

多管式和双膜式工业 SO_3 磺化器 传质特性的研究

倪邦庆 夏纪鼎

(化学与化学工程系)

摘要 在利用无锡轻工业学院开发的多管带保护风磺化器和 Chemithon 磺化器进行新产品 MES(α -脂肪酸甲酯磺酸钠)开发试验基础上,结合国内设计的“白猫”磺化器及 Allied 磺化器生产情况,对膜式磺化器不同型式处理不同原料的传质特性进行了研究,得出了一个和经典对流传质模型十分接近的结果,充分肯定了磺化器反应气膜扩散控制的正确性。本文不但提出了膜式磺化器的设计方法,还理论分析了结构参数和操作参数对磺化率的影响。

关键词 磺化器;传质系数;磺化率

0 前言

目前,轻化工行业越来越多地利用气相 SO_3 来磺化各种原料生产阴离子表面活性剂。许多企业引进了国外(如 Ballestra, Chemithon, Mazzoni Allied 等)磺化装置,同时也有一部分企业消化吸收国外磺化器特点而自行设计。然而,对磺化器的反应特性尚未有系统研究,尤其是不同型式以及不同原料的情况。作者对双膜式和总管式磺化器磺化脂肪酸甲酯、烷基苯、 AEO_3 制取 MES、LAS、AES 作了探讨,寻求不同磺化器不同产品的磺化反应规律,为今后设计和操作膜式磺化器提供了一定的理论依据。

1 反应过程分析

用膜式磺化器生产 AES、LAS、MES 以及其它产品,它们的反应实质是 SO_3 和 AEO_3 、烷基苯、脂肪酸甲酯等快速气液反应。

描述气体与液体接触时所发生的现象是应用最广的 Whitman^[1]和 Lewis-Whitman^[2]提出的双膜理论。该理论认为,在两相中沿界面都存在一个层流膜,在气相中组分 A 传到界面所经历的阻力完全集中在气膜内,在界面上界面本身没有阻力,因此满足亨利定律:

收稿日期: 1991-11-09

$$P_{A1} = H C_{A1} \quad (1)$$

式中

P_{A1} ——气相 A 组分在界面分压[atm]

C_{A1} ——A 组分在界面液相浓度[kmol/m³]

H ——亨利常数[m³·atm/kmol]

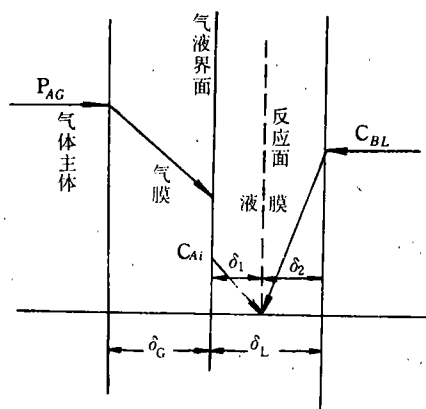


图1 不可逆瞬间反应浓度分布示意图

A 从界面传递到液相主体的阻力认为完全位于液膜内,在液膜以外的湍动足以消除浓度梯度。

当液相中反应为不可逆瞬间反应时($A + \nu_B \rightarrow C$, 反应仅需在液膜内某一平面(因反应极快、反应带的厚度趋于零)上完成,此平面称为反应面。其模型见图1。

显然,随着活性组分 B 的供应不断充分(即 C_{BL} 浓度提高),当达到一定程度时, C_{BL} 浓度将扩散至界面。由于反应是瞬间完成,一旦界面有 B 存在,则 A 组分浓度必等于零。此时,气膜传递过程将以最大速率 $N_A = K_G P_{AG}$ 进行。为了使界面 C_{A1} 降为零以达最大速率下进行反应,液流主体反应剂活性组分浓度 C_{AL} 必须等于或大于某临界数值^[3]:

$$(C_{BL})_c = \frac{\nu k_G D_{AL}}{k_L D_{BL}} P_{AG} \quad (2)$$

当液体主体 $C_{BL} \geq (C_{BL})_c$ 时,则过程受气膜传递控制,如图2所示。此时反应速率应按界面 A 组分分压为零来考虑,即:

$$N_A = k_G P_{AG} \quad (3)$$

式(2)、(3)中:

k_G ——气膜传质分系数
[kmol/h·m²(kg/m²)]

k_L ——液膜传质分系数
[kmol/h·m²(kg/m²)]

