

ANNA GANCARCZYK, MARCIN PIĄTEK, MIECZYŚLAW JAROSZYŃSKI

ZAWIESZENIE CIECZOWE DLA DWUFAZOWEGO PRZEPIYWU PRZEZ ZŁOŻE PIAN STAŁYCH

Instytut Inżynierii Chemicznej PAN Gliwice, ul. Bałtycka 5, 44-100 Gliwice

Wyznaczono eksperymentalnie wartości zawieszenia cieczonego dla reaktora trójfazowego wypełnionego złożem pian stałych. Stwierdzono, że powszechnie stosowany czas ociekania złoża, w ociekowej metodzie wyznaczania zawieszenia cieczonego, dla wypełnienia w postaci pian stałych jest zbyt krótki. Opracowano równanie korelujące zmierzone wartości zawieszenia cieczonego w zależności od parametrów operacyjnych reaktora.

The liquid holdup was determined experimentally for a trickle bed reactor with the solid foam filling. It was found that the commonly applied drainage time is too short to determine the liquid holdup properly. The liquid holdup was correlated against reactor operational parameters.

1. WPROWADZENIE

Piany stałe, metalowe lub ceramiczne, są znane już od wielu lat. Ze względu na ich atrakcyjne właściwości termiczne, mechaniczne, elektryczne i akustyczne struktury te znalazły szerokie zastosowanie w różnych gałęziach przemysłu. W ostatnich latach zwrócono uwagę na możliwości wykorzystania pian stałych jako wymienników ciepła, mieszaczy statycznych, katalizatorów lub strukturalnych nośników katalizatorów [1–6]. Struktury te bowiem reprezentują grupę materiałów charakteryzujących się dużą powierzchnią właściwą przy równoczesnym małym oporze przepływu płynów przez złożo. Właściwości te wynikają głównie z ich otwartej struktury komórkowej i stosunkowo dużej porowatości (wolnej objętości), wynoszącej nawet do 97%.

Piany stałe, jak dotąd, nie zostały jeszcze zastosowane w przemyśle jako wypełnienie reaktorów wielofazowych. Znaczna część pozycji literaturowych, prezentujących wyniki otrzymane dla tego typu aparatów, odnosi się jedynie do jednofazowego przepływu gazu przez złożo pian stałych [np. 3–12]. Natomiast liczba prac dotyczących hydrodynamiki reaktora wielofazowego, w którym gaz i ciecz płyną w dół kolumny

po powierzchni ciała stałego, a zatem aparatu powszechnie stosowanego w przemyśle chemicznym czy petrochemicznym, jest niewielka [13-15]. Ewentualne zastosowanie reaktorów trójfazowych wypełnionych pianami stałymi wymaga badań, na podstawie których wyznaczone zostaną podstawowe parametry hydrodynamiczne aparatu, co jest niezbędne przy opracowywaniu modelu matematycznego reaktora. Kluczowym parametrem, którego znajomość jest konieczna przy projektowaniu i przenoszeniu skali aparatu jest, obok spadku ciśnienia gazu w złożu, zawieszenie cieczowe. Ilość cieczy zawieszona na wypełnieniu jest identyfikowana z grubością filmu pokrywającego wypełnienie. Wzrost jego grubości nie tylko zmniejsza swobodną objętość złoża, przez którą płynie faza gazowa (a więc zwiększa opory przepływu tej fazy), ale również zmienia warunki transportu gazowego reagenta do aktywnej powierzchni kontaktu. Zawieszenie cieczowe jest również ważnym parametrem bezpieczeństwa procesowego, szczególnie wówczas, gdy w układzie zachodzi reakcja silnie egzotermiczna. Opływający wypełnienie film cieczy odprowadza ciepło reakcji, a równocześnie zapobiega niebezpieczeństwu tworzenia się tzw. „gorących miejsc” na niezmoconej powierzchni kontaktu, wynikiem czego może być zniszczenie aktywne- go katalitycznie złoża. Ilość cieczy zawieszona na wypełnieniu wpływa również na selektywność procesu, nie jest bowiem obojętne, czy reakcja zachodzi na częściowo zmoconej (lub zwilżonej), czy też całkowicie zmoconej powierzchni ziarna, przy czym pod pojęciem powierzchni zmoconej rozumiana jest powierzchnia po której ciecz spływa w postaci cienkiego filmu, natomiast na powierzchni zwilżonej ciecz utrzymywana jest w wyniku oddziaływań międzycząsteczkowych.

