

Grażyna BARTELMUS¹, Anna GANCARCZYK¹, Tomasz KRÓTKI²

e-mail: bartel@iich.gliwice.pl

¹Instytut Inżynierii Chemicznej PAN, Gliwice²Katedra Inżynierii Procesowej, Wydział Przyrodniczo-Techniczny, Uniwersytet Opolski, Opole

Intensyfikacja procesów prowadzonych w reaktorach trójfazowych ze stałym złożem poprzez zastosowanie operacji periodycznych

Wstęp

Jednym ze sposobów poprawy wydajności i/lub selektywności procesów prowadzonych w reaktorach trójfazowych ze stałym złożem jest praca aparatu przy cyklicznie zmiennym zasilaniu złoża cieczą, prowadzonym metodą BAZA-IMPULS w taki sposób, aby wydrukować naturalne pulsacje w impulsie cieczy. Reaktor pracuje wówczas w reżimie wymuszonego przepływu pulsacyjnego (*Liquid Induced Pulsing Flow*, LIPF). Taki sposób pracy reaktora jest szczególnie korzystny dla operacji, w których etapem kontrolującym proces jest szybkość transportu do powierzchni katalizatora reagenta obecnego w fazie ciekłej w małym stężeniu (np. organiczne związki siarki i azotu w procesach oczyszczania ropy naftowej). W reżimie tym bowiem, generowane w impulsie cieczy naturalne pulsacje intensyfikują znacznie procesy transportu masy w tej fazie. Doniesienia literaturowe dotyczące hydrodynamiki reaktorów pracujących w reżimie LIPF indukowanym metodą BAZA-IMPULS, są bardzo skromne [1–8], a odnośnie współczynników wnikania masy pomiędzy cieczą a powierzchnią ciała stałego w reaktorze pracującym w tym reżimie hydrodynamicznym ukazały się, jak dotąd, tylko dwa opracowania [1, 9]. Stąd celem niniejszych badań było wyznaczenie podstawowych parametrów hydrodynamicznych oraz współczynników wnikania masy na granicy faz ciecz – ciało stałe ($k_{L,s}$) w reaktorze pracującym w reżimie LIPF generowanym wolno- i szybkozmiennymi cyklami zmian prędkości cieczy.

Wyniki eksperymentów

Instalacja doświadczalna

Eksperymenty przeprowadzono w instalacji, której głównym elementem była kolumna ($D = 0,057$ m, $H = 1,4$ m) wypełniona kulkami szklanymi o średnicy $d_p = 3$ mm [1, 2]. Ciecz doprowadzana była na szczyt kolumny za pomocą dwóch oddzielnych nitek, z których jedna zapewniała duże (impuls), a druga małe (baza) natężenie przepływu cieczy. Obie nitki wyposażone były w układ zaworów elektromagnetycznych sterowanych przełącznikiem czasowym, za pomocą którego regulowano czas trwania małego i dużego natężenia przepływu cieczy w kolumnie. Naprzemienna praca obu nitek pozwalała na otrzymanieżądanego, cyklicznego przepływu cieczy. Faza gazowa (azot) podawana była w sposób ciągły na szczyt kolumny. W celu wyznaczenia lokalnych wartości parametrów hydrodynamicznych, wzdłuż złoża rozmieszczono równomiernie 5 celek konduktometrycznych, z których sygnał elektryczny, odpowiadający zmianie przewodnictwa mieszaniny gaz – ciecz płynącej przez kolumnę, zapisywany był w pamięci komputera, a następnie analizowany. Fazą ciekłą w badaniach były roztwory, których parametry fizykochemiczne zestawiono w tabeli 1.

Eksperymenty wykonano zarówno dla cykli wolnozmiennych, tzw. SLOW (czas trwania bazy $t_b = 20$ – 10 s, czas trwania impulsu $t_{ip} = 20$ – 3 s), jak i szybkozmiennych, tzw. FAST ($t_b = 3$ – 1 s, $t_{ip} = 2$ – 1 s).

