

## ЛИТЕРАТУРА

[1]. Влияние фракционного состава термомеханической массы на свойства бумаги для печати / И. П. Шабанова, С. С. Пузырев, Е. П. Елкина, М. И. Бережная // Бум. пром-сть.— 1985.— № 6.— С. 23—24. [2]. Грунин Ю. Б. Исследование взаимодействия связанной воды с волокнами целлюлозы: Дис... канд. техн. наук.— Л.: ЛТА, 1973.— 163 с. [3]. Никитин А. И. Химия древесины и целлюлозы.— М.; Л.— Изд-во АН СССР, 1962.— 711 с. [4]. Перспективный способ улучшения качества древесной массы / С. С. Пузырев, Т. И. Чижев, С. А. Пузырев, Л. И. Лаптев // Бум. пром-сть.— 1986.— № 3.— С. 4—6. [5]. Хабаров Ю. Г., Комаров В. И. Оценка последовательности разрушения целлюлозных волокнистых материалов // Бум. пром-сть.— 1986.— № 6.— С. 16—17.

Поступила 5 октября 1987 г.

УДК 630\*863 : 547.724.1 : 66.02

### СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ЗАВИСИМОСТЕЙ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КРИТИЧЕСКОЙ СКОРОСТИ ПАРА В ПРОЦЕССЕ ПОЛУЧЕНИЯ ФУРФУРОЛА

В. И. СОВОЛЕВ, М. С. КЕВИЧ, Е. Ф. МОРОЗОВ, О. И. ФЕДОРОВА

Белорусский технологический институт

Выход фурфурола из растительного сырья при заданных кинетических параметрах процесса можно увеличить только путем сокращения времени пребывания фурфурола в реакционной зоне, что достигается, прежде всего, повышением скорости его выведения с потоком восходящего пара [5]. Поэтому задача установления критической скорости восходящего потока пара при движении его через неподвижный слой, составленный из частиц растительного сырья, имеет большое значение для процесса прямого получения фурфурола.

Анализ экспериментальных работ [6, 7, 9], выполненных в этой области, показывает, что содержащиеся в них выводы не всегда достаточно обоснованы.

Экспериментальные исследования особенностей течения восходящего потока гидродинамического агента в слое растительного сырья [6, 7] показали, что критическая скорость зависит от вида, размера частиц и их полифракционного состава, а численное ее значение, в частности, для нефракционированных березовых опилок, продуваемых воздухом, равно 0,35... 0,5 м/с.

Для перерасчета критической скорости воздуха  $u_v$  на аналогичную величину для пара  $u_n$ , являющегося гидродинамическим агентом в процессе получения фурфурола прямым методом, в этих работах использовали следующую формулу:

$$u_n = \frac{\mu_v u_v}{\mu_n}, \quad (1)$$

где  $\mu_v$  и  $\mu_n$  — коэффициенты динамической вязкости воздуха и пара.

Однако применение формулы (1) нельзя считать корректным, так как скорость потока газа или пара зависит также от его плотности  $\rho$ , представляющей собой меру инерции в критерии Рейнольдса. Исходя из условия гидродинамического подобия, характеризующего равенством чисел  $Re$  для двух подобных течений, получаем:

$$u_n = \frac{\mu_v u_v \rho_n}{\mu_n \rho_v} = \frac{u_v \nu_n}{\nu_v}. \quad (2)$$

Здесь  $\nu_v$  и  $\nu_n$  — коэффициенты кинематической вязкости воздуха и пара.

Перерасчет критической скорости по формуле (2) для насыщенного пара с температурой 170 °С при продувке березовых опилок дает величину 0,07...0,1 м/с, а не 0,3...0,4 м/с, как это показано в работе [7]. Экспериментальные значения критической скорости воздуха в слое березовых опилок и целлюлозгина из них, равные соответственно 0,35...0,41 и 0,24...0,27 м/с, удовлетворительно совпадают с данными нашей работы [15].

Нами было установлено [14], что при продувке пара атмосферного давления с температурой 170 °С через слои, образованные из узких по размерам фракции березовых опилок, его критическая скорость изменяется от 0,2 м/с (для частиц фракции не более 0,25 мм) до 2,2 м/с (для фракции 2...3 мм). Перегретый пар атмосферного давления, в отличие от пара повышенного давления, при одинаковой температуре имеет более высокий коэффициент кинематической вязкости, поэтому абсолютное значение его критической скорости выше. При перерасчете на насыщенный пар с температурой 170 °С по формуле (2) критическая скорость, в зависимости от размера частиц, составляет от 0,029 до 0,31 м/с, что практически соответствует известным экспериментальным данным.

