha}{\partial t} + \nabla(\alpha \mathbf{u}_i) = 0. \quad (3)$$

Система уравнений (1)–(3) решалась методом разделения переменных скорости и давления PISO на базе открытой вычислительной платформы OpenFoam [12]. Численное интегрирование проводилось с использованием метода конечных объемов, который позволяет вычислять скорости $\mathbf{u}_i$ и давление p_i в центрах ячеек дискретной сетки, наложенной на расчетную область. В рассматриваемой задаче использовалась квадратная сетка с числом ячеек 1088×64 в горизонтальном и вертикальном направлениях соответственно. Дальнейшее увеличение числа ячеек практически не приводило к изменению результатов решения, что соответствует оптимальной конфигурации выбранной сетки.

Периметр капель измеряли при помощи программы ImageJ с открытым исходным кодом для анализа изображений [13]. С использованием встроенного языка программирования данная программа позволяет обнаруживать и измерять границы объектов на 2D-изображениях, рассчитывать площади, статистические показатели и пр.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Геометрические препятствия в прямолинейном канале неизбежно приводят к возникновению вихревого или турбулентного течения жидкости справа от зоны сужения [14, 15]. Это видно из рис. 3, на котором представлены поля скорости в каналах с разными скоростями течения V при фиксированных характеристических отношениях $n = 0.2$ и $\alpha = 45^\circ$. Значения локальных скоростей соответствуют шкалам, приведенным над каждым рисунком.

Как следовало ожидать, уменьшение средней скорости приводит к снижению интенсивности турбулентного течения. Это подтверждает рис. 4,

на котором приведены кривые зависимости горизонтальной компоненты вектора скорости от координаты x вдоль центральной оси канала в фиксированные моменты времени. Видно, что в левой части канала ($x < 0$) скорость практически постоянна, что соответствует ламинарному потоку, тогда как при $x > 0$ скорость среды изменяется случайным образом, что характерно для неупорядоченного вихревого течения. При этом с уменьшением средней скорости течения амплитуда возмущений скорости снижается.

В таких потоках капли воды вначале интенсивно деформируются, а затем распадаются на более мелкие частицы вследствие капиллярной неустойчивости в зоне перед препятствием либо в турбулентном потоке в правой части канала. Это видно из рис. 5, на котором представлены результаты численного моделирования течения 20%-ной эмульсии воды в масле в ТТР с $n = 0.2$ и $\alpha = 45^\circ$ со средней скоростью в 2.83 м/с в разные моменты времени. Видно, что при данной скорости течения капли деформируются и распадаются за доли секунды. При больших скоростях течения такие процессы протекают еще быстрее.

Отметим, что при моделировании течения эмульсии отслеживались перемещение и эволюция дисперсного состава заданного набора капель (рис. 2). В связи с этим численный расчет проводился вплоть до момента, когда первые капли воды достигали выхода из правой части канала. Для разных значений средней скорости течения продолжительность пребывания данного множества капель в канале можно оценить как $t_{exit} = L/V$. Например, для $V = 5.67$ м/с $t_{exit} = 0.025$ с, а для $V = 2.83$ м/с $t_{exit} = 0.05$ с.

Интересно отметить, что после остановки течения дисперсный состав эмульсии будет зависеть от времени и определяться процессами капиллярного сжатия, коалесценции и гравитационного осаждения капель. Это демонстрирует рис. 6. Видно, что в области перед препятствием имеет место широкое распределение капель по