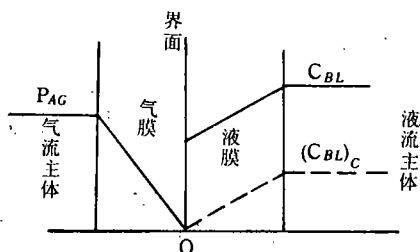


图2 不可逆瞬间反应气膜控制的浓度分布

D_{AL} 、 D_{BL} ——分别为 A、B 组分液相扩散系数
[kmol/h·m²(kg/m²)]

P_{AG} ——气相主体 A 组分分压[kg/m²]

本文所研究的物系为 SO₃(A 组分)与烷基苯(B 组分)、SO₃(A 组分)与 AEO₃(B 组分)以及 SO₃(A 组分)与脂肪酸甲酯(B 组分)三种。基础理论表明它们属于不可逆瞬间快速反应,同时组分 B 的浓度很大(起始为纯组分),因此这类反应按图 2 模型解释,与液相反应动力学无关,反应受气膜传递控制,反应速率按式(3)计算。这对研究和计算反应器带来极大方便。

以上说明的仅是反应器中一点反应(传质)情况,而实际降膜式磺化器(不论双膜式或多管式)是一种积分过程,如图 3 所示。

对于双膜式磺化器,这里为了论述简便且作为降膜单管式反应器(只是直径为当量直径)。

降膜管式反应器的降膜甚薄,并能在表面产生特殊波动,且气相和液膜的返混均小^[3],所以认为气相和液膜均处于活塞流状态。

液膜在 Z 到 Z+dZ 微元区为一环形,认为反应器中一点,据物料平衡:

$$-\frac{G}{P_t}dP_{AG} = N_A dF \quad (4)$$

式中

F ——气液界面积[m²]

G ——气体总摩尔流率[kmol/h]

P_t ——气体总压力[kg/m²]

P_{AG} ——气相中 A 组分分压[kg/m²]

将式(3)代入式(4)中得

$$-\frac{G}{P_t}dP_{AG} = K_G P_{AG} dF$$

$$-\frac{G}{P_t} \int \frac{dP_{AG}}{P_{AG}} = K_G \int dF$$

得

$$k_G F = \frac{G}{P_t} \ln \frac{P_{AG1}}{P_{AG2}} \quad (5)$$

由于 SO₃ 分子量远比被磺化物小,故 $L \approx L'$; SO₃ 气浓度低则 $G \approx G'$

根据总物料平衡

$$L(C_{B1} - C_{B2}) = \frac{G}{P_t}(P_{AG1} - P_{AG2}) \quad (6)$$

式中

L ——液膜体积流率[m³/h]

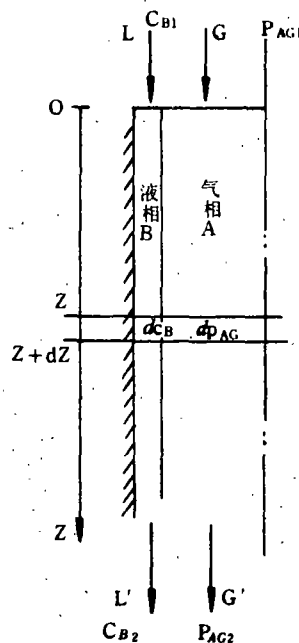


图3 降膜式磺化器物料平衡示意图

G —— 气体摩尔流率[kmol/h]

$C_{B1} C_{B2}$ —— 组分 B 液流主体进、出口摩尔浓度[kmol/m³]

$P_{AG1} P_{AG2}$ —— 组分 A 气相主体进、出口分压[kg/m²]

原料磺化率

$$x = \frac{C_{B1} - C_{B2}}{C_{B1}} \times 100\% \quad (7)$$

2 膜式磺化器传质系数

设计 SO_3 膜式磺化器, 其中的反应面可按式(5)进行计算, 但是必须知道传质系数 k_o 。然而, 对于降膜式反应器的气膜传质系数 k_o 若存在一个规律(不论双膜式或多管式), 那么可以根据工艺参数预测 k_o , 这对于设计反应器极为有利。