Całkowite zawieszenie cieczowe (ϵ_{Ll}), określane jako stosunek objętości cieczy zatrzymanej w złożu w czasie pracy reaktora do objętości zajmowanej przez wypełnienie, jest, w przypadku złoża porowatego, sumą dwóch składowych: zawieszenia cieczowego wewnętrznego i zewnętrznego. Wewnętrzne zawieszenie cieczowe ($\epsilon_{L_{zew}}$) jest stosunkiem objętości cieczy zatrzymanej za pomocą sił kapilarnych w porach katalizatora do jego objętości. Zewnętrzne zawieszenie cieczowe ($\epsilon_{L_{zew}}$) jest natomiast stosunkiem objętości cieczy zatrzymanej na powierzchni katalizatora do objętości zajmowanej przez wypełnienie. Dla wypełnienia nieporowatego, jakim są np. piany metalowe, mówić można tylko o zewnętrznym zawieszeniu cieczowym, które jest sumą zawieszenia dynamicznego (ϵ_{Ld}) oraz statycznego (ϵ_{Lst}). Dynamiczne zawieszenie cieczowe jest to objętość cieczy, która płynie swobodnie po powierzchni wypełnienia w czasie pracy reaktora, i zwykle definiowane jest jako stosunek objętości cieczy, która spłynie z powierzchni złoża po równoczesnym odcięciu dopływu i odpływu mediów, do objętości pustego aparatu. Jego wielkość zależy zarówno od parametrów ruchowych reaktora (ciśnienia, natężenia przepływu faz), jak i właściwości fizycznych płynących płynów (gęstości, lepkości, napięcia powierzchniowego). Stosunek objętości cieczy, która po ocieknięciu pozostanie w złożu do objętości zajmowanej przez złożo daje wielkość statycznego zawieszenia cieczowego.

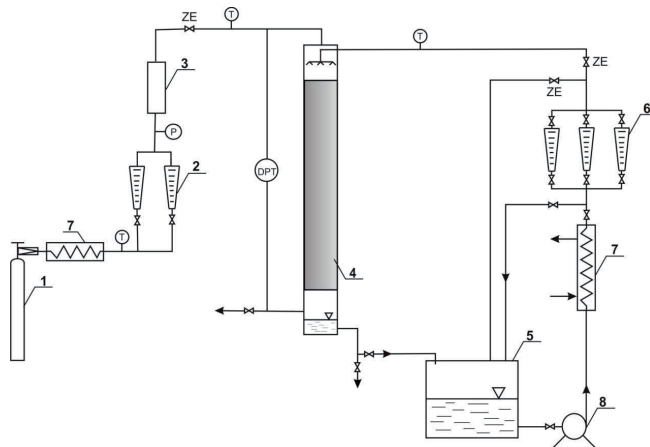
Do pomiaru zawieszenia cieczowego w kolumnach wypełnionych stosowane są różne techniki eksperymentalne, które szczegółowo omówione zostały w pracy [16].

Jedną z nich jest metoda ociekowa, polegająca na pomiarze objętości cieczy spływającej ze złoża po zatrzymaniu zasilania reaktora obiema fazami. W wyniku pomiaru otrzymuje się składową dynamiczną zawieszenia cieczowego. Dla układu, w którym fazą ciekłą jest woda, czas ociekania wynosi zwykle 15 – 30 minut [2, 17–20]. Jednak dla wypełnień strukturalnych typu KATAPAK-S i MULTIPAK, jak przedstawiono w pracy [21], dynamiczne zawieszenie cieczowe otrzymane po upływie 30 min było znacznie mniejsze w porównaniu do otrzymanego przy wydłużonym (nawet do 72 h dla wypełnienia MULTIPAK) czasie pomiaru.