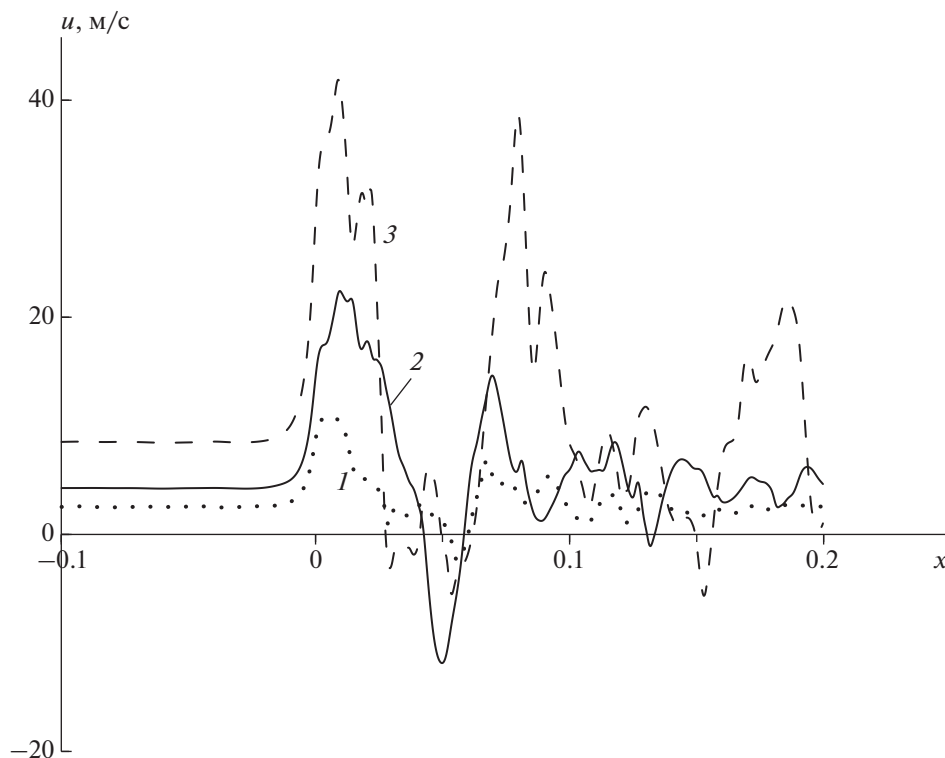


Рис. 4. Горизонтальная компонента вектора скорости течения вдоль центральной оси канала при разных значениях средних скоростей течения ($n = 0.2$ и $\alpha = 45^\circ$): 1 – $V = 1.70$ м/с, $t = 0.06$ с; 2 – $V = 2.83$ м/с, $t = 0.06$ с; 3 – $V = 5.67$ м/с, $t = 0.03$ с.

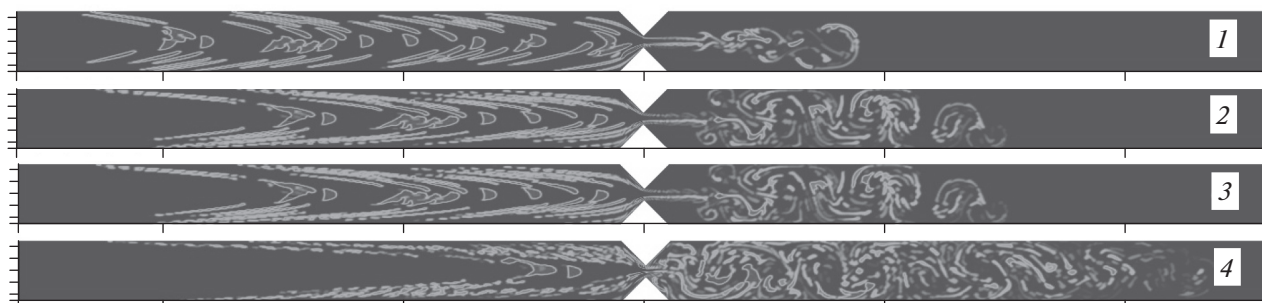


Рис. 5. Эволюция структуры эмульсии при течении в ТТР со средней скоростью 2.83 м/с в разные моменты времени после старта течения: $t = 0.012$ (1), 0.016 (2), 0.024 (3) и 0.048 с (4) при $n = 0.2$ и $\alpha = 45^\circ$.

размерам, которые заметно меньше размеров капель первоначального состава (ср. с рис. 2). Процессы диспергирования в этой области определялись капиллярной неустойчивостью растянутых потоком капель. В правой части ТТР наблюдается сравнительно медленная диссипация крупномасштабных вихрей, которые продолжают приводить в движение дисперсную фазу, прошедшую через узкую зону канала. При таком движении капли интенсивно коалесцируют. По этой причине их размеры превышают размеры капель в левой зоне канала.