Do pomiaru wartości współczynnika wnikania masy na granicy faz ciecz – ciało stałe wykorzystano metodę pomiaru elektrochemicznego. Polega ona na pomiarze gęstości prądu reakcji elektrochemicznej, której szybkość kontrolowana jest przez dyfuzję przenoszącą reagujące jony do powierzchni elektrody. W przedstawionej pracy była to reakcja redukcji heksacyjanożelazianu (III) potasu na powierzchni katody, której rolę pełniły 4 platynowe kulki o średnicy 3 mm rozmieszczone wzdłuż

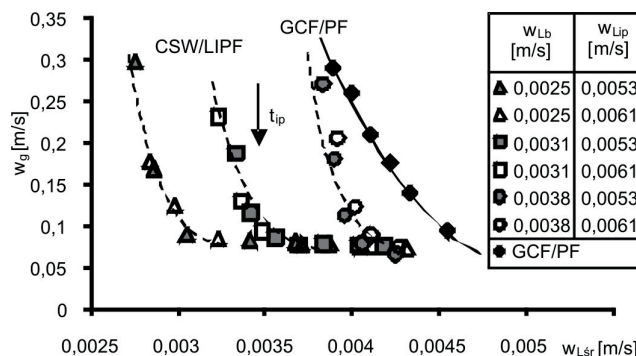
Tab. 1. Właściwości fizykochemiczne roztworów stosowanych w badaniach.

Nr	Faza ciekła	ρ_L [kg/m ³]	$\mu_L \cdot 10^3$ [Pa·s]	$\sigma_L \cdot 10^3$ [N/m]
1	woda	999,8	1,04	72,4
2	r-r gliceryny (~30% wag.)	1072,2	2,5	72,0
3	r-r gliceryny (~45% wag.)	1111,8	4,14	68,8
4	r-r metanolu (~24% wag.)	960,1	1,64	45,8
5	r-r K ₃ Fe(CN) ₆ + K ₄ Fe(CN) ₆ + KCl	1055,85	1,09	72,64
6	r-r gliceryny (~30% wag.) + K ₃ Fe(CN) ₆ + K ₄ Fe(CN) ₆ + KCl	1122,7	2,47	73,56

osi kolumny [1, 9]. Eksperymenty wykonano dla dwóch układów pomiarowych różniących się gęstością (r-r nr 5 i 6). Badania wykonane w reżimie przepływu strumikowego (*Gas Continuous Flow*, GCF) oraz pulsacyjnego (*Pulsing Flow*, PF) stanowiły bazę porównawczą dla pomiarów wykonanych w reżimie LIPF.

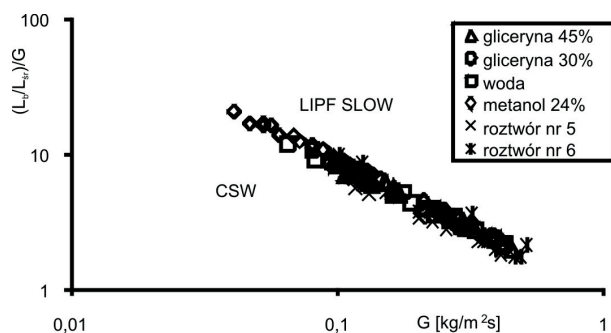
Parametry hydrodynamiczne

Pierwszym etapem pracy było wyznaczenie obszaru występowania reżimu LIPF, czyli obszaru zmian prędkości obu faz ograniczonego dwiema liniami granicznymi, tj. linią zmiany reżimu przepływu strumikowego na przepływ pulsacyjny (GCF/PF) oraz reżimu ciągłych fal uderzeniowych (*Continuity Shock Wave*, CSW) na reżim wymuszonego przepływu pulsacyjnego (CSW/LIPF) (Rys. 1)

Rys. 1. Linie zmiany reżimu GCF/PF i CSW/LIPF SLOW ($t_b = 20$ s, $t_{ip} = 20$ – 1 s). Układ azot – roztwór gliceryny 45%

Analizując otrzymane mapy przepływu stwierdzono, że dla periodycznie zmiennego zasilania złoża cieczą realizowanego metodą cykli wolnozmiennych, reżim przepływu pulsacyjnego otrzymywany jest przy mniejszych średnich wartościach prędkości cieczy ($w_{L,s,r}$) niż przy ustalonej pracy reaktora, a zatem, poprzez odpowiedni dobór prędkości cieczy w bazie (w_{Lb}) i impulsie (w_{Lip}) oraz czasów ich trwania, można znacznie poszerzyć zakres zmian parametrów ruchowych reaktora korzystnych dla intensyfikacji jego pracy [1, 2, 6, 7]. Stwierdzono, że prędkość gazu (w_g) niezbędna dla wyindukowania naturalnych pulsacji w impulsie cieczy wyraźnie zależy od czasu trwania impulsu. Dla krótkich czasów trwania impulsu ze wzrostem t_{ip} wyraźnie maleje niezbędna dla wydrukowania naturalnych pulsacji prędkości gazu, a po przekroczeniu pewnej wartości t_{ip} (ok. 10 s) przestaje ona zależeć od tego parametru [1, 2, 6, 7]; wartość w_g jest wówczas bliska prędkości gazu na linii zmiany reżimu GCF/PF dla prędkości zraszania równych prędkości cieczy w impulsie. Wniosek ten stał się podstawą do opraco-