Celem niniejszej pracy było wyznaczenie zawieszenia cieczowego dla reaktora trójfazowego, w którym gaz i ciecz płyną współprądowo w dół kolumny przez złożo pian stałych. Konieczne było zatem sprawdzenie, czy powszechnie stosowany czas ociekania jest wystarczający w przypadku, gdy wypełnieniem jest złożo pian stałych.

2. INSTALACJA DOŚWIADCZALNA

Badania przeprowadzono w instalacji (rys. 1), której głównym elementem była kolumna o średnicy 57 mm i wysokości 1,3 m.



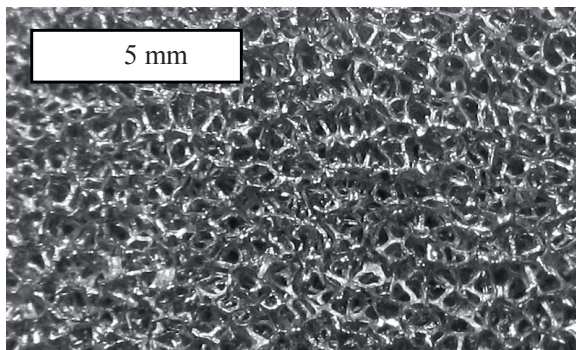
Rys. 1. Schemat instalacji doświadczalnej: 1 - butla z gazem, 2 - rotametry gazowe, 3 - zbiornik wyrównawczy, 4 - kolumna z wypełnieniem, 5 - zbiornik cieczy, 6 - rotametry cieczowe, 7 - wymienniki ciepła, 8 - pompy, ZE - zawory elektromagnetyczne

Fig. 1. Scheme of experimental set-up: 1 - nitrogen cylinder, 2 - gas flow meters, 3 - dampener, 4 - packed column, 5 - liquid tank, 6 - liquid flow meters, 7 - thermostat, 8 - liquid pumps, ZE - electromagnetic valve, ZZ - check valve.

Jako wypełnienie stosowana była piana stała NiCr firmy Recemat o gęstości porów wynoszącej 30 PPI (pores per inch), której zdjęcie przedstawiono na rys. 2. Struktura ta, w postaci krążków o średnicy ok 54 mm i wysokości ok. 10 mm, ułożona została w stos o wysokości 0,9 m. W celu uniknięcia efektu ściankowego oraz ewentualnego przepływu znacznej części cieczy i/lub gazu poza wypełnieniem, wzdłuż ściany aparatu

tu (ang. bypassing), elementy wypełnienia owinięte zostały przezroczystą termokurczliwą folią poliolefinową, która pod wpływem temperatury dokładnie dopasowywała się do ułożonych pian.

Faza gazowa (azot) oraz ciepla, podawane były w sposób ciągły poprzez zraszacz na szczyt kolumny w warunkach otoczenia. Jako fazę ciekłą stosowano wodę ($\rho_L = 999,8 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$, $\eta_L = 1,04\cdot 10^{-3} \text{ Pa}\cdot\text{s}$) oraz 30% roztwór gliceryny ($\rho_L = 1072,2 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$, $\eta_L = 2,5\cdot 10^{-3} \text{ Pa}\cdot\text{s}$). Pomiary zawieszenia cieczonego wykonano metodą ociekową. W tym celu wykorzystano zestaw zaworów, które umieszczono na przewodach wlotowych obu faz oraz na wylocie z kolumny. Pozwoliło to na równoczesne odcięcie dopływu i odpływu płynów z aparatu. Czas ociekania wynosił ok. 20 h.