Очевидно, что при заданной скорости течения эффективность ТТР будет зависеть от угла α накло-

на треугольных выступов и характеристического отношения n . Действительно, на рис. 7 приведены кривые зависимости горизонтальной компоненты вектора скорости течения от координаты x вдоль центральной оси каналов при разных значениях α , n и средней скорости течения 2.83 м/с. Видно, что уменьшение угла наклона треугольного препятствия приводит к снижению амплитуды флуктуаций скорости после препятствия, $x > 0$ (рис. 7а). Похожая ситуация возникает при увеличении относительной ширины зазора n (рис. 7б). Это, как будет показано ниже, является основной причиной понижения степени диспергирования капель воды

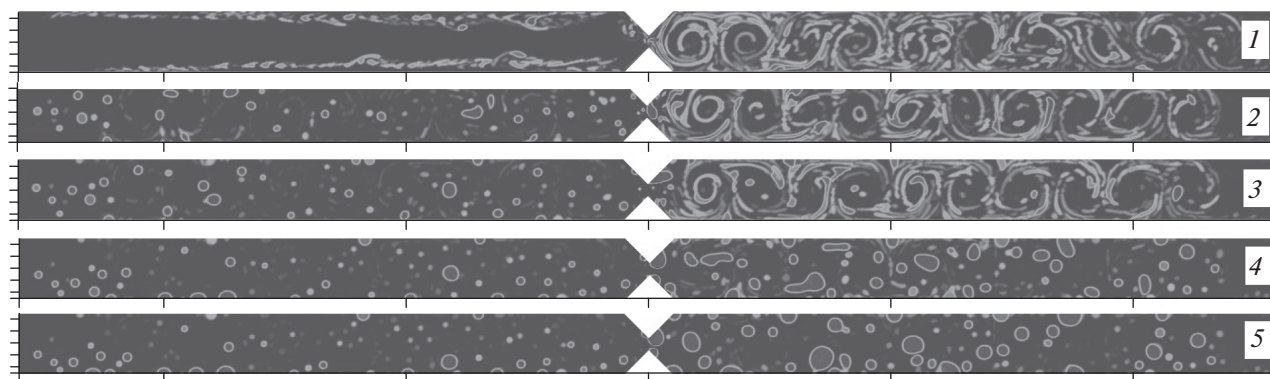


Рис. 6. Эволюция дисперсного состава эмульсии после остановки течения со средней скоростью 2.83 м/с в ТТР при $n = 0.2$ и $\alpha = 45^\circ$: $t = 0.1$ (1), 0.4 (2), 0.6 (3), 1.0 (4) и 1.2 с (5).

при фиксированной средней скорости течения. Отметим, что снижение характеристического отношения n приводит к интенсификации турбулентного течения более эффективно, чем изменение угла наклона препятствия (см. с рис. 7).

Как отмечалось, дисперсный состав эмульсии воды в масле, протекающей через ТТР, определяется двумя процессами: 1) капиллярной неустойчивостью капель в ходе их растяжения и 2) разрушением капель при взаимодействии с вихрями. В рассматриваемой модели первый механизм распада капель характерен для расположенной перед выступами левой части реактора, тогда как турбулентное разрушение имеет место после прохождения препятствия (см. рис. 5).

Реакционная способность дисперсной фазы определяется величиной удельной поверхности капель. В двумерной модели аналогом такой характеристики может служить удельный периметр дисперсной фазы, равный отношению суммарного периметра капель в произвольный момент времени t к общему периметру капель в начальный момент времени: $p(t) = \sum_i P_i(t) / (P_0 N_0)$. Здесь $P_i(t)$ – периметр i -той капли в момент t , а $P_0 = 2\pi r$ и N_0 – периметр и число монодисперсных капель при $t = 0$. Параметр $p(t)$ зависит не только от уровня диспергирования, но и от деформации капель. Очевидно, что в отсутствие распада капель в процессе течения $p(t) > p(0)$ за счет деформирования формы капель.

