

ANNA GANCARCZYK, GRAŻYNA BARTELMUS

WPLYW SZYBKOZMIENNEGO PRZEPLYWU CIECZY PRZEZ ZŁOŻE NA HYDRODYNAMIKĘ REAKTORA TRÓJFAZOWEGO

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

Przedmiotem pracy było określenie wpływu periodycznie zmienianego przepływu cieczy przez złożę na parametry hydrodynamiczne reaktora trójfazowego ze stałym złożem. Badania wykonano w kolumnie pracującej w reżimie LIPF FAST. Przeanalizowano wpływ takiego sposobu pracy aparatu na wartości zawieszenia cieczowego, spadku ciśnienia gazu w złożu oraz położenie linii zmiany reżimów hydrodynamicznych CSW/LIPF FAST.

The aim of the present study was to determine the effect of the periodic liquid feeding of the bed of a trickle bed reactor on the values of its hydrodynamic parameters. The measurements were performed for the LIPF FAST regime. The effect of the tested reactor operation manner on the liquid holdup, pressure drop and position of the CSW/LIPF FAST transition line was analyzed.

1. WPROWADZENIE

Procesy przemysłowe prowadzone w reaktorach trójfazowych przy współprądowym przepływie gazu i cieczy w dół kolumny po powierzchni wypełnienia stałego są powszechnie stosowane w różnych gałęziach przemysłu. W tego typu aparatach, w samym tylko przemyśle naftowym, przerabiane jest rocznie ponad 20 milionów ton surowca [1]. Reaktory te, w zależności od prędkości przepływu obu faz mogą pracować w różnych reżimach hydrodynamicznych [2]. W praktyce jednak, procesy przemysłowe prowadzone są głównie w reżimie ciągłego przepływu gazu (ang. gas continuous flow, GCF), czyli w reżimie występującym przy stosunkowo niewielkich natężeniach przepływu gazu i cieczy, co stwarza niebezpieczeństwo nierównomiernego zwilżenia powierzchni wypełnienia, a zatem i możliwość miejscowego przegrzewania katalizatora. Jeżeli celem operacji jest osiągnięcie wysokiego stopnia przereagowania składnika obecnego w fazie ciekłej w małym stężeniu (np. organiczne związki siarki i azotu w procesach oczyszczania ropy naftowej), wówczas – jak wyka-

zały eksperymenty – korzystne jest prowadzenie jej w reżimie przepływu pulsacyjnego (ang. pulsing flow, PF). W reżimie tym bowiem, współczynniki wnikania masy są kilkakrotnie większe niż w reżimie GCF, a ponadto, co jest niezmiernie ważne w praktyce przemysłowej, wypełnienie jest w pełni pokryte cieczą [3]. Wilhite i wsp. [4] porównali wyniki otrzymane w reaktorze trójfazowym pracującym w reżimie ciągłego przepływu gazu oraz pulsacyjnym na przykładzie reakcji uwodornienia fenyloacetyleny, rozpuszczonego w n-tetradekanie, do styrenu i etylobenzenu. Dla przepływu pulsacyjnego uzyskano większy o 30% stopień konwersji substratu, wzrosła również selektywność procesu (uzyskano o 10% większą wydajność styrenu) w porównaniu do prowadzonego w reżimie GCF. W związku z powyższym obserwuje się w przemyśle próby prowadzenia procesów w reżimie PF (np. desulfuryzacji ropy naftowej), przy wartościach natężeń przepływu obu faz przekraczających nieznacznie linię zmiany reżimów GCF/PF [5]. Jednak dla osiągnięcia w reaktorze przepływu pulsacyjnego konieczne jest stosowanie odpowiednio dużych natężeń przepływu obu faz. Konsekwencją tego jest skrócenie czasu ich kontaktu, co, w przypadku pewnych procesów, może wpływać niekorzystnie. Jeśli reaktor pracuje przy podwyższonym ciśnieniu, to, przy danym natężeniu przepływu gazu, dla uzyskania w reaktorze przepływu pulsacyjnego niezbędna jest odpowiednio większa wartość zraszania (ze wzrostem ciśnienia granica zmiany reżimu GCF/PF przesuwa się ku większym wartościom zraszania [6]). Stąd zastosowanie samogenerującego się przepływu pulsacyjnego ograniczone jest do procesów, które wymagają dużej szybkości transportu reagenta obecnego w fazie ciekłej oraz bardzo szybkich reakcji [7].

Aby wykorzystać zalety naturalnego przepływu pulsacyjnego, a równocześnie uniknąć konieczności tłoczenia dużych strumieni gazu i cieczy, w ostatnich latach pojawiła się koncepcja periodycznej pracy reaktorów trójfazowych, polegająca na cyklicznej zmianie natężenia przepływu cieczy zasilającej złożę pomiędzy reżimem GCF i PF, otrzymując tzw. reżim wymuszonego przepływu pulsacyjnego (liquid induced pulsing flow, LIPF). Przepływ taki może być prowadzony tzw. metodą BAZA-IMPULS co oznacza, że prędkość cieczy zmieniana jest pomiędzy małą, ale nie zerową, i dużą wartością tego parametru. Opisany jest on wówczas za pomocą czterech podstawowych parametrów, którymi są: czas trwania i prędkość cieczy w impulsie (t_{ip} , w_{Lip}) oraz czas trwania i prędkość cieczy w bazie (t_b , w_{Lb}), co schematycznie przedstawiono na rysunku 1, oraz dwóch parametrów pochodnych:

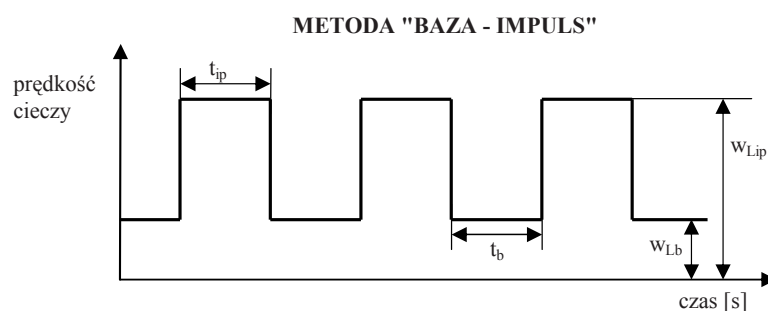
- współczynnika podziału (ang. split, S), definiowanego jako:

$$S = \frac{t_{ip}}{t_{ip} + t_b} \quad (1)$$

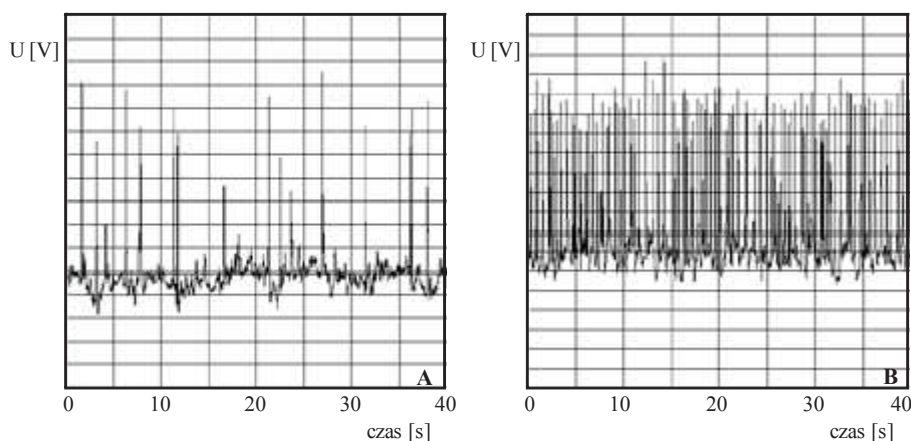
- średniej prędkości cieczy:

$$w_{Lsr} = \frac{w_{Lb}t_b + w_{Lip}t_{ip}}{t_b + t_{ip}} \quad (2)$$

Jeśli czas trwania poszczególnych cykli jest bardzo krótki, rzędu do kilku sekund (tzw. FAST MODE), wówczas przepływ w kolumnie staje się podobny do naturalnego przepływu pulsacyjnego, ale średnia prędkość strumienia cieczy odpowiada wartościom stosowanym w reżimie przepływu stróżkowego. Przykłady sygnałów elektrycznych otrzymanych dla obu reżimów hydrodynamicznych przedstawiono na rys. 2.