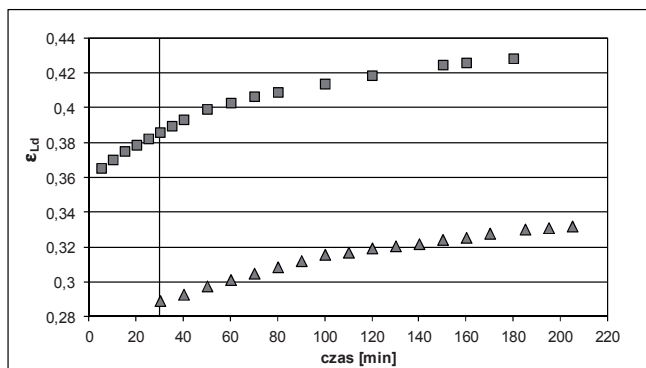


Rys. 2. Zdjęcie piany NiCr
Fig. 2. Picture of the NiCr foam

3. WYNIKI EKSPERYMENTÓW

Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że czas ociekania wynoszący 30 min, dla wypełnień w postaci pian stałych, jest zdecydowanie zbyt krótki, ponieważ, po upływie tego czasu, nadal obserwowano wyraźny wzrost ilości cieczy ociekającej z kolumny, co przedstawiono na rys. 3.

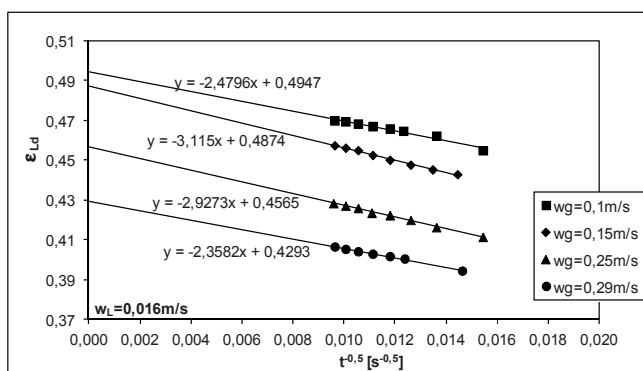
Niewielkie zmiany w ilości zebranej cieczy obserwowano nawet po upływie 3 h. Zdecydowano zatem o wydłużeniu czasu ociekania do ok 20 h. Analiza krzywych ociekania wskazuje na liniową zależność ilości cieczy zawieszanej na złożu od parametru $t^{-0,5}$ (gdzie t jest czasem ociekania złoża), co jest zgodne z wnioskami przedstawionymi w pracy [21].



Rys. 3. Zmiana wartości zawieszenia cieczowego w zależności od czasu ociekania złoża, $w_g = 0,1$ m/s, trójkąty – $w_L = 0,0054$ m/s, kwadraty – $w_L = 0,01$ m/s, układ azot – woda

Fig. 3. Liquid holdup value vs. time drainage of the bed, $w_g = 0,1$ m/s, triangles – $w_L = 0,0054$ m/s, squares – $w_L = 0,01$ m/s, nitrogen – water system

Jak zauważyli autorzy, przedstawiając wartość zawieszenia cieczowego w zależności od wartości $t^{0,5}$, w prosty sposób ekstrapolując, z punktu przecięcia linii prostej z osią Y dla $t^{0,5} = 0$, można wyznaczyć wartość ϵ_{Ld} dla nieskończenie długiego czasu ociekania, co, dla przykładu, przedstawiono na rys.4 dla czasu ociekania wynoszącego powyżej 70 min.

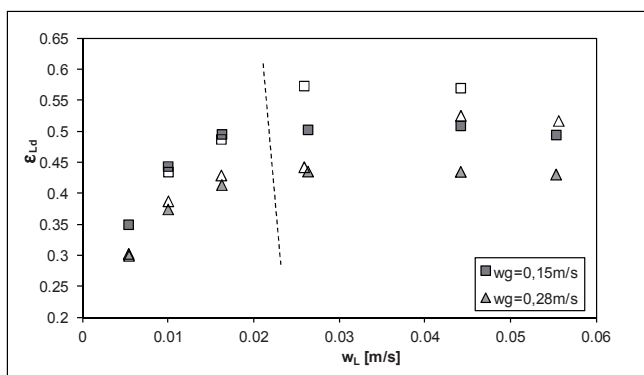


Rys. 4. Zależność zawieszenia cieczowego od wartości $t^{0,5}$, układ azot – woda