На рис. 8 показано изменение удельного периметра $p(t)$ во времени при разных значениях средних скоростей течения V , характеристических отношений n и углов α наклона препятствий. Видно, что наибольшее изменение относительного периметра каплей происходит при увеличении скорости течения (рис. 8а). В то же время изменения n и α приводят к несколько меньшим изменениям морфологии дисперсной

фазы (рис. 8б и 8в). В последнем случае наибольший рост параметра $p(t)$ имеет место при уменьшении относительной ширины зазора между выступами n и большим угле α наклона сторон треугольных препятствий. Для сравнения на рис. 8б и 8в приведено изменение удельного периметра $p(t)$ для гладкого канала (штриховая кривая). Видно, что эта кривая проходит вблизи кривых 3 для $n = 0.4$ и $\alpha = 45^\circ$. В этом случае в увеличение $p(t)$ вносит вклад как удлинение капель при плоском течении Пуазейля, так и капиллярная неустойчивость, приводящая к их распаду. Так же, как и другие кривые на рис. 8, штриховые кривые (рис. 8б и 8в) носят осцилляционный характер. При этом кривые, соответствующие каналам с препятствиями, имеют большее число осцилляций. Последнее обусловлено последовательным удлинением и распадом капель воды.

Это можно доказать путем рассмотрения изменения среднего периметра капель $P(t) = \sum_i P_i(t) / N(t)$, где $N(t)$ – число капель в момент времени t . Рисунок 9 показывает, что значения среднего периметра капель осциллируют во времени. При этом производная среднего периметра по времени сразу после запуска потока зависит от средней скорости течения: чем больше V , тем выше скорость роста периметра dP/dt . Очевидно, что такое поведение $P(t)$ обусловлено растяжением капель воды в масле. При достижении некоторого критического удлинения капли распадаются на более мелкие вследствие развития капиллярной неустойчивости. Вновь образованные капли обладают слабо деформированной формой, что приводит к уменьшению их среднего периметра. Поэтому первый пик функции $P(t)$ обусловлен спонтанным разрушением первичных капель эмульсии. Дальнейшее осцилляционное поведение среднего периметра отражает последующие процессы растяжения и распада капель. Последу-