Rys. 1. Sposób prowadzenia oraz parametry charakteryzujące cykliczne zasilanie złoża cieczą
Fig. 1. The mode of operation and parameters characterizing the cycling flow of fluids through the bed



Rys. 2. Sygnał elektryczny otrzymany dla reżimów LIPF FAST (A) oraz PF (B); układ: azot – woda;
 $w_g=0,14\text{m/s}$, $w_{Lb}=0,0058\text{m/s}$, $(w_L)_{PF}=w_{Lip}=0,01\text{m/s}$, $t_b=3\text{s}$, $t_{ip}=2\text{s}$

Fig. 2. Electrical signal obtained for LIPF FAST (A) and PF (B) regimes; system: nitrogen – water;
 $w_g=0,14\text{m/s}$, $w_{Lb}=0,0058\text{m/s}$, $(w_L)_{PF}=w_{Lip}=0,01\text{m/s}$, $t_b=3\text{s}$, $t_{ip}=2\text{s}$

W naturalnym przepływie pulsacyjnym częstotliwość pulsacji jest rzędu $\sim 1 - 10$ Hz [5, 8–10], podczas gdy w reżimie LIPF FAST można uzyskać częstotliwości pulsacji rzędu $0,1 - 1$ Hz, i co ważne, poprzez odpowiedni dobór parametrów opisujących cykliczny przepływ cieczy przez złożo, możliwe jest zewnętrzne kontrolowanie częstotliwości naturalnych pulsacji [11, 12]. Może to mieć, jak dowodzi Wu i wsp. [13], ogromne znaczenie z punktu widzenia praktycznych zastosowań.

Cykle szybkozmiennie są szczególnie interesujące ze względu na lepszy rozkład cieczy, zmniejszenie możliwości występowania kanałowania i tworzenia się tzw. „gorących miejsc”, oraz pozwalają na lepszą kontrolę temperatury złoża katalizatora w porównaniu do powszechnie stosowanego w przemyśle przepływu strużkowego. Ponadto, duża częstotliwość zmian natężenia przepływu cieczy pozwala skrócić czas przebywania produktu wewnątrz ziarna katalizatora, co może być korzystne w przypadku, gdy konieczne jest zapobieżenie niepożądanym reakcji następnej, lub gdy produkty są inhibitorami reakcji albo truciznami dla katalizatora [11, 14].

Jak dotąd dostępnych jest tylko kilka pozycji literaturowych [12, 15–17], w których przedstawiono bardzo skromne wyniki dotyczące parametrów hydrodynamicznych reaktora pracującego w reżimie LIPF FAST, oraz jedna praca, w której eksperymenty prowadzono w reżimie ciągłych fal uderzeniowych (ang. continuity shock waves, CSW) metodą cykli szybkozmiennych [14].

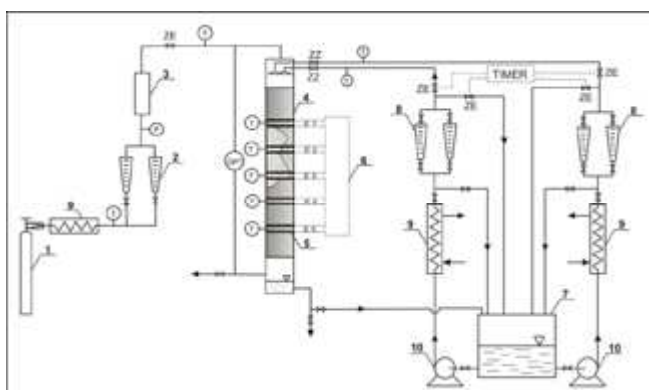
Dlatego celem pracy była szczegółowa analiza parametrów hydrodynamicznych reaktora pracującego w reżimie LIPF FAST prowadzonym metodą BAZA-IMPULS. Fazę ciekłą stanowiły roztwory różniące się właściwościami fizykochemicznymi. Bazę porównawczą dla danych uzyskanych w reżimie LIPF FAST stanowiły eksperymenty wykonane w reżimie GCF i PF.

2. INSTALACJA DOŚWIADCZALNA

Głównym elementem instalacji doświadczalnej (rys. 3) była kolumna o średnicy 0,057m, wypełniona kulkami szklanymi o średnicy 3mm ($\epsilon=0,38$; $a=1240 \text{ m}^{-1}$), usypanymi na wysokość 1,373m. W złożu, co 0,225m, umieszczono 5 celek konduktometrycznych (E1 – E5). Faza ciekła podawana była na szczyt kolumny za pomocą dwóch nitok, z których jedna zapewniała przepływ bazy, a druga impulsu. Obie nitki wyposażone były w zestaw zaworów elektromagnetycznych sterowanych za pomocą przełącznika czasowego, co pozwalało na otrzymanieżądanego naprzemiennego przepływu cieczy. Faza gazowa (azot) podawana była również na szczyt kolumny. Eksperymenty wykonano w temperaturze ok. 25°C i pod ciśnieniem bliskim ciśnieniu atmosferycznemu.

Granice zmiany reżimu hydrodynamicznego CSW/LIPF FAST wyznaczano w następujący sposób: dla ustalonych prędkości cieczy w bazie i impulsie oraz czasów ich trwania, zmieniano stopniowo natężenie przepływu gazu, aż do wystąpienia naturalnego przepływu pulsacyjnego. Granice wyznaczano dla górnego segmentu kolumny (pomiędzy elektrodami E1 – E2), przy czym warunkiem było, aby tworzący się puls nie zanikał w czasie wędrówki przez złożo i był widoczny również w dolnym segmencie wypełnienia. Takie kryterium stabilności pulsów dla metody FAST przyjęto dlatego, że w metodzie tej puls tworzą się na szczycie kolumny, lecz w przypadku zbyt małych natężeń przepływu gazu bądź cieczy są one niestabilne i zanikają w czasie wędrówki wzdłuż złoża. Granica zmiany reżimu GCF/PF wyznaczana była również w górnej części aparatu. Wartość zawieszenia cieczowego określana była metodą

konduktometryczną. W tym celu, z celek konduktometrycznych (E1 – E5) umieszczonych w złożu, równocześnie zbierano i zapisywano w pamięci komputera sygnały elektryczne, odpowiadające zmianie przewodnictwa dwufazowej mieszaniny gaz–ciecz płynącej przez kolumnę. Spadek ciśnienia gazu w złożu mierzono za pomocą różnicowego piezoelektrycznego miernika ciśnienia, z którego sygnał również zapisywano w pamięci komputera.