本文根据无锡轻工业学院设计的多管式带保护风磺化器磺化生产 MES、上海合成洗涤剂厂“白猫”和 Allied 双膜式磺化器磺化生产 LAS(文献[4]报道)以及最近引进的 Chemithon 双膜磺化装置生产 MES、AES、LAS 等工艺参数进行研究。

2.1 设备主要结构参数

目前, 磺化器比较多的是双膜式和多管式。其中双膜式磺化器有窄缝短膜型和宽缝长膜型两种。我国自行开发的“白猫”磺化器属于窄缝短膜型(有保护风), Allied 磺化器属于宽缝长膜型, 引进的 Chemithon 双膜磺化器属于窄缝短膜型。无锡轻工业学院设计成功的多管带保护风磺化器属于单膜型, 消化吸收 Ballestra 而成。作者选定这几种反应器作为研究对象, 力图找出共同规律, 从而指导磺化器设计和操作。

磺化器结构参数见表 1。

表 1 磺化器结构参数

	白 猫	Allied	Chemithon	多管式
生产规模(kg 产品/h)	840 _{LAS}	1000 _{LAS}	1000 _{LAS}	150 _{MES}
反应器外膜直径(mm)	360	350	394	25
反应器内膜直径(mm)	344	315	377	/
列管数	/	/	/	7
反应器膜隙(mm)	8	17.5	8.5	/
周边长度(m)	2.21	2.09	2.42	0.55
反应段高度(m)	2.00	4.47	1.734	6.00
反应面积(m ²)	4.42	9.30	4.195	7×0.471

2.2 主要操作参数

多管式磺化器操作参数从南通油脂厂 MES 工程工业化稳定操作而获得。Chemithon 装置(引进)操作参数拥有三种产品试验数据。“白猫”和 Allied. 参数确定见文献[4]。主要操作参数见表 2。

表2 磺化器操作参数

	白 猫	Allied	多管式		Chemithon		
风量 $G(\text{Nm}^3/\text{h})$	1350	1640	7×28.6	7×31.4	615	478	638
膜中气速 $U(\text{m/s})$	42.4	27.0	16.2	17.8	14.7	11.46	15.4
反应起始压力 $P_1(\text{kg/cm}^2)$	1.30	1.17	1.08	1.114	1.84	1.80	1.66
反应中止压力 $P_2(\text{kg/cm}^2)$	1.19	1.09	1.032	1.049	1.34	1.40	1.16
反应器平均压力 $P_t(\text{kg/cm}^2)$	1.245	1.130	1.05	1.081	1.58	1.59	1.39
反应器平均温度 $T(^{\circ}\text{C})$	70	60	80	80	80	28	40
SO_3 气体起始浓度 $C_{s1}(\text{V}\%)$	4	4	6.4	5.9	11.3	11.4	10.6
原料磺化率 $(\text{mol}\%)$	95.5	95.5	95	95	96	98	96

注: * 磺化生产 MES 数据 ** 磺化生产 AES 数据 *** 磺化生产 LAS 数据

2.3 气体物性数据的确定

计算混合气体的物性,需要确定反应器内的平均压力、平均温度和平均浓度。

SO_3 反应器出口的气浓可根据测定磺化率,利用式(6)计算得到。因此,多管式和 Chemithon 磺化器出口气浓分别为 0.32%、0.30%、0.452%、0.228% 和 0.424%。它们的平均气浓采用对数平均值,分别为 2.03%、1.88%、3.37%、2.86% 和 3.16%。然后,采用文献[4]方法计算结果如表 3 所示。

表3 气体物性参数表

	白 猫	Allied	多管式		Chemithon		
粘度 $\mu_{\text{mix}}(\text{CP})$	0.01986	0.01946	0.0201	0.0199	0.0197	0.0178	0.0183
重度 $\rho_{\text{mix}}(\text{kg/m}^3)$	1.326	1.240	1.087	1.133	1.670	1.970	1.660
SO_3 在空气中扩散系数 $D_c \times 10^2(\text{m}^2/\text{h})$	3.866	4.075	4.788	4.651	3.182	2.491	3.020