Существуют различные эмпирические и теоретические уравнения для определения критической скорости  $u_k$  начала ожигения слоя зернистых материалов, к которым относится и растительное сырье.

В работе [9] предложено эмпирическое уравнение, учитывающее условия подачи и отбора пара в гидролизаторах периодического действия:

$$u_k = \left[ \left( \frac{d}{D_{\text{ап}}} \right) \left( \frac{d_{\text{тр}}}{D_{\text{ап}}} \right) \right]^{1/3} \left[ \frac{2qH(\rho_{\text{т}} - \rho)}{\rho} \right]^{1/2}, \quad (3)$$

где  $D_{\text{ап}}$  — диаметр аппарата;

$H$  — высота слоя сырья;

$d$  — диаметр частиц сырья;

$d_{\text{тр}}$  — диаметр трубопровода для отбора пара;

$\rho_{\text{т}}$  — плотность сырья;

$\rho$  — плотность пара;

$q$  — ускорение свободного падения.

Для оценки критической скорости начала ожигения с точностью  $\pm 30\%$  авторы [1] рекомендуют теоретическое интерполяционное уравнение (для применения которого достаточно знать лишь основные характеристики потока и слоя):

$$\text{Re} = \frac{\text{Ar}}{1400 + 5,22 \sqrt{\text{Ar}}}. \quad (4)$$

Здесь  $\text{Re} = \frac{u_k d}{\nu}$  — критерий Рейнольдса;

$$\text{Ar} = \frac{q d^3}{\nu^2} \frac{\rho_{\text{т}} - \rho}{\rho} \quad \text{— критерий Архимеда.} \quad (5)$$

Уравнение (4) справедливо для описания всего диапазона режимов обтекания зернистых слоев, составленных из узких по размерам фракций округлых частиц [10].

Широко распространенное обобщенное экспериментальное уравнение Лева [4] для скорости начала ожигения слоя, справедливое в ламинарной области при  $\text{Re} < 10$ , имеет вид:

$$u_k = 0,00923 d^{1,82} \frac{[\rho(\rho_{\text{т}} - \rho)]^{0,94}}{\rho \mu^{0,88}}. \quad (6)$$

В работе [3] в качестве расчетной при определении скорости начала ожигения для переходного режима обтекания рекомендована формула:

$$Re = 0,11 (\epsilon^5 Ag)^{0,78}, \quad (7)$$

где  $\epsilon$  — порозность слоя.

Для турбулентного режима предложено уравнение [8], применимое при любой порозности сыпучего материала:

$$Re = -27,27 + \sqrt{27,27^2 + 3,03 Ag \epsilon^{4,75}}. \quad (8)$$

Обобщая известные эмпирические формулы для определения скорости начала ожигения сыпучего материала любой порозности, полученные при различных режимах обтекания, авторы [11—13] предложили зависимость общего вида:

$$Re = \frac{Ag \epsilon^{n+2}}{9 + \sqrt{81 + \frac{1}{3} Ag \epsilon^{n+2}}}. \quad (9)$$

При сопоставлении вышеприведенных уравнений, являющихся наиболее распространенными для определения критической скорости, будем базироваться на модельной системе и заранее принятых геометрических и физических параметрах, входящих в формулы.

Нами выбрана следующая система: березовые опилки — насыщенный водяной пар. Параметрами, учитывающими гидродинамическую обстановку в неподвижном слое сырья, являются критерии  $Re$  и  $Ag$ . Критерий эмпирического определения начала ожигения — любое видимое нарушение равномерной структуры слоя; в качестве критической принимают скорость в свободном сечении цилиндрического аппарата.

Поскольку основной параметр, влияющий на свойства системы при псевдоожигении, — диаметр частиц сырья [10], то целесообразно проследить зависимость от него критической скорости; эта зависимость может служить для сопоставления уравнений.

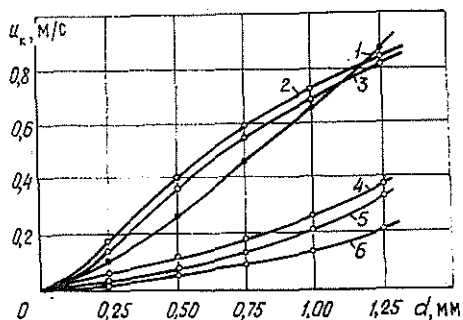
Процесс получения фурфурола в присутствии серной кислоты как катализатора проводят предпочтительно при 165...170 °С, поэтому в расчетах параметры насыщенного пара соответствовали температуре 165 °С [2].