Rys. 3. Schemat instalacji doświadczalnej: 1 – butla z gazem, 2 – rotametry gazowe, 3 – zbiornik wyrównawczy, 4 – kolumna z wypełnieniem, 5 – celki konduktometryczne (E1 ÷ E5), 6 – zestaw do akwizycji danych, 7 – zbiornik cieczy, 8 – rotametry cieczowe, 9 – wymienniki ciepła, 10 – pompy, T – pomiar temperatury, P – pomiar ciśnienia, DPT – różnicowy miernik ciśnienia, ZE – zawory elektromagnetyczne, ZZ – zawory zwrotne

Fig. 3. Scheme of experimental set-up: 1- nitrogen cylinder, 2 – gas flow meters, 3 – dampener, 4 – packed column, 5 – conductivity cells, 6 – data acquisition, 7 – liquid tank, 8 – liquid flow meters, 9 – thermostat, 10 – liquid pumps, ZE – electromagnetic valve, ZZ – check valve

Eksperymenty wykonano w kolumnie pracującej w reżimie wymuszonego przepływu pulsacyjnego, przy szybkich zmianach natężenia przepływu cieczy przez aparat (LIPF FAST), prowadzonego metodą BAZA-IMPULS. Badania wykonano dla roztworów o różnych właściwościach fizykochemicznych (Tabela 1).

Tabela 1. Właściwości fizykochemiczne roztworów stosowanych w badaniach ($t = 21^{\circ}\text{C}$)
Table 1. Physicochemical properties of the solutions used in experiments ($t = 21^{\circ}\text{C}$)

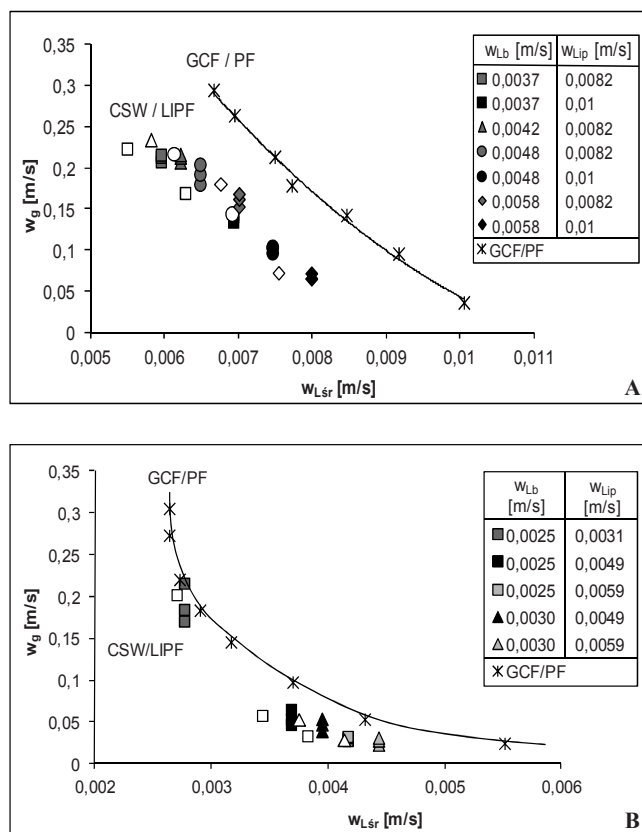
Nr	Faza ciekła	Gęstość [kg/m^3]	Lepkość $\cdot 10^3$ [Pa·s]	Napięcie powierzchniowe $\cdot 10^3$ [N/m]
1	woda	999,8	1,04	72,4
2	r-r gliceryny (ok. 30% wag.)	1072,2	2,5	72,0
3	r-r gliceryny (ok. 45% wag.)	1111,8	4,14	68,8
4	r-r metanolu (ok. 24% wag.)	960,1	1,64	45,8

Stosowano symetryczne cykle zmian zraszania ($t_b/t_{ip} = 2/2, 1/1$) oraz niesymetryczne, w których t_b/t_{ip} wynosił odpowiednio 3/2, 3/1 i 2/1.

3. WYNIKI EKSPERYMENTÓW

3.1. ZMIANA REŻIMU HYDRODYNAMICZNEGO

Poprzez odpowiedni dobór parametrów ruchowych aparatu można nieco rozszerzyć obszar występowania reżimu przepływu pulsacyjnego ku mniejszym średnim prędkościom zraszania, co przedstawiono na rys. 4.



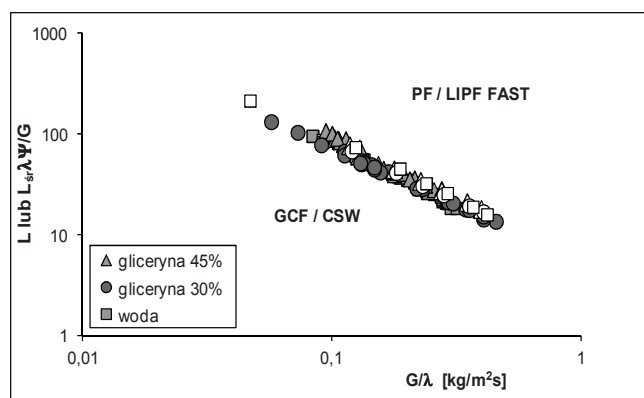
Rys. 4. Wpływ zmiany prędkości cieczy w bazie i w impulsie na położenie linii zmiany reżimu CSW/LIPF FAST dla cykli symetrycznych – punkty pełne oraz niesymetrycznych – punkty puste. Układy: azot – woda (A), azot – metanol 24% (B)

Fig. 4. Effect of the liquid velocities in the base and impulse on the CSW/LIPF FAST regime line transitions for symmetrical – solid points and nonsymmetrical cycles – open points; systems: nitrogen – water (A) and nitrogen-methanol 24% (B)

Ponadto stwierdzono, że dla takich samych prędkości cieczy w bazie (na wykresach zaznaczono je takimi samymi symbolami), ze wzrostem prędkości cieczy w impulsie granica zmiany reżimu przesuwana się ku mniejszym prędkościom fazy gazowej. Podobną zależność można zaobserwować dla stałej prędkości impulsu cieczy: ze wzrostem prędkości cieczy w bazie granica zmiany reżimu przesuwana się ku mniejszym prędkościom gazu.

Należy jednak wyraźnie podkreślić, że przesunięcie linii zmiany reżimu CSW/LIPF FAST w stosunku do linii granicznej GCF/PF jest niewielkie. Dla $w_g = \text{idem}$ największe różnice w $(w_L)_{gr}$ obserwowane są dla wody (rys. 4.A), ale i w tym przypadku nie przekraczają one $\sim 20\%$ wartości prędkości cieczy dla granicy zmiany reżimu GCF/PF, co zbieżne jest z wynikami przedstawionymi przez Boelhouwera i wsp. [12]. Dla roztworów o podwyższonej lepkości różnice te są mniejsze, a obniżenie napięcia powierzchniowego powoduje, że obie linie graniczne praktycznie pokrywają się (rys. 4.B).

Bardzo trudno jest opracować uniwersalną mapę przepływu dla wszystkich badanych układów pomiarowych. Jeśli bowiem dane pomiarowe przedstawione zostaną na mapie przepływu sporządzonej we współrzędnych Charpentiera i Faviera [2], wówczas określenie obszaru występowania reżimu LIPF FAST jest praktycznie niemożliwe (rys. 5).