2.4 气膜传质分系数

2.4.1 核算实际反应器的传质系数 根据以上几种反应器的实际操作参数,用方程式(5)计算它们的气膜传质分系数。

对于各已知结构参数的反应器,可以求出各 k_c 值。现举一例说明,具体结果见表 4。

多管型:

$$k_{c1} = \frac{G}{F \cdot P_t} \ln \frac{P_{AG1}}{P_{AG2}} = \frac{28.6}{22.4 \times 0.471 \times 1.05} \ln \frac{1.08 \times 6.4\%}{1.032 \times 0.32\%}$$

$$= 7.85 \times 10^{-4} \text{kmol/h} \cdot \text{m}^2(\text{kg/m}^2)$$

$$k_{c2} = \frac{31.4}{22.4 \times 0.471 \times 1.081} \ln \frac{1.114 \times 5.9\%}{1.049 \times 0.30\%}$$

$$= 8.37 \times 10^{-4} \text{kmol/h} \cdot \text{m}^2(\text{kg/m}^2)$$

表 4 各磺化器对应状态下的传质系数

	白 猫	Allied	多管式		Chemithon		
传质系数 kmol/h · m ² (kg/m ²)	34.9	22.1	7.85	8.37	14.65	13.30	17.47

2.4.2 磺化反应器传质分系数的准数及准数关联式 以上几种磺化器的传质属于对流传质,流动对传质的强化作用与对流传热十分类似。当流体作湍流运动时,流动核心湍化,横向的湍流脉动促进了横向的物质传递。流体主体的浓度分布被均匀化,界面处的浓度梯度进一步变大。

前人对对流传质作了不少实验研究,得出传质分系数和对流传热系数一样是系统的物性和流动状态的函数。因此,可将有关的物理量归纳为无因次数群的准数,再得到准数关联式然后加以使用。

传质分系数的准数关联式的普遍形式^[5]:

$$Nu' = A Re^m Sc^n \tag{8}$$

式中

- Nu'——传质的努塞尔特准数,它包括了传质分系数
- Sc——施密特(Schmidt)准数,表明物性影响
- Re——雷诺数,表明流动形态影响
- A、m、n——由实验测定的系数

气相传质分系数

$$Nu' = \frac{k_c d_c}{D_G}$$

或
$$Nu' = \frac{k_G R T P_{BM}}{P_t} \cdot \frac{d_c}{D_G}$$

双膜式磺化器 Nu' 应使用当量直径 d_c,由于存在两个膜,故 Nu' = $\frac{k_G R T P_{BM}}{P_t} \cdot \frac{d_c}{2D_G}$ 。这样得出的关联式更接近实际,见下式(9)。而文献[4]方法是以扩散距离 z 代替 d_c,这样得出的关联式不太接近湍流模型,同时实际使用将存在误差。

$$Sc = \frac{\mu}{\rho D_G}$$

$$Re = \frac{d_c \cdot u \cdot \rho}{\mu}$$

式中:

- K_c——以浓度为推动力的传质分系数[m/h]
- K_G——以分压差为推动力的传质分系数[kmol/h · m²(kg/m²)]
- R——气体常数=848 $\frac{m^3 kg / m^2}{kmol \cdot k}$

T ——绝对温度 [K]

d_e ——当量直径 [m]

P_{BM} ——气相中惰性气体的平均分压[kg/m²]

$$P_{BM} = \frac{P_{B1} - P_{B2}}{\ln \frac{P_{B1}}{P_{B2}}}$$

为了求出式(8)中 A 、 m 、 n ，先算出 Nu 、 Re 、 Sc ，结果见表 5。

表 5 传质分系数准数结果

	白 猫	Allied	多管式			Chemithon	
d_e (m)	0.016	0.035	0.025	0.025	0.017	0.017	0.017
Re	4.5×10^4	6.023×10^4	2.19×10^4	2.53×10^4	2.118×10^4	2.17×10^4	2.37×10^4
Sc	1.396	1.390	1.390	1.359	1.334	1.30	1.314
P_{BM} (kg/cm ²)	1.218	1.015	1.105	1.052	1.478	1.492	1.313
Nu	205.5	262.1	118.6	131.1	109.6	108.7	123.3