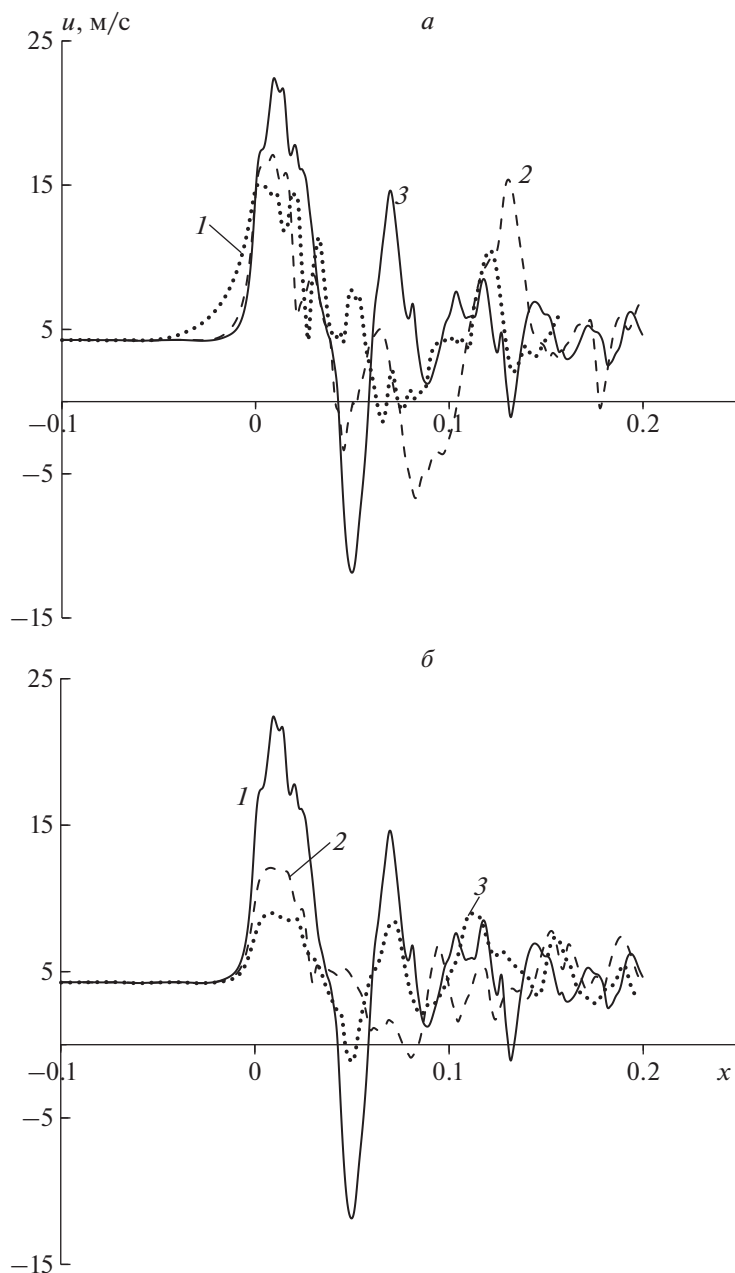


Рис. 7. Горизонтальная компонента вектора скорости течения вдоль центральной оси канала для разных значений: *а* – угла α наклона треугольных выступов при $n = 0.2$ (1 – $\alpha = 11^\circ$, $t = 0.03$ с; 2 – $\alpha = 30^\circ$, $t = 0.06$ с; 3 – $\alpha = 45^\circ$, $t = 0.3$ с) и *б* – характеристического отношения n при $\alpha = 45^\circ$ (1 – $n = 0.2$, 2 – $n = 0.3$, 3 – $n = 0.4$; $t = 0.06$ с). Средняя скорость течения $V = 2.83$ м/с.

ющий их распад может происходить в турбулентной зоне реактора за счет взаимодействия с вихрями. Видно, что при всех рассмотренных средних скоростях течения V в конце процесса диспергирования средний периметр капель заметно снижается. Таким образом, наибольшие значения среднего периметра P (“удельной поверхности”) дисперсной фазы достигаются до момента рапада капель до минимальных значений. Можно заключить, что наибольший выход

продукта химической реакции, протекающей на межфазных границах раздела, может происходить на стадии первоначального растяжения капель.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На примере двумерной модели трубчатого турбулентного реактора методами численного моделирования исследованы некоторые закономер-