wania dwóch uniwersalnych map przepływu, dla których kryterium podziału stanowi wartość tzw. współczynnika podziału (S), określającego stosunek czasu trwania impulsu cieczy do czasu trwania całego cyklu. Na rysunku 2 zamieszczono, dla przykładu, mapę przepływu opracowaną dla współczynnika podziału $S < 0,3$, na którym L i G to natężenia przepływu cieczy i gazu. Należy podkreślić, że są to pierwsze mapy przepływu opracowane dla reaktora trójfazowego pracującego w reżimie LIPF SLOW.

Rys. 2. Mapa przepływu dla $S < 0,3$

Badania wykazały, że obszar występowania reżimu LIPF FAST, niezależnie od doboru parametrów cyklicznej pracy kolumny, jest bardzo wąski. Wydaje się zatem, że z punktu widzenia praktycznych zastosowań ten reżim hydrodynamiczny pracy kolumny będzie miał marginalne znaczenie. Dlatego w dalszych badaniach uwagę skupiono na reżimie LIPF generowanym metodą cykli wolnozmiennych.

Wartość zawieszenia cieczonego mierzona była w pięciu przekrojach kolumny, co pozwoliło na wyznaczenie profilu zmian zawieszenia cieczonego wzdłuż aparatu. W reżimie LIPF SLOW czasy trwania bazy i impulsu są na tyle długie, że kolumna pracuje naprzemiennie w dwóch reżimach hydrodynamicznych: w czasie trwania bazy – w reżimie GCF, w czasie trwania impulsu – w reżimie PF, a granice pomiędzy tymi reżimami są bardzo wyraźne. W związku z tym porównano profile zmian wartości zawieszenia cieczonego wzdłuż wypełnienia otrzymane w reżimie LIPF SLOW w bazie i impulsie, z odpowiadającymi im wartościami otrzymanymi odpowiednio w reżimie GCF i PF dla $(w_L)_{GCF} = (w_L)_{LIPF}$ oraz $(w_L)_{PF} = (w_L)_{LIPF}$. Porównanie to wskazuje, że okresowe zraszanie złoża większą ilością cieczy powoduje lepsze rozprowadzenie cieczy po jego powierzchni, wynikiem czego jest bardziej równomierny rozkład zawieszenia cieczonego w czasie trwania bazy, w porównaniu do wartości zawieszenia cieczonego wyznaczonej w reżimie GCF przy $(w_L)_{GCF} = (w_L)_{LIPF}$. W impulsie natomiast rozkład zawieszenia cieczonego wzdłuż złoża jest podobny do profilu otrzymanego w reżimie PF dla $(w_L)_{PF} = (w_L)_{LIPF}$.

Stworzona w wyniku pomiarów baza parametrów hydrodynamicznych reaktora umożliwiła opracowanie równań korelacyjnych, za pomocą których obliczyć można wartość zawieszenia cieczonego i spadku ciśnienia gazu w złożu dla różnych parametrów fizykochemicznych cieczy zraszającej złożo [1, 3]. Dla zawieszenia cieczonego, wyrażonego jako nasycenie złoża cieczą (S_{Ld}), zależność ta ma postać:

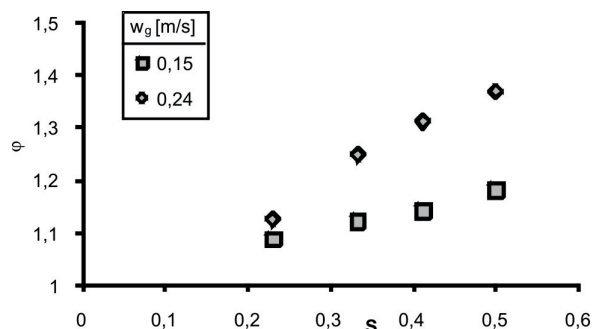
$$S_{Ld} = 3,304 (Re_{Lr})^{0,5} (Ga'_{Lr})^{-0,396} \left(\frac{ad_p}{\varepsilon} \right)^{0,65} \quad (1)$$

gdzie: Re_{Lr} i Ga'_{Lr} oznaczają średnie wartości odpowiednio liczby Reynoldsa ($Re = wd_p \rho / \mu$) oraz zmodyfikowanej liczby Galileusza ($Ga' = d_p^3 \rho (\rho g + \Delta P) / \mu^2$), a to powierzchnia właściwa wypełnienia, natomiast ε – porowatość złoża.