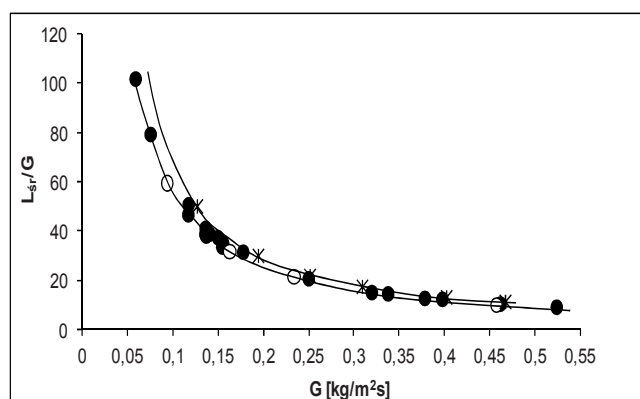
Rys. 5. Mapa przepływu dla szybkich cykli zmian zraszania (GCF/PF – punkty puste, CSW/LIPF FAST – punkty pełne)

Fig. 5. Flow map regime for FAST mode (GCF/PF – open points, CSW/LIPF FAST – solid points)

Po wielu próbach stwierdzono, że jedynym sposobem umożliwiającym określenie obszaru występowania reżimu LIPF FAST jest wykorzystanie diagramów opracowanych oddzielnie dla każdego z badanych układów pomiarowych, co dla przykładu przedstawiono na rysunku 6.

Jak już wspomniano wcześniej, wymuszony przepływ pulsacyjny, otrzymany metodą szybkozmiennych cykli, traktowany jest jako rozszerzenie naturalnego przepływu pulsacyjnego na obszar niskich częstotliwości pulsacji. Można wysunąć zatem

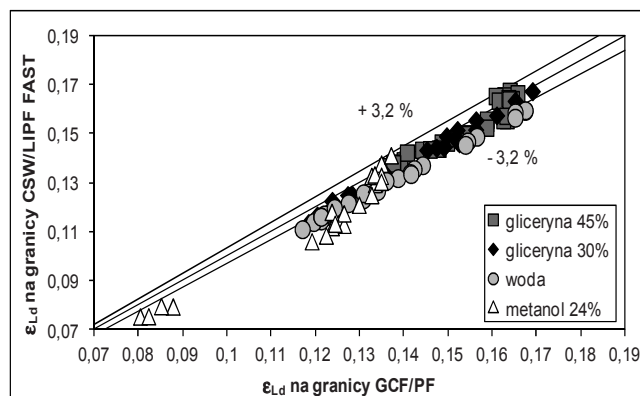
hipotezę, że zawieszenia cieczowe oraz spadki ciśnienia gazu w złożu otrzymane na granicy zmiany reżimu CSW/LIPF FAST oraz GCF/PF, dla takich samych prędkości gazu, będą porównywalne.



Rys. 6. Linie zmiany reżimów hydrodynamicznych GCF/PF (krzyżyki) i CSW/LIPF FAST (cykle symetryczne – punkty pełne, cykle niesymetryczne – punkty puste); układ: azot – roztwór gliceryny 30%

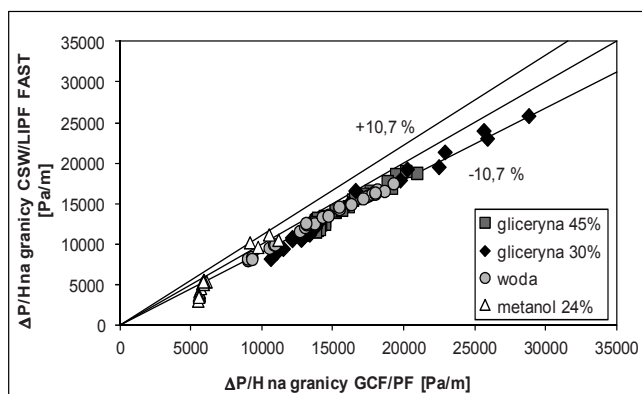
Fig. 6. Transition lines GCF/PF (crosses) and CSW/LIPF FAST regime (symmetrical – solid points and nonsymmetrical cycles – open points). System: nitrogen – glycerol solution 30%

Wyniki doświadczeń potwierdziły tę hipotezę, bowiem wartości zawieszenia cieczowego i spadku ciśnienia gazu w złożu wyznaczone dla parametrów, odpowiadających zmianie reżimów hydrodynamicznych CSW/LIPF i GCF/PF, różniły się nieznacznie (rys. 7, 8).



Rys. 7. Porównanie wartości dynamicznego zawieszenia cieczowego na granicy zmiany reżimów GCF/PF oraz CSW/LIPF FAST dla badanych układów pomiarowych

Fig. 7. Comparison between the dynamic liquid holdup on the transition GCF/PF and the CSW/LIPF FAST regimes for systems used



Rys. 8. Porównanie wartości spadków ciśnienia gazu w złożu na granicy zmiany reżimów GCF/PF i CSW/LIPF FAST dla badanych układów pomiarowych

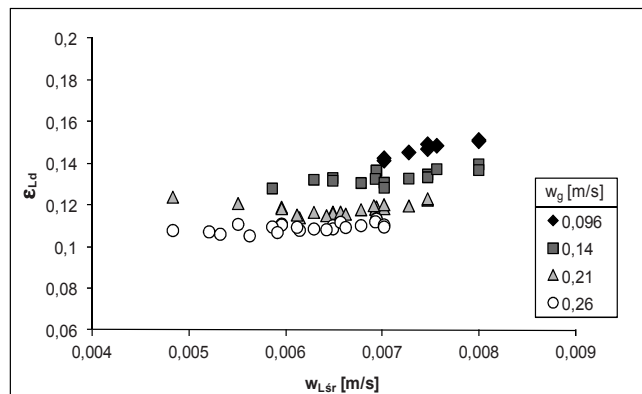
Fig. 8. Comparison between the pressure drop on the transition GCF/PF and the CSW/LIPF FAST regimes for systems used

Wpływ właściwości fizykochemicznych cieczy stosowanych w badaniach na położenie linii zmiany reżimu z przepływu strumikowego na reżim przepływu pulsacyjnego nie zależy od sposobu prowadzenia procesu i jest taki sam dla granicy CSW/LIPF FAST jak i GCF/PF oraz CSW/LIPF SLOW: dla symetrycznych czasów trwania bazy i impulsu (tj. $t_b = t_{ip}$), stwierdzono, że ze wzrostem lepkości cieczy granica zmiany reżimu przesuwa się ku mniejszym średnim prędkościom fazy ciekłej, natomiast obniżenie napięcia powierzchniowego (roztwór metanolu 24%) przesuwa tę granicę ku jeszcze mniejszym średnim prędkościom zraszania, przy ekwiwalentnych prędkościach fazy gazowej.

3.2. ZAWIESZENIE CIECZOWE I SPADEK CIŚNIENIA GAZU W ZŁOŻU

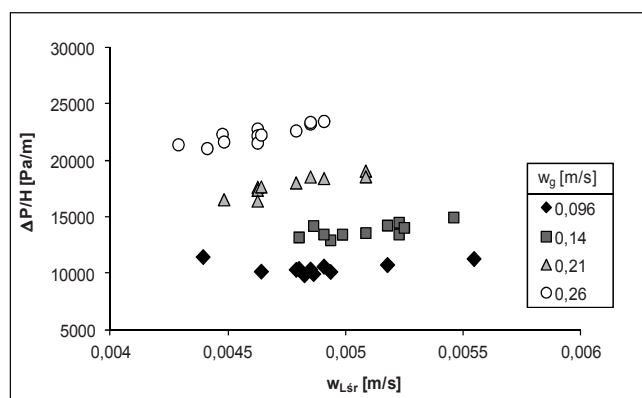
Zawieszenie cieczowe i spadek ciśnienia gazu w złożu to dwa kluczowe parametry hydrodynamiczne, których znajomość jest niezbędna przy projektowaniu i przenoszeniu skali aparatu. Wielkość $\Delta P/H$ jest nierozdzielnie związana z ilością cieczy zatrzymanej w złożu, bowiem im większa jest wartość ϵ_{Ld} tym mniejsza jest swobodna przestrzeń w wypełnieniu, którą płynie gaz, a w konsekwencji większa wartość $\Delta P/H$.