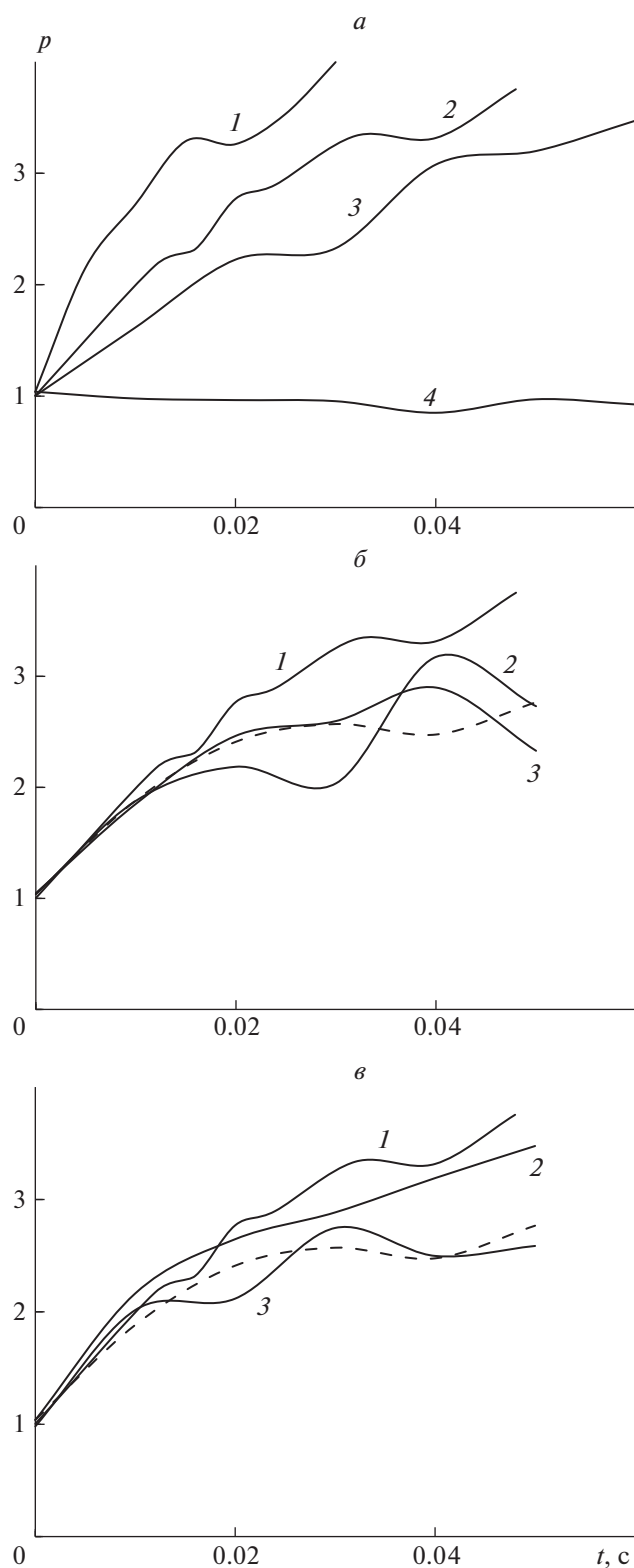


Рис. 8. Эволюция удельного периметра $p(t)$ дисперсной фазы при $V = 5.67$ (1), 2.83 (2), 1.70 (3) и 0.11 м/с (4) для $n = 0.2$ и $\alpha = 45^\circ$ (а); $n = 0.2$ (1), 0.3 (2), 0.4 (3) для $V = 2.83$ м/с и $\alpha = 45^\circ$ (б); $\alpha = 45^\circ$ (1), 30° (2) и 11° (3) для $V = 2.83$ м/с и $n = 0.2$ (в). Штриховые кривые соответствуют гладкому каналу при средней скорости течения эмульсии $V = 2.83$ м/с.

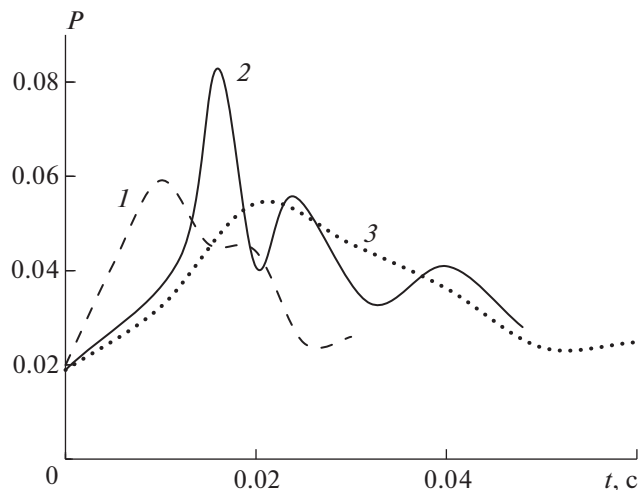


Рис. 9. Эволюция среднего периметра каплей $P(t)$ дисперсной фазы при разных скоростях течения $V = 5.67$ (1), 2.83 (2), 1.70 м/с (3) для $n = 0.2$ и $\alpha = 45^\circ$.