采用二元平面回归^[6]方法，对表 5 结果进行线性拟合，可得如下方程

$$Nu = 0.0231 Re^{0.84} Sc^{0.33} \quad (9)$$

此乃传质分系数关联式(9)，其拟合效果见表 6。由表 6 可见式(9)拟合效果令人满意， $|\epsilon| < 5\%$ 。

表 6 拟合误差

	白 猫	Allied	多管式			Chemithon	
Nu 实验	205.5	262.1	118.6	131.1	109.6	108.7	123.3
Nu 拟合	209.0	266.6	114.0	127.7	109.3	110.6	119.5
$\Delta Nu = Nu_{\text{拟合}} - Nu_{\text{实验}}$	+3.5	+4.5	-4.6	-3.4	-0.3	+1.9	-3.8
误差 = $\Delta Nu / Nu_{\text{实验}} \times 100\%$	+1.7%	+1.7%	-3.9%	-2.6%	-0.3%	+1.7%	-3.1%

式(9)表达式是在气体湍流状态即 $Re > 2100$ 和 $Sc > 0.6$ 下得出，这和气体在降膜式吸收反应对流传质结果^[3,7] $Nu = 0.023 Re^{0.83} Sc^{0.33}$ 非常一致，这更加说明了膜式磺化器反应是气膜控制。同时式(9)反映磺化器传质特性比文献[4]更准确，因为 Re 上系数 0.84 比 0.78 更接近对流传质模型，模型通用性强，误差小，考虑因素多。

3 磺化器结构参数和操作参数对磺化率影响

由磺化率公式(7)与物料平衡式(6)可知，磺化率与气体进口 SO_3 分压有一定关系，体

现为：磺化率越高， $\frac{P_{AG1}}{P_{AG2}}$ 越大，即 $x \propto \frac{P_{AG1}}{P_{AG2}}$

这里将利用扩散控制模型式(5)和气体对流传质模型式(9)对磺化器结构参数和操作参数对磺化率影响进行分析。

3.1 磺化器结构参数影响

磺化器结构参数主要是反应段面积 F (当量直径 d_e 和反应段长度 l) ,讨论前题为操作参数一定情况下。

式(9)的 Nu 按定义

$$Nu = \frac{K_G R T P_{BM}}{P_t} \frac{d_e}{D_G}$$

则

$$K_G = 0.0231 Re^{0.84} Sc^{0.33} \frac{P_t}{P_{BM}} \cdot \frac{D_G}{RT} \cdot \frac{1}{d_e} \quad (10)$$

对于当量直径 d_e 一定,反应段长度 l 增大,即 F 增大。因此式(10)的 k_G 不变,则式(5)中 $\ln \frac{P_{AG1}}{P_{AG2}}$ 增大,从而磺化率增大。反之亦然。

反应段长度 l 一定,当量直径 d_e 增大。据式(10)

$$k_G \propto Re^{0.84} / d_e$$

而

$$Re = \frac{u \rho d_e}{\mu} = \frac{4G \rho d_e}{\pi \mu d_e^2} = \frac{4G \rho}{\pi \mu d_e}$$

则

$$k_G \propto 1/d_e^{1.84}$$

可见 k_G 大大减小。

对于单磺化器 $k_G F \propto d \pi l \cdot 1/d^{1.84} = \pi l / d^{0.84}$ 即 $k_G F \propto 1/d^{0.84}$ 随着管径 d 增大, $k_G F$ 减小,据式(5)则 $\ln \frac{P_{AG1}}{P_{AG2}}$ 减小即磺化率减小。当然对多管磺化器随着列管数增大,反应面积 F 相应增大,可以抵消一部分 k_G 的减小,从而磺化率将提高。

对于双膜磺化器,当量直径 d_e 增大意味着膜隙增大,而反应段面积 F 增大较少,主要影响因素是 k_G 。因 k_G 的减小,则 $\ln \frac{P_{AG1}}{P_{AG2}}$ 减小即磺化率减小。

3.2 操作参数的影响

操作参数一般是气体流量 G 、磺化温度 T 和气体 SO_3 浓度(对液体原料流量一定,表现为 SO_3 和原料摩尔比)等。

a. 气体流量 G 变化(其它一定)

式(10)可见

$$K_G \propto Re^{0.84} \text{ 即 } K_G \propto G^{0.84}$$

由式(5)知

$$\frac{K_G}{G} \propto \ln \frac{P_{AG1}}{P_{AG2}} \text{ 则 } \ln \frac{P_{AG1}}{P_{AG2}} \propto 1/G^{0.16}$$