Podobnie jak dla reżimu naturalnego przepływu pulsacyjnego, tak i dla reżimu LIPF FAST wartość zawieszenia cieczowego obniża się ze wzrostem prędkości fazy gazowej (rys. 9), natomiast wartości spadku ciśnienia gazu w złożu rosną ze wzrostem w_g (rys. 10). Zmiana średniej prędkości fazy ciekłej wpływa nieznacznie na oba analizowane parametry.



Rys. 9. Wpływ średnich prędkości fazy ciekłej i gazowej na wartość dynamicznego zawieszenia cieczowego dla reżimu LIPF FAST; układ: azot – woda

Fig. 9. Effect of gas and average liquid velocity on the dynamic liquid holdup for LIPF FAST regime; system: nitrogen – water

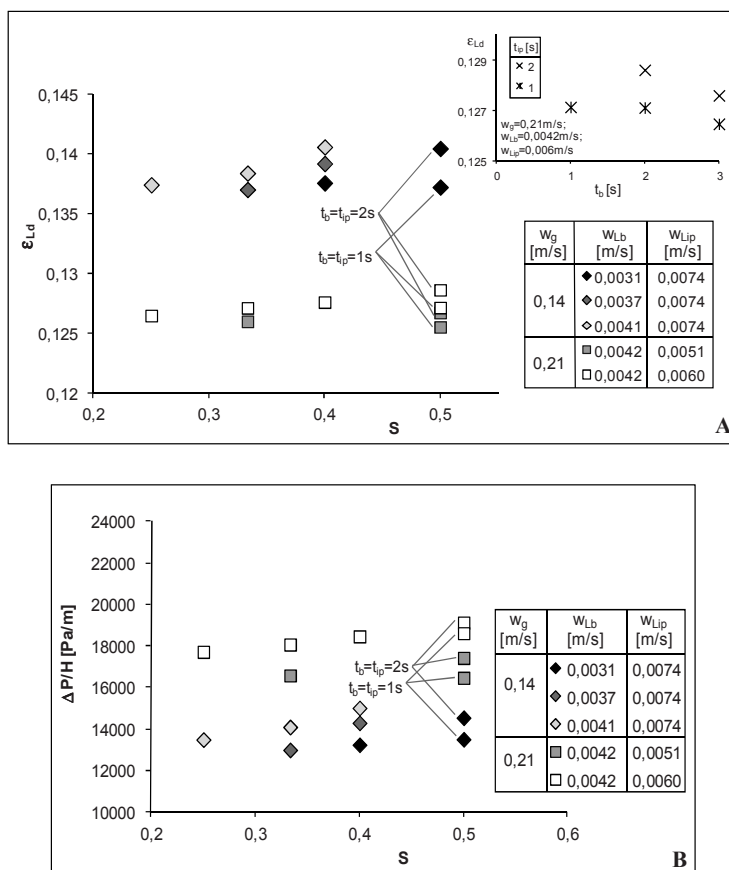


Rys. 10. Wpływ prędkości gazu i cieczy na wysokość spadków ciśnienia gazu w złożu w reżimie LIPF FAST; układ: azot – gliceryna 30%

Fig. 10. Effect of gas and liquid velocity on the pressure drop for LIPF FAST regime; system: nitrogen – glycerol solution 30%

Należy jednak pamiętać, że średnia wartość prędkości cieczy zasilającej złoże zmienia się ze zmianą każdego z parametrów opisujących cykliczny przepływ cieczy (w_{Lb} , w_{Lip} , t_b , t_{ip}). Przeanalizowano zatem wpływ poszczególnych parametrów na wartości ϵ_{Ld} i $\Delta P/H$. Stwierdzono, że zarówno wartości zawieszenia cieczowego (rys.11.A) jak i spadku ciśnienia gazu w złożu (rys. 11.B) rosną ze wzrostem prędkości cieczy w bazie i w impulsie, czasu trwania impulsu, maleją natomiast ze wzrostem czasu trwania bazy. Ponadto, dla cykli szybkozmiennych, w przeciwieństwie do cykli

wolnozmiennych, zaobserwować można wyraźny wpływ wartości współczynnika podziału.

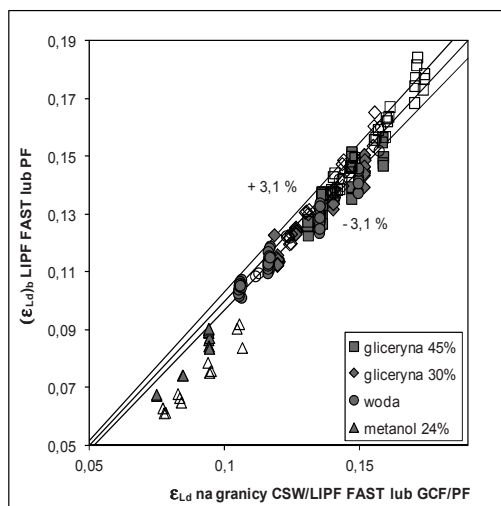


Rys. 11. Wpływ parametrów opisujących cykliczny przepływ cieczy przez złożę na wartość zawieszenia cieczowego (A) i spadku ciśnienia gazu w złożu (B) dla układu azot – gliceryna 30%

Fig. 11. Effect of parameters describing periodic liquid flow over the bed on the dynamic liquid holdup (A) and pressure drop (B); system: nitrogen- glycerol solution 30%

Dla w pełni rozwiniętego naturalnego przepływu pulsacyjnego (PF) zawieszenie cieczowe w bazie powinno być równe średniemu zawieszeniu cieczowemu na granicy zmiany reżimów GCF/PF [5, 18]. Podobną zależność dla reżimu LIPF generowanego metodą cykli szybkozmiennych przedstawiono w pracach [12, 15]. Autorzy ci stwierdzili, że aby pulsy wyindukowane za pomocą modulowanego metodą FAST przepływu cieczy pozostały stabilne wzdłuż całej kolumny, wartość zawieszenia cieczowego w bazie musi być równa zawieszeniu cieczy na granicy zmiany reżimów CSW/LIPF FAST. Jak można zauważyć na rysunku 12, dla większości punktów eksperymental-

nych zawieszenie cieczowe w bazie jest porównywalne z zawieszeniem cieczowym wyznaczonym eksperymentalnie na granicy GCF/PF ($\epsilon_y=1,9\%$) oraz CSW/LIPF FAST ($\epsilon_y=3,1\%$). Wyjątek stanowią wyniki otrzymane dla roztworu metanolu 24%, dla którego zawieszenie na granicy zmiany reżimów GCF/PF i CSW/LIPF FAST jest zawsze większe niż w bazie, co związane jest z pienieniem się tego roztworu.