При расчетах зависимости критической скорости пара от диаметра частиц (на ЭВМ «Мир-2») были использованы зафиксированные на постоянном уровне следующие параметры:  $D_{ап} = 3$  м;  $H = 6$  м;  $d_{тр} = 0,1$  м;  $\rho_{г} = 652$  кг/м<sup>3</sup> [9];  $n = 3$  [12];  $\epsilon = 0,65$  [14]. Интервал изменения диаметра частиц — 0,025...1,0 мм при шаге варьирования 0,025 мм.

Зависимость критической скорости восходящего потока пара от диаметра частиц березовых опилок, рассчитанная по уравнениям различных авторов, представлена на рисунке.

Так как условия, при которых были выведены уравнения, разнообразны, то неудивительно, что получаемые из отдельных соотношений значения  $u_k$  не очень близко совпадают. Разность между крайними рассчитанными значениями зависит от размера частиц. Для мелких

Сравнение уравнений для расчета критической скорости пара: 1 — по уравнению (7); 2 — (8); 3 — (9); 4 — экспериментальные данные [14]; 5 — по уравнению (6); 6 — (4)



частиц размером до 0,25 мм рассчитанные значения колеблются от 0,003 до 0,155 м/с; для частиц размером 0,75... 1,0 мм нижнее значение составляет 0,1, а верхнее — 0,72 м/с, т. е. наблюдается различие в 7... 8 раз. Следовательно, не все уравнения устанавливают одинаковую зависимость  $u_k$  от  $d$ .

Как следует из рисунка, наибольшее приближение к известным экспериментальным данным [6, 7, 9, 14, 15] дают уравнения (4) и (6), остальные результаты завышены в 2—3 раза.

Начальная скорость перехода полидисперсного слоя зернистого материала в состояние ожигения выше, чем критическая скорость мгнослота из наиболее мелких частиц [1]. Это объясняется тем, что при оптимальном фракционном составе сыпучего материала улучшается структура псевдоожигенного слоя, увеличивается равномерность концентрационного поля и соответственно уменьшается унос и выбросы из слоя.

Кроме того, массовая доля, например, фракции березовых опилок 0... 0,5 мм составляет не более 5%, а для подсолнечной или рисовой лузги эта величина не превышает 1% от общего количества [9]. Поэтому при выборе скорости движения восходящего потока пара вряд ли целесообразно принимать за критическую величину для наиболее мелких фракций растительного сырья, как это рекомендуют в работах [6, 7].

Таким образом, для оценки критической скорости движения восходящего потока пара в процессе прямого получения фурфурола из растительного сырья могут служить, прежде всего, формулы (4) и (6), дающие результаты, наиболее близко совпадающие с экспериментальными данными.

#### ЛИТЕРАТУРА

- [1]. Аэров М. Э., Годес О. М. Гидравлические и тепловые основы работы аппаратов со стационарным и кипящим зернистым слоем.— Л.: Химия, 1968.— 512 с. [2]. Вукалович М. П. Теплофизические свойства воды и водяного пара.— М.: Машиностроение, 1967.— 160 с. [3]. Еркова Л. Н., Смирнов Н. И. // Тр. ЛТИ.— 1958.— Т. 15.— С. 68. [4]. Лева М. Псевдоожигение.— М.: Гостехиздат, 1961.— 400 с. [5]. Мельников Н. П. Пути совершенствования технологии производства фурфурола // Гидролизное производство: Реф. сб.— 1971.— № 2.— С. 15—18. [6]. Мельников Н. П., Желтухина В. А. Установление величин критической скорости движения пара через слой растительного сырья при прямом получении фурфурола // Сб. тр. ВНИИГС.— 1961.— Т. 9.— С. 196—205. [7]. Мельников Н. П., Иванова В. В. Исследование гидродинамики прямого получения фурфурола из растительных материалов // Сб. тр. ВНИИГидролиз.— 1971.— Т. 19.— С. 94—99. [8]. Михайлов Г. М., Николаев А. М. // Тр. Казанск. хим.-технол. ин-та.— 1963.— Т. 31.— С. 59. [9]. Морозов Е. Ф. Производство фурфурола.— М., 1979.— 200 с. [10]. Обобщенные зависимости для расчета критической скорости псевдоожигения / П. Г. Романков, Н. Б. Рашковская и др. // ЖПХ.— 1964.— № 3.— С. 615—632. [11]. Определение скорости начала ожигения сыпучего материала / О. И. Рождественский, Г. А. Злобина и др. // ЖПХ.— 1978.— № 10.— С. 2357—2359. [12]. Рождественский О. И., Барабанова Г. Г., Колтун Е. М. Сравнительный анализ зависимостей для определения скорости начала псевдоожигения сыпучего материала в ламинарном режиме обтекания // ЖПХ.— 1978.— № 2.— С. 316—321. [13]. Рождественский О. И., Михайлов П. И., Кривцова Н. В. Сравнительный анализ зависимостей для определения скорости начала ожигения сыпучего материала в турбулентном режиме обтекания // ЖПХ.— 1978.— № 7.— С. 1589—1593. [14]. Соболев В. И., Морозов Е. Ф. Превращение пентозанов в фурфурол в процессе термokatалитической обработки березовых опилок при атмосферном давлении.— Минск, 1981.— 12 с.— Деп. в ВНИИПИЭлеспром 13.07.81, № 716 д. [15]. Соболев В. И., Морозов Е. Ф., Ручко А. Е. Исследование гидродинамики стационарного слоя растительного сырья // Химия и химическая технология.— Минск.— 1975.— Вып. 8.— С. 70—75.