Fig. 4. Dependence of liquid holdup on $t^{0,5}$, nitrogen – water system

Stwierdzono bardzo dobrą zgodność pomiędzy wartościami zawieszenia cieczowego otrzymanymi dla czasu ociekania złoża wynoszącego ok. 20 h oraz wyznaczonymi dla nieskończenie długiego czasu, wartości te różniły się maksymalnie do 3%. Dlatego, w dalszej części pracy, brano pod uwagę wartości ϵ_{Ld} wyznaczone dla nieskończenie długiego czasu ociekania złoża ($t^{0,5} = 0$).

Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że wartość zawieszenia cieczowego w reaktorze wypełnionym pianami stałymi maleje ze wzrostem prędkości fazy gazowej, natomiast ze wzrostem prędkości przepływu cieczy wartość ε_{Ld} wyraźnie rośnie do pewnej wartości, co jest charakterystyczne dla przepływu stróżkowego, a następnie pozostaje prawie stałe, co obserwowane jest w reżimie przepływu pulsacyjnego, co przedstawiono na rys. 5. Wynik ten może zatem sugerować zmianę reżimu hydrodynamicznego, w jakim pracował reaktor podczas prowadzonych badań, co na rysunku 5 hipotetycznie zaznaczono linią przerywaną.



Rys. 5. Wpływ parametrów ruchowych oraz właściwości fizycznych cieczy na wartość zawieszenia cieczowego; dla układu azot – woda (punkty puste) oraz azot – gliceryna 30% (punkty pełne)

Fig. 5. The effect of operating parameters and physical parameters of the liquid phase on the liquid holdup values. Nitrogen – water system (open points), nitrogen – 30% glycerol solution (solid points)

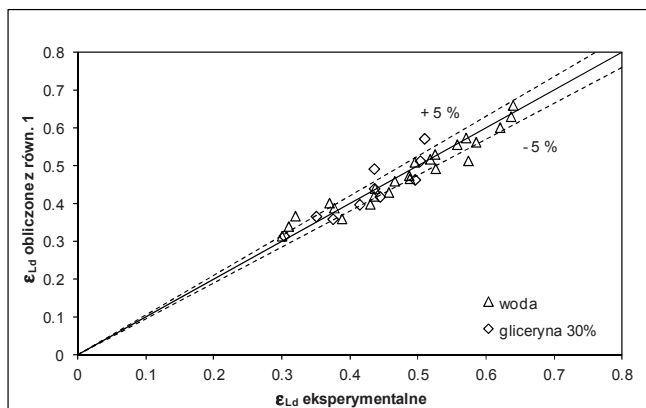
Analizując wpływ właściwości fizycznych cieczy na mierzony parametr można założyć, że ze wzrostem lepkości cieczy maleje wartość ε_{Ld} , co zgodne jest z wnioskami przedstawionymi w pracy [15]. Zmiana ta jest bardziej wyraźna dla większych prędkości cieczy.

Otrzymane eksperymentalnie wartości zawieszenia cieczowego w prosty sposób można opisać za pomocą równania korelacyjnego postaci:

$$\varepsilon_{Ld} = 0,175 \left(\frac{L}{G} \right)^{0,218} \quad (1)$$

które ze średnim błędem względnym wynoszącym 4,8% i odchyleniem standardowym $\sigma_{st} = 3,8\%$ przybliża dane eksperymentalne, co przedstawiono na rys. 6.

W równaniu tym nie zastosowano liczb bezwymiarowych (np. Re_L), które w pełni ujęłyby zmianę parametrów fizycznych cieczy. Powodem jest fakt, że nie do końca poznane zostały parametry morfologiczne stosowanej w badaniach piany, stąd trudność w jednoznacznym i w pełni wiarygodnym wyznaczeniu liczb kryterialnych.