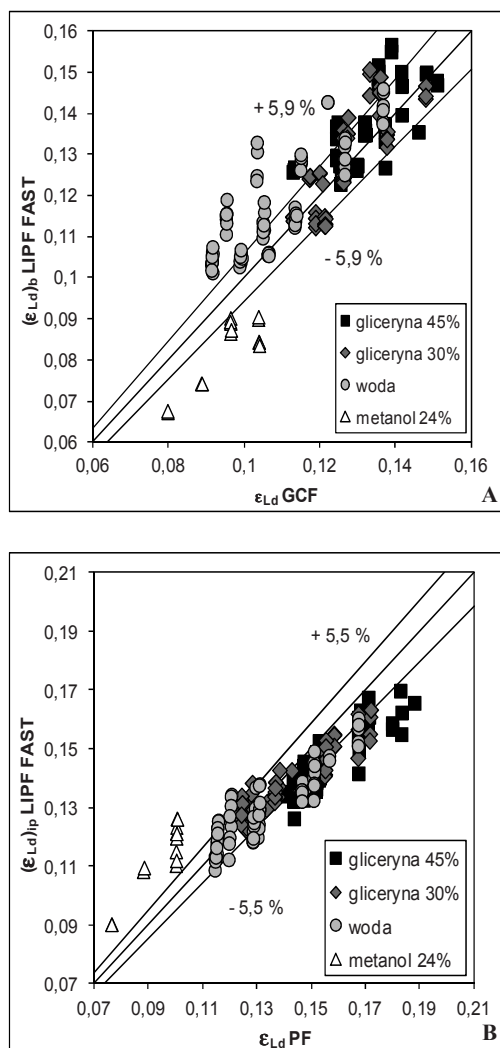
Rys. 12. Porównanie bazowego zawieszenia cieczowego w reżimie LIPF FAST (punkty pełne) oraz PF (punkty puste) z zawieszeniem cieczowym na granicy zmiany reżimów odpowiednio CSW/LIPF FAST i GCF/PF

Fig. 12. Comparison between the liquid holdup in the base during LIPF FAST (solid points) and PF (open points) regimes and at the transition CSW/LIPF FAST and GCF/PF, respectively

Reżim LIPF FAST traktować można jako rozszerzenie naturalnego przepływu pulsacyjnego na zakres niższych średnich prędkości zraszania. Jak wiadomo, w naturalnym przepływie pulsacyjnym wartość zawieszenia cieczowego w bazie i pulsie nie zależy od prędkości cieczy [5, 10]. W pracach [12, 15] porównano zatem wartości zawieszenia cieczowego w bazie i impulsie otrzymane w reżimie wymuszonego przepływu pulsacyjnego, prowadzonego metodą cykli szybkozmiennych, z wartościami otrzymanymi w reżimie PF, uzyskując dobrą zgodność porównywanych parametrów.

Z drugiej jednak strony reżim LIPF FAST traktować należy jako połączenie reżimów GCF i PF (prędkości cieczy w bazie są właściwe dla reżimu GCF, natomiast w impulsie dla reżimu PF). Uzasadnione wydaje się zatem porównanie wartości ϵ_{Ld} w obu fazach cyklu z wartościami wyznaczonymi w reżimach GCF i PF odpowiednio dla $(w_L)_{GCF}=(w_{Lb})_{LIPF}$ oraz $(w_L)_{PF}=(w_{Lip})_{LIPF}$. Porównania takie przedstawiono na rysunku 13, na którym widać, że wartości ϵ_{Ld} w bazie są na ogół większe niż w reżimie GCF (rys. 13.A), natomiast w impulsie nieco mniejsze od wartości otrzymanych w reżimie PF (rys. 13.B). Wyniki te są zbliżone z przedstawionymi przez Aydina

i wsp. [14]. Odwrotną tendencję wykazują wyniki otrzymane dla układu azot – metanol 24%, co również wynika z pienienia się tego układu.

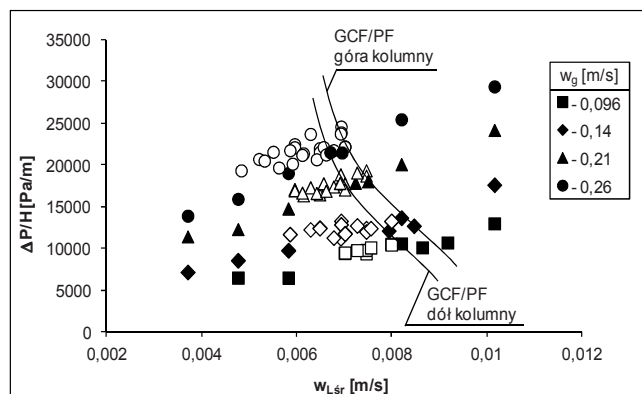


Rys. 13. Porównanie wartości zawieszenia cieczowego w bazie (A) oraz w impulsie (B) otrzymanych w reżimie LIPF FAST z otrzymanymi odpowiednio w reżimach GCF i PF

Fig. 13. Liquid holdup in the base (A) and impulse (B) during LIPF FAST regime in comparison with those obtained in the GCF and PF regimes, respectively

Porównano również wartości spadków ciśnienia gazu w złożu otrzymane w reżimie LIPF FAST z wartościami tego parametru otrzymanymi eksperymentalnie w reżimach GCF i PF, co, dla jednego z wybranych układów pomiarowych, przedstawiono

na rys.14. Jak można zauważyć (dla pozostałych układów pomiarowych otrzymano podobne wyniki), dla reżimu LIPF FAST wartości $\Delta P/H$ są nieco większe niż otrzymane w reżimie GCF przy $(w_L)_{GCF} = (w_{Lsr})_{LIPF}$ i porównywalne z wartościami $\Delta P/H$ otrzymanymi dla reżimu PF, gdyby aproksymować zależności otrzymane dla tego reżimu na zakres zmian prędkości cieczy, charakterystyczny dla reżimu LIPF FAST.



Rys. 14. Porównanie spadków ciśnienia gazu w złożu otrzymanych w reżimach GCF i PF (punkty pełne) oraz LIPF FAST (punkty puste); układ: azot – woda

Fig. 14. Comparison of the pressure drop in the bed obtained in GCF and PF regimes (solid points) and in LIPF FAST regime (open points); system: nitrogen – water

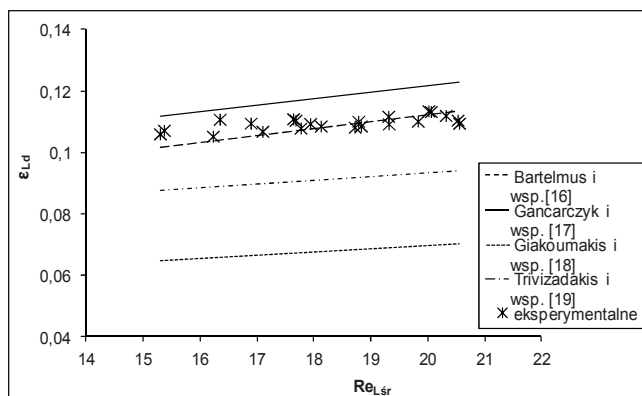
Wpływ właściwości fizykochemicznych cieczy na wartość zawieszenia cieczowego oraz spadku ciśnienia gazu w złożu w reżimie LIPF FAST jest taki sam jak dla reżimu LIPF SLOW czy naturalnego reżimu pulsacyjnego, tzn. zarówno wartość ϵ_{Ld} jak i $\Delta P/H$ rośnie ze wzrostem lepkości roztworu. Obniżenie napięcia powierzchniowego cieczy powoduje, że mniej cieczy jest zatrzymane w złożu, wzrasta natomiast spadek ciśnienia w wyniku pienienia się roztworu [15].

W literaturze znaleźć można kilka prac, w których zaproponowano równania korelujące eksperymentalne wartości ϵ_{Ld} odnoszące się do szybkozmiennych cykli prowadzonych albo metodą ON-OFF [18, 19], albo metodą BAZA-IMPULS [16, 17, 20]. Porównanie danych eksperymentalnych z wartościami obliczonymi na podstawie zaproponowanych przez tych autorów równań przedstawiono na rysunku 15.