ности турбулизации течения двухкомпонентной дисперсной среды и эволюции удельного и среднего периметра двумерных каплей. Показано, что треугольное препятствие способствует турбулизации течения, интенсивность которого возрастает при увеличении скорости течения, угла наклона препятствий и/или уменьшении характеристического отношения зазора. Эволюцию морфологии двумерной дисперсной среды характеризовали удельным периметром каплей, являющимся аналогом удельной площади дисперсной фазы. Показано, что наиболее эффективное диспергирование каплей имеет место при больших углах наклона сторон препятствий и наименьших значениях зазоров между ними, а рост средней скорости течения способствует усилению степени диспергирования. Установлено, что значения среднего периметра каплей дисперсной среды осциллируют во времени. Это связано с последующим удлинением и распадом каплей. Наибольшее увеличение среднего периметра имеет место на начальной стадии течения. На основании анализа полученных качественных закономерностей изменения дисперсного состава при изменении геометрических характеристик области сужения и скорости течения разработан и протестирован в производстве новый диффузор-конфузорный турбулентный аппарат [16], позволяющий значительно увеличить производительность и снизить энергетические затраты, а также обеспечить максимальное сохранения тепла реакции для интенсификации процесса конденсации глицерина.

Научно-исследовательская работа выполнена за счет субсидии, выделенной ИХФ РАН на выполнение государственного задания (тема 0082-2014-0009, № AAAA-A17-117040610309-0), а также

за счет гранта Российского фонда фундаментальных исследований № 18-53-15013.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Берлин Ал.Ал., Минскер К.С., Дюмаев К.М. Новые унифицированные энерго- и ресурсосберегающие высокопроизводительные технологии повышенной экологической чистоты на основе трубчатых турбулентных реакторов. М.: ОАО НИИТЭХИМ, 1996.
2. Berlin Al.Al., Minsker K.S. Fast Polymerization Processes. Netherlands: Gordon and Breach Publ., 1996.
3. Minsker K.S., Berlin A.A., Zaikov G.E. et al. Fast Liquid-Phase Processes in Turbulent Flows. Utrecht, Boston: VSP, 2004.
4. Захаров В.П., Берлин Ал.Ал., Монаков Ю.Б. и др. Физико-химические основы протекания быстрых жидкофазных процессов. М.: Наука, 2008.
5. Berlin Al.Al., Deberdeev R.Ya., Dyakonov G.S. et al. Fast Chemical Reactions in Turbulent Flows: Theory and Practice. Smithers Rapra Technology of Shawbury, Shrewsbury, Shropshire, SY4 4NR, UK, 2013.
6. Коноплев А.А., Алексанян Г.Г., Берлин Ал.Ал. и др. // Теорет. основы хим. технологии. 2015. Т. 49. № 1. С. 65.
7. Берлин Ал.Ал., Прочухан К.Ю., Патлажан С.А. и др. // Матер. V Междунар. конф.-шк. по химической технологии ХТ'16. Т. 1. Волгоград: ВолгГТУ, 2016. С. 30.
8. Прочухан К.Ю., Алексанян Г.Г., Прочухан Ю.А. и др. // Химия и технология топлив и масел. 1999. № 2. С. 16.
9. Чукаева Э.Р., Прочухан К.Ю., Прочухан Ю.А. // Нефтегазовое дело. 2015. Т. 13. № 2. С. 119.
10. Идогова Я.В., Прочухан К.Ю., Прочухан Ю.А. и др. // ЖПХ. 2014. Т. 87. Вып. 12. С. 1859.
11. Brackbill J.U., Kothe D.B., Zemach C. // J. Comp. Phys. 1992. V. 100. № 2. P. 335.
12. Weller H.G., Tabor G., Jasak H., Fureby C. // Computers in Physics. 1998. V. 12. № 6. P. 620.
13. <https://imagej.nih.gov/ij/>.
14. Патлажан С.А., Кравченко И.В., Берлин Ал.Ал. и др. // Докл. АН. 2017. Т. 473. № 2. С. 163.
15. Kravchenko I.V., Patlazhan S.A., Muller R. et al. // J. Phys. Conf. Ser. 2016. V. 774. P. 012026.
16. Прочухан К.Ю., Кобжев С.С., Широких Е.Б. и др. // Вестн. технологич. университета. 2015. Т. 18. № 13. С. 51.