Rys. 6. Porównanie wartości $\epsilon_{L,d}$ otrzymanych eksperymentalnie i obliczonych wg równania 1

Fig. 6. Comparison of the experimental and calculated from Eq. (1) values of $\epsilon_{L,d}$

WNIOSKI

- W pracy przedstawiono eksperymentalne wyniki zawieszenia cieczowego dla reaktora trójfazowego wypełnionego złożem pian stałych.
- Wyznaczenie wartości zawieszenia cieczowego metodą ociekową dla kolumny wypełnionej pianami stałymi wymaga znacznie dłuższego czasu ociekania złoża od powszechnie stosowanego.
- Zaleca się, by wartość zawieszenia cieczowego dla pian stałych wyznaczana była dla nieskończenie długiego czasu ociekania, tzn. dla $t^{0,5} = 0$.
- Ilość cieczy zawieszonyj na złożu pian stałych zmienia się ze zmianą prędkości przepływu obu faz.
- Zaproponowano równanie korelacyjne opisujące zmianę wartości zawieszenia cieczowego w reaktorze wypełnionym pianami stałymi.

OZNACZENIA - SYMBOLS

- | | |
|-----|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| G | – natężenie przepływu gazu, $\text{kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$
mass flow rate of gas |
| L | – natężenie przepływu cieczy, $\text{kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$
mass flow rate of liquid |
| t | – czas ociekania, s
drainage time |

w	–prędkość liczona na przekrój pustego aparatu, $m \cdot s^{-1}$ superficial velocity
ρ_L	–gęstość cieczy, $kg \cdot m^{-3}$ density of liquid
η_L	–lepkość cieczy, Pa·s viscosity of liquid

NDEKSY DOLNE I GÓRNE – SUBSCRIPTS AND SUPERSCRIPTS

L	–ciecz liquid
g	–gaz gas

PIŚMIENICTWO CYTOWANE - REFERENCES

- [1] Twigg M.V., Richardson J.T., Fundamentals and applications of structured ceramic foam catalyst, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2007, 46, 4166.
- [2] Leveque J., Rouzineau D., Prevost M., Meyer M., Hydrodynamic and mass transfer efficiency of ceramic foam packing applied to distillation, *Chem. Eng. Sci.*, 2009, 64, 2607.
- [3] Pestryakov A.N., Yurchenko E.N., Feofilov A.E., Foam-metal catalysts for purification of waste gases and neutralization of automotive emission, *Catal. Today*, 1996, 29, 67.
- [4] Pestryakov A.N., Lunin V.V., Devochkin A.N., Petrov L.A., Bogdanchikova N.E., Petranovskii V.P., Selective oxidation of alcohols over foam-metal catalysts, *Appl. Catal. A-Gen.*, 2002, 227, 125.
- [5] Richardson J.T., Remue D., Hung J.-K., Properties of ceramic foam catalyst supports: mass and heat transfer, *Appl. Catal. A-Gen.*, 2003, 250, 319.
- [6] Sirijaruphan A., Goodwin J.G., Rice R.W., Wei D., Butcher K.R., Roberts G.W., Spivey J.J., Metal foam supported Pt catalysts for the selective oxidation of CO in hydrogen, *Appl. Catal. A-Gen.*, 2005, 281, 1.
- [7] Edouard D., Ivanova S., Lacroix M., Vanhaecke E., Pham C., Pham-Huu C., Pressure drop measurements and hydrodynamic model description of SiC foam composites decorated with SiC nanofiber, *Catal. Today*, 2009, 141, 403.
- [8] Fourie J.G., Du Plessis J.P., Pressure drop modeling in cellular metallic foams, *Chem. Eng. Sci.*, 2002, 57, 2781.
- [9] Garrido G.I., Patcas F.C., Patcas S., Kraushaar-Czarnetzki B., Mass transfer and pressure drop in ceramic foams: A description for different pore sizes and porosities, *Chem. Eng. Sci.*, 2008, 63, 5202.
- [10] Giani L., Groppi G., Tronconi E., Mass-Transfer Characterization of Metallic Foams as Supports for Structured Catalysts, *Ind. Eng. Chem. Res.* 2005, 44, 4993.
- [11] Dukhan N., Correlations for pressure drop for flow through metal foam, *Exp. Fluids*, 2006, 41, 665.
- [12] Lacroix M., Dreibine L., Tymowski B., Vigneron F., Edouard D., Bégin D., Nguyen P., Pham C., Savin-Poncet S., Luck F., Ledoux M. -J., Pham-Huu C., Silicon carbide foam composite containing cobalt as a highly selective and re-usable Fischer–Tropsch synthesis catalyst, *Appl. Catal. A-Gen.*, 2011, 397, 62.
- [13] Edouard D., Lacroix M., Pham C., Mbodji M., Pham-Huu C., Experimental Measurements and Multiphase Flow Models in Solid SiC Foam Beds, *AIChE J.*, 2008, 54, 2823.
- [14] Saber M., Huu T.T., Pham-Huu C., Edouard D., Residence time distribution, axial liquid dispersion and dynamic–static liquid mass transfer in trickle flow reactor containing SiC open-cell foams, *Chem. Eng. J.*, 2012, 185-186, 294.