Na podstawie analizy sygnałów elektrycznych otrzymanych z poszczególnych celek konduktometrycznych wyznaczono również częstotliwość naturalnych pulsów indukowanych w czasie trwania impulsu cieczy. Stwierdzono, że ze wzrostem czasu trwania impulsu rośnie liczba naturalnych pulsów tworzących się w impulsie i jednocześnie rośnie ich amplituda. Należy zatem oczekiwać, że największe wartości współczynnika wnikania masy uzyskane zostaną dla największych wartości współczynnika podziału.

Współczynnik wnikania masy pomiędzy cieczą a powierzchnią ciała stałego

W celu określenia ewentualnych korzyści wynikających ze zmiany sposobu zasilania złoża cieczą z ustalonego na okresowo zmienny wyznaczono eksperymentalnie wartości współczynnika wnikania masy na granicy faz ciecz – ciało stałe (k_{Ls}). Wyznaczone mapy przepływu umożliwiły określenie zakresu zmian parametrów ruchowych reaktora, niezbędnych dla wydukowania w złożu naturalnych pulsacji. Aby w pełni ocenić korzyści wynikające ze zmiany reżimu pracy reaktora, wyniki pomiarów wartości k_{Ls} , uśrednione w czasie i wzdłuż złoża, przedstawiono za pomocą tzw. współczynnika wzmocnienia (ϕ), zdefiniowanego jako stosunek wartości k_{Ls} otrzymanej w reżimie LIPF do wartości tego parametru właściwej dla reżimu GCF dla $(w_L)_{GCF} = (w_L)_{LIPF}$ i $w_g = \text{idem}$. Jak pokazały wyniki badań, dla wszystkich testowanych w niniejszej pracy zestawów parametrów operacyjnych uzyskano wartości współczynnika wzmocnienia wyższe od jedności (lokalnie nawet dwukrotnie wyższe wartości k_{Ls} niż w reżimie GCF) [1, 9]. Przeanalizowano również wpływ czasu trwania impulsu cieczy, wyrażonego poprzez współczynnik podziału (S), na wartości k_{Ls} (Rys. 3). Jak można było oczekiwać najwyższe wartości współczynnika wzmocnienia otrzymano dla najwyższych wartości współczynnika podziału ($S = 0,5$), co potwierdza wcześniej postawioną hipotezę.



Rys. 3. Wpływ zmiany wartości współczynnika podziału i prędkości gazu na wartość współczynnika wzmocnienia. Układ: azot – roztwór nr 5

Wnioski

Badania potwierdziły możliwość poprawy efektywności pewnych procesów prowadzonych w reaktorach trójfazowych poprzez zmianę reżimu hydrodynamicznego pracy reaktora, z powszechnie stosowanego w przemyśle reżimu GCF na reżim LIPF SLOW. Proponowana strategia pracy reaktora wydaje się równocześnie bezpieczną metodą jego eksploatacji bowiem, jak wykazują profile zmian wartości k_{Ls} oraz zawieszenia cieczonego wzdłuż złoża, w reżimie LIPF oczekiwać można bardziej równomiernego rozprowadzenia cieczy po powierzchni wypełnienia, co pozwoli wyeliminować niebezpieczeństwo powstawania „gorących miejsc” na powierzchni kontaktu.

LITERATURA

- [1] A. Gancarczyk: Praca doktorska, ICh PAN, 2009
- [2] G. Bartelmus, A. Burghardt, A. Gancarczyk, E. Jaroslawska: Inż. Chem. i Proc. **27**, nr 1, 107 (2006)
- [3] A. Gancarczyk, G. Bartelmus, T. Krótki: Chem. Process Eng., **28**, nr 4, 815 (2007)
- [4] B. Aydin, D. Fries, R. Lange, F. Larachi: Chem. Eng. Sci., **62**, nr 18–20, 5554 (2007)
- [5] B. Aydin, D. Fries, R. Lange, F. Larachi: Chem. Eng. Sci., **63**, nr 6, 1510 (2008)
- [6] J.G. Boelhouwer, A.A. Piepers, A.A.H. Drinkenburg: Chem. Eng. Sci., **54**, nr 20, 4661 (1999)
- [7] J.G. Boelhouwer, A.A. Piepers, A.A.H. Drinkenburg: Chem. Eng. Sci., **56**, nr 8, 2605 (2001)
- [8] J.G. Boelhouwer, A.A. Piepers, A.A.H. Drinkenburg: Chem. Eng. Sci., **57**, nr 16, 3387 (2002)
- [9] G. Bartelmus, T. Krótki, A. Gancarczyk: Chem. Process Eng. **29**, nr 3, 551 (2008)