Jak można zauważyć, wartości ϵ_{Ld} obliczone z równań zaproponowanych dla metody ON-OFF są mniejsze od wartości otrzymanych eksperymentalnie. Równanie zaproponowane przez Bartelmus i wsp. [16], które ważne jest również dla reżimu LIPF SLOW, mające postać:

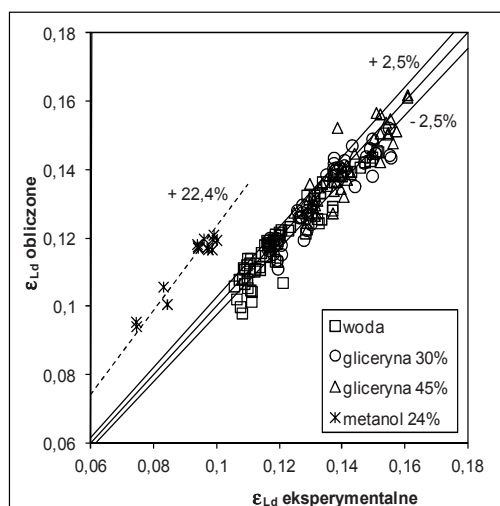
$$S_{Ld} = 3,304 \cdot (Re_{Lsr})^{0,5} \cdot (Ga'_{Lsr})^{-0,396} \cdot \left(\frac{ad_p}{\epsilon} \right)^{0,65} \quad (3)$$

z największą dokładnością koreluje dane eksperymentalne ($e_y=2,5\%$ i $\sigma_{st}=1,2\%$) (rys. 16). Wyjątkiem są wartości ϵ_{Ld} otrzymane dla roztworu metanolu 24%, który w warunkach pomiarów penił się, a dla tego typu roztworów obowiązują równania korelacyjne innej postaci [21].



Rys. 15. Porównanie obliczonych i wyznaczonych eksperymentalnie dla reżimu LIPF FAST wartości ϵ_{Ld} .
Układ azot – woda; $Re_g = 68$

Fig. 15. Comparison between calculated and experimental values of ϵ_{Ld} obtained in LIPF FAST regime.
System: nitrogen – water; $Re_g = 68$



Rys. 16. Porównanie zmierzonych i obliczonych z równania (3) wartości zawieszenia cieczonego dla reżimu LIPF FAST

Fig. 16. Comparison of liquid holdup values calculated from Eq. (3) with those obtained experimentally for LIPF FAST regime

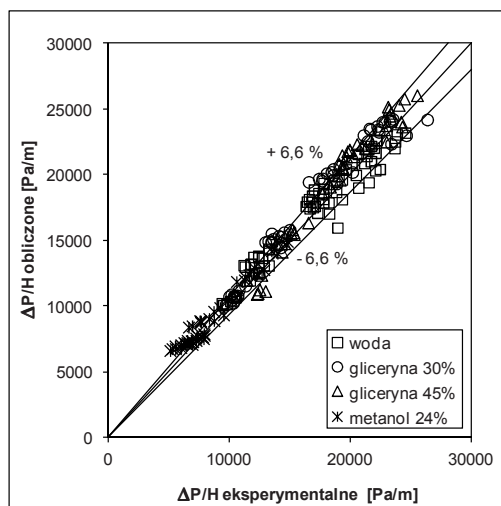
Jedynie w pracach Bartelmus i wsp. [16, 20] oraz Gancarczyk i wsp. [17] znaleźć można równanie korelujące wartości $\Delta P/H$, które proponowane jest zarówno dla cykli szybko- jak i wolnozmiennych. Równanie to, mające postać:

$$F = 12231 \cdot \left(\frac{Re_g}{Re_{Lsr}} \right)^{0,7} \cdot \left(\frac{\sigma_w}{\sigma_L} \right)^{0,05} \quad (4)$$

gdzie

$$F = \left(\frac{\Delta P}{H} \right) \cdot \left(\frac{2d_p}{\rho_L w_{Lsr}^2} \right) \cdot Re_{Lsr}^{0,77} \quad (5)$$

przybliża, ze średnim błędem względnym $e_y=6,64\%$ ($\sigma_{st}=5,35\%$), wszystkie eksperymentalne dane (rys. 17).



Rys. 17. Porównanie wartości $\Delta P/H$ wyznaczonych eksperymentalnie oraz obliczonych z równania (5) dla reżimu LIPF FAST

Fig. 17. Comparison of $\Delta P/H$ values calculated from Eq. (5) with those obtained experimentally for LIPF FAST regime

WNIOSKI

- Pokazano możliwości rozszerzenia naturalnego reżimu przepływu pulsacyjnego na zakres niższych średnich prędkości zraszania.
- Opracowano mapy przepływu, umożliwiające wyznaczenie zakresu parametrów ruchowych reaktora, przy których aparat ten pracuje w reżimie LIPF FAST.

- Zaproponowano równania korelacyjne opisujące parametry hydrodynamiczne (ϵ_{Ld} , $\Delta P/H$) w reaktorze pracującym w reżimie LIPF FAST.
- Zaproponowany sposób pracy reaktora może być alternatywą dla procesów, które obecnie prowadzone są na granicy zmiany reżimów GCF/PF lub nieznacznie ją przekraczają. Są to procesy, których szybkość kontrolowana jest transportem masy reagenta znajdującego się w fazie ciekłej w małym stężeniu.

OZNACZENIA - SYMBOLS

a	powierzchnia właściwa wypełnienia, m^{-1} specific packing surface, m^{-1}
d_p	średnica wypełnienia, m diameter of packing, m
$e_y = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left \frac{Y_{eks,i} - Y_{obl,i}}{Y_{eks,i}} \right \cdot 100\%$	średni błąd względny, % average absolute relative error
G	natężenie przepływu gazu, $kg \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}$ mass flow rate of gas, $kg \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}$
$Ga' = \frac{d_p^3 \rho (\rho_{\tilde{g}} + \Delta P_{Lg})}{\mu^2}$	zmodyfikowana liczba Galileusza modified Galileo number
H	wysokość złoża, m bed height, m
L	natężenie przepływu cieczy, $kg \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}$ mass flow rate of liquid, $kg \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}$
ΔP	spadek ciśnienia, Pa pressure drop, Pa
$Re = wd_p \rho / \mu$	liczba Reynoldsa Reynolds number
$S = t_{ip} / (t_b + t_{ip})$	współczynnik podziału split
S_{Ld}	dynamiczne nasycenie złoża cieczą liquid saturation
t	czas, s time, s
U	napięcie prądu, V voltage, V
w_α	prędkość fazy α liczona na przekrój pustego aparatu, $m \cdot s^{-1}$ superficial velocity, $m \cdot s^{-1}$
ϵ	porowatość wypełnienia bed porosity
ϵ_{Ld}	dynamiczne zawieszenie cieczowe dynamic liquid hold-up

$$\lambda = \left[\left(\frac{\rho_g}{\rho_{\text{pow}}} \right) \cdot \left(\frac{\rho_L}{\rho_w} \right) \right]^{1/2}$$

parametr przepływu

flow parameter

μ dynamiczny współczynnik lepkości, Pas
dynamic viscosity, Pas

ρ gęstość, $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$
density, $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$