所以,随着气体流量增大,磺化率将减小。

b. 磺化温度 T 变化(其它一定) 温度变化,气体性质将发生变化,相应气体的粘度 μ_{mix} 、比重 ρ_{mix} 、扩散系数 D_G 都发生变化。

温度 T 升高, μ_{mix} 升高, ρ_{mix} 升高。但是若温度升高 10°C 可算出 μ_{mix} 、 ρ_{mix} 变化不大, 同时 Re 变化不大。然而, 扩散系数 D_G 变大, 从而传质系数 k_G 将变大。另外, 气体温度升高, 磺化器内压力 P_i 提高。则式(5)中 $\ln \frac{P_{AG1}}{P_{AG2}}$ 大大升高即磺化率增大。

c. SO_3 气浓变化(其它不变), SO_3 气浓升高, SO_3 与原料摩尔比增大(或 SO_2 转化成 SO_3 转化率提高)。 SO_3 气浓升高, 混合气体粘度下降, 比重上升, Re 有一定升高。同时惰性气体平均压力 P_{BM} 下降, 传质系数 k_G 将提高; 另外, 反应器中 SO_3 分压 P_{AG} 增大即 SO_3 分压推动力增大, 据式(3)知, 传质速率大大提高, 从而磺化率增大。

4 结 论

a. 通过对不同型式磺化器磺化不同原料的实验测定, 得出了气膜传质数准数关联式(9)。其适用范围: 低 SO_3 浓度的 SO_3 /干空气、 $Re > 2100$ 、 $Sc > 0.6$ 气体体系。它与经典对流传质模型具有相似之处。从而证实了磺化反应极快的情况为气膜扩散控制。

b. 得出了磺化器中气膜扩散控制的传质模型式(5)和气膜传质分数准数关联式(9)。式(9)中

$$Nu = \frac{k_G R T P_{\text{BM}}}{P_i} \frac{d_e}{D_G}$$

对双膜式

$$Nu = \frac{k_G R T P_{\text{BM}}}{P_i} \frac{d_e}{2D_G}$$

设计磺化器可根据操作条件利用式(9)计算出该条件下的 k_G , 再据式(5)计算出反应器的反应面积 F 的方法进行。

c. 理论分析了磺化器结构参数和操作参数对磺化率的影响

结构参数影响 当量直径 d_e 一定, 反应长度 l 增大, 磺化率增大; 反应段长度一定, 当量直径 d_e 增大, 磺化率减小。

操作参数影响 气体流量 G 变化(其它一定): G 增大, 磺化率减小。磺化温度 T 变化(其它一定) T 增大, 磺化率增大。 SO_3 气浓变化(其它一定) SO_3 与原料摩尔比增大(或 SO_2 转化率提高), SO_3 气浓提高, 磺化率增大。

参 考 文 献

- 1 Whitman W G. Chem & Met Eng, 1923; (29): 147
- 2 Lewis W K, Whitman W G. Ind Eng. Chem, 1924; (16): 1215
- 3 张成芳. 气液反应和反应器. 化学工业出版社, 1985
- 4 朱德康. 日用化学工业, 1991; (1): 1-8
- 5 北京大学化学系. 化学工程基础. 高等教育出版社, 1985
- 6 陈建信. 工艺与配方的最优化方法. 浙江科学技术出版社, 1986
- 7 陈敏恒等. 化工原理. 化学工业出版社, 1986

Mass Transfer Properties with Multipipe and Double Film Industrial Sulfonators

Ni Bangqing Xia Jiding

(dept. of Chem. and Chem. Eng.)

Abstract On the bases of multipipe sulfonator with protect air designed by WILI and the Chemithon sulfonator in developing the new product MES (Methyl α -fatty acid sulfonate, sodium salt), and in conjunction with "White Cat" and Allied double film sulfonators, the mass transfer properties with different type sulfonators in treating different materials are studies. Those results reveal that the data obtained are very close to that of the typical convective mass transfer equation. That confirms the truth of sulfonate reaction controled by gas-phase diffusion. It not only suggest the way to design film sulfonator, but also analyse theoretically structure and operating parameter influencing on sulfonating conversion.

Key words sulfonator; mass transfer coefficient; rate of sulfonate