- [15] Stemmet C.P., Bartelds F., van der Schaaf J., Kuster B.F.M., Schouten J.C., Influence of liquid viscosity and surface tension on the gas-liquid mass transfer coefficient for solid foam packings in cocurrent two-phase flow, *Chem. Eng. Res. Des.*, 2008, 86, 1094.
- [16] Al-Dahhan M.H., Highfill W., Liquid holdup measurement techniques in laboratory high pressure trickle bed reactors, *Can. J. Chem. Eng.*, 1999, 77, 759.
- [17] Wammes W.J.A., Westerterp K.R., The influence of the reactor pressure on the hydrodynamics in a cocurrent gas-liquid trickle-bed reactor, *Chem. Eng. Sci.*, 1990, 45, 2247.
- [18] Levec J., Grosser K., Carbonell R. G., The hysteretic behavior of pressure drop and liquid holdup in trickle beds, *AIChE J.*, 1988, 34, 1027.
- [19] Iliuta I., Thyriou F.C., Muntean O., Hydrodynamic characteristics of two-phase flow through fixed beds: air/newtonian and non-newtonian liquids, *Chem. Eng. Sci.*, 1996, 51, 4987.
- [20] Gancarczyk A., Hydrodynamika reaktora trójfazowego pracującego w warunkach wymuszonego przepływu pulsacyjnego. Praca doktorska, ICh PAN, 2009.
- [21] Jaroszyński M., Bylica I., Kołodziej A., Górak A., Janus B., Experimental study on liquid hold-up for structured catalytic packings, *Chem. Process Eng.*, 2008, 29, 623.

ANNA GANCARCZYK, MARCIN PIĄTEK, MIECZYSLAW JAROSZYŃSKI

LIQUID HOLDUP FOR TWO PHASE FLOW THROUGH SOLID FOAMS BED

Solid foams (metal or ceramic) are known and widely applied for many years due to their attractive thermal, mechanical, electrical and acoustical properties. During the last decade, a growing interest was noticed in their applications in heat exchangers, reformers, static mixers and as catalysts or structured catalyst support [1–6]. So far, solid foam were not applied as packing in multiphase reactors. Up to date, very few references are known dealing with the gas-liquid flow in the cocurrent trickle bed solid foam reactors [13–15].

The aim of this study was to determine liquid holdup in the trickle bed reactor by drainage method, as well as to assess the required drainage time. The experiments were performed using the set-up shown in Fig. 1. The experiments performed proved that after the commonly accepted time of 30 min the liquid still drained out of the packing (Fig. 3). Such a time was evidently too short thus longer times were applied, up to 20 hours. An analysis of the draining curves showed a linear dependence of the draining liquid volume on $t^{-0.5}$ what is presented in Fig. 4. Similar relationship was found by Jaroszyński et al. [21] for structured catalytic packings.

The values of liquid holdup depends on both liquid and gas flow rates as presented in Fig. 5. Simple correlation equation (Eq. 1) was derived that applies to liquids of different physicochemical properties (water and 30% glycerol solution) with the accuracy of 5% (Fig. 6).