σ napięcie powierzchniowe, $\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$
surface tension, $\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$

$$\sigma_{\text{st}} = \sqrt{\frac{1}{N-1} \sum_{i=1}^N \left(\left| \frac{Y_{\text{eks},i} - Y_{\text{obl},i}}{Y_{\text{eks},i}} - e_Y \right|^2 \right)} \cdot 100\%$$

odchylenie standardowe, %

standard deviation, %

$$\psi = \frac{\sigma_w}{\sigma_L} \left[\frac{\mu_L}{\mu_w} \left(\frac{\rho_w}{\rho_L} \right)^2 \right]^{1/3}$$

parametr przepływu

flow parameter

NDEKSY DOLNE I GÓRNE – SUBSCRIPTS AND SUPERSCRIPTS

b	baza base
g	faza gazowa gas phase
gr	graniczne transition
ip	impuls impulse
L	faza ciekła liquid phase
pow	powietrze air
śr	wartość średnia average value
w	woda water
α	L or g

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE - REFERENCES

- [1] AL-DAHMAN M.H., LARACHI F., DUDUKOVIĆ M.P., LAURENT A., *High-pressure trickle-bed reactors: review*, Ind. Eng. Chem. Res., 1997, 36, 3292.
- [2] CHARPENTIER J.C., FAVIER M., *Some liquid holdup experimental data in trickle-bed reactors for foaming and nonfoaming hydrocarbons*, AIChE J., 1975, 21, 1213.
- [3] BARTELMUS G., *Proces wymiany masy pomiędzy cieczą a powierzchnią ciała stałego we współprądowym reaktorze ze stałym złożem*, Zeszyty Naukowe Pol. Śl., Z. 124, 1991, Gliwice.

-
- [4] WILHITE B.A., WU R., HUANG X., MCCREADY M.J., VARMA A., *Enhancing performance of three-phase catalytic packed-bed reactors*, *AIChE J.*, 2001, 47, 2548.
- [5] BLOK J.R., DRINKENBURG A.A.H., *Hydrodynamic properties of pulses in two-phase downflow operated packed columns*, *Chem. Eng. J.*, 1982, 25, 89.
- [6] SZLEMP A., *Hydrodynamika ciśnieniowego reaktora trójfazowego ze stałym złożem*, praca doktorska, Gliwice, 2002.
- [7] WAMMES W.J.A., MECHELSEN S.J., WESTERTERP K.R., *The transition between trickle flow and pulse flow in a cocurrent gas-liquid trickle bed reactor at elevated pressure*, *Chem. Eng. Sci.*, 1990, 45, 3149.
- [8] BARTELMUS G., GANCARCZYK A., *Wpływ fizykochemicznych właściwości cieczy na parametry charakteryzujące pulsacyjny przepływ płynów przez złożę*, *Inż. Chem. i Proc.*, 1998, 19, 841.
- [9] KRIEG D.A., HELWICK J.A., DILLON P.O., MCCREADY M.J., *Origin of disturbances in cocurrent gas-liquid packed bed flows*, *AIChE J.*, 1995, 41, 1653.
- [10] TSOCHATZIDIS N.A., KARABELAS A.J., *Properties of pulsing flow in a trickle bed*, *AIChE J.*, 1995, 41, 2371.
- [11] BOELHOUWER J.G., PIEPERS A.A., DRINKENBURG A.A.H., *Advantages of forced non-steady operated trickle-bed reactors*, *Chem. Eng. Technol.*, 2002, 25, 647.
- [12] BOELHOUWER J.G., PIEPERS A.A., DRINKENBURG A.A.H., *Liquid – induced pulsing flow in trickle-bed reactors*, *Chem. Eng. Sci.*, 2002, 57, 3387.
- [13] WU R., MCCREADY M.J., VARMA A., *Influence of mass transfer coefficient fluctuation frequency on performance of three-phase packed-bed reactors*, *Chem. Eng. Sci.*, 1995, 50, 3333.
- [14] AYDIN B., CASSANELLO M.C., LARACHI F., *Influence of temperature on fast-mode cyclic operation hydrodynamics in trickle-bed reactors*, *Chem. Eng. Sci.*, 2008, 63, 141.
- [15] BARTELMUS G., BURGHARDT A., GANCARCZYK A., JAROSŁAWSKA E., *Hydrodynamika reaktora trójfazowego pracującego w wymuszonym cieczą przepływie pulsacyjnym*, *Inż. Chem. i Proc.*, 2006, 27, 107.
- [16] BARTELMUS G., KRÓTKI T., GANCARCZYK A., *Intensification of processes carried out in trickle-bed reactors by applying periodic operations*, materiały konferencyjne 19th International Congress of Chemical and Process Engineering CHISA 2010 and the 7th European Congress of Chemical Engineering ECCE-7, Praga, Republica Czeska, 2010.
- [17] GANCARCZYK A., BARTELMUS G., KRÓTKI T., *The effect of the liquid phase physicochemical properties on the hydrodynamics of trickle-bed reactor operating at the induced pulsing flow*, *Chem. Process Eng.*, 2007, 28, 815.
- [18] GIAKOUMAKIS D., KOSTOGLOU M., KARABELAS A.J., *Induced pulsing in trickle beds – characteristics and attenuation of pulses*, *Chem. Eng. Sci.*, 2005, 60, 5183.
- [19] TRIVIZADAKIS M.E., GIAKOUMAKIS D., KARABELAS A.J., *Induced pulsing in trickle beds – Particle shape and size effects on pulse characteristics*, *Chem. Eng. Sci.*, 2006, 61, 7448.
- [20] BARTELMUS G., KRÓTKI T., GANCARCZYK A., *Experimental analysis of hydrodynamics and liquid/solid mass transfer in a trickle-bed reactor operating at induced pulsing flow regime*, *Chem. Process Eng.*, 2008, 29, 551.
- [21] BARTELMUS G., JANECKI D., *Hydrodynamics of a cocurrent downflow of gas and foaming liquid through the packed bed. Part II. Liquid holdup and gas pressure drop*, *Chem. Eng. Process.*, 2003, 42, 993.

ANNA GANCARCZYK, GRAŻYNA BARTELMUS

IMPACT OF THE FAST CHANGING LIQUID FLOW THROUGH A BED ON THE TRICKLE BED REACTOR HYDRODYNAMICS

Many industrial processes are performed using the trickle bed reactors, first of all in the petroleum industry. The reactors may work within various hydrodynamic regimes, however, the gas continuous flow (GCF) regime is applied most frequently. When the low reactant concentrations are coupled with the requirement of high conversion, the pulsing flow (PF) regime is more advantageous due to much higher mass transfer coefficients and the effective catalyst wetting. On the other hand, PF regime requires high flow rates of both phases that, in turn, shortens the reactants residence time. A promising remedy seems to be the periodically changed liquid flow between the GCF and PF regimes called liquid induced pulsing flow (LIPF) regime.

The subject of the research in the present work was hydrodynamics of a trickle – bed reactor operating at periodic liquid feed. The experiments were performed by means of BASE – IMPULSE method for fast changes of the liquid velocity (FAST MODE). Several parameters were changed during the study, namely velocity of the gas, velocity of the liquid in the base and impulse, duration of the base and impulse as well as physicochemical properties of the liquid phase (water, water solutions of glycerol and methanol). The transition from the continuity shock waves (CSW) regime to the liquid induced pulsing flow (LIPF FAST) regime was determined. Next, the effect of operational parameters (w_{Lip} , w_{Lb} , t_{ip} , t_b) on the position of transition lines was found. Based on experimental data, the flow maps were constructed separately for every system used in the experiments. These diagrams allow to select correct parameters at which reactor works in the LIPF FAST regime. Next, the liquid holdup and pressure drop were determined and the correlation equations proposed.

The FAST mode of liquid induced pulsing flow may be perceived as an extension of the natural pulsing flow. The fact was confirmed by comparison of the hydrodynamic parameters obtained for the PF and LIPF FAST regimes.