УДК 66.062.224

## КАТАЛИТИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ТЕРПЕНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ В ПРИСУТСТВИИ АПРОТОННЫХ КИСЛОТ

Ю. П. КЛЮЕВ, А. И. ЛАМОТКИН, И. В. ПЕТРАШЕНЬ

Белорусский технологический институт

Согласно современным представлениям о кислотно-основном взаимодействии, характерное свойство как протонных, так и апротонных кислот — их сродство к электрону. Это сродство, как указывает Льюис [14], и определяет их кислотное свойство. Исходя из сказанного, можно предположить, что каталитическое действие протонных и апротонных кислот на углеводороды должно быть одинаковым. Однако в работах [2, 13] указано на существенные различия в действии протонных и апротонных кислот. К этим различиям в первую очередь следует отнести для протонных кислот малый объем протона, что дает ему возможность перемещаться от кислоты к реагенту, а для апротонных кислот — проявлять электронно-донорную функцию, абсолютно не свойственную протону.

Анализ литературных источников показал, что имеются противоречивые сведения о том, как хлориды металлов — катализаторы Фриделя-Крафтса — действуют на углеводороды. По мнению одних авторов [10, 16], действие их на алкены приводит к изомеризации последних, по мнению других [9, 15], чистые галоиды металлов не вызывают изомеризацию алкенов. В работах [3, 4, 12, 18] мы не обнаружили единого мнения о характере полимерных веществ, образующихся при действии на терпены апротонных кислот.

В настоящей работе сделана попытка выяснить причины, влияющие на характер процесса катализа и на состав продуктов каталитических превращений некоторых терпеновых углеводородов в присутствии апротонных кислот.

В качестве объектов исследования были использованы  $\alpha$ -пинен, 3-карен, дипентен и другие моноциклические терпены, выделенные путем ректификации их из терпеновых смесей. Полимеризацию терпеновых углеводородов проводили в присутствии безводных катализаторов Фриделя-Крафтса, таких как:  $AlCl_3$ ,  $BF_3$ ,  $FeCl_3$ ,  $ZnCl_2$ . Анализ летучих продуктов реакции осуществляли с помощью газо-жидкостной хроматографии (ГЖХ).

Посредством ГЖХ нами установлено [5], что летучие продукты реакции содержат только исходный углеводород, но с пониженным коэффициентом вращения. Аналогичная картина была получена и при действии на  $\alpha$ -пинен газообразного фтористого бора при температуре кипения  $\alpha$ -пинена. В данном случае в заметных количествах были найдены пинан и  $\pi$ -цимол, т. е. продукты диспропорционирования  $\alpha$ -пинена. Присутствие в продуктах реакции пинана, а не ментанов также говорит в пользу того, что и при действии газообразного фтористого бора на  $\alpha$ -пинен изомеризация его не происходит. Нами установлено, что при действии безводного хлористого алюминия на  $\alpha$ -терпинен и терпинолен происходит только полимеризация этих углеводородов, изомеризация отсутствовала.

Следовательно, с достаточной степенью достоверности можно считать, что действие на терпены апротонных кислот, в отличие от протонных, как правило, не вызывает их изомеризации.