

Paweł SOBIESZUK, Paweł CYGAŃSKI, Ryszard POHORECKI

e-mail: sobieszuk@ichip.pw.edu.pl

Wydział Inżynierii Chemicznej i Procesowej, Politechnika Warszawska, Warszawa

Współczynniki fizycznego wnikania masy po stronie cieczy w mikroreaktorze wielokanałowym ze spływającą warstwą cieczy

Wstęp

W pracy przedstawiono badania wymiany w mikroreaktorze wielokanałowym ze spływającą warstwą cieczy. Jest to typowy przykład mikrostruktury z kanałami otwartymi. Stosowanie mikrostruktur jest coraz popularniejsze ze względu na ich zalety (intensyfikacja procesów wymiany masy i ciepła, praca z małymi objętościami, łatwość przejścia do dużej skali dzięki koncepcji *numbering-up*). Ze względu na stosunkowo łatwe chłodzenie ściany, po której spływa ciecz, prezentowany reaktor byłby właściwy do prowadzenia reakcji egzotermicznych, np. sulfonowania, czy też reakcji prowadzonych w wyższej temperaturze jak uwodornienie nitrobenzenu [1].

W poprzedniej pracy [2] wyznaczono współczynniki wnikania masy z reakcją chemiczną po stronie cieczy. Przedstawione wyniki dotyczyły układu CO₂/N₂-MEA-H₂O. W prezentowanej pracy przedstawione zostały wyniki dotyczące wyznaczenia fizycznego współczynnika wnikania masy po stronie cieczy. Zastosowano prawie czysty dwutlenek węgla (97% obj.), aby można było pominąć opory po stronie gazu. Gaz był absorbowany w roztworze NaOH. Własności fizyko-chemiczne oraz kinetyka tego układu są zbadane i szeroko prezentowane. Głównym celem pracy było przeprowadzenie dyskusji problemu niecałkowitego wypełnienia mikrokanalu przez ciecz i wpływu tego zjawiska na wartości współczynników wnikania masy.

Część doświadczalna

Mikroreaktor wielokanałowy ze spływającą warstwą cieczy zawierał 29 kanałów o głębokości 0,3 mm i szerokości 0,6 mm (Rys. 1).



Rys. 1. Mikroreaktor wielokanałowy ze spływającą warstwą cieczy

Długość kanałów wynosiła 78,3 mm. Aparat był zasilany od góry mieszaniną gazów CO₂/N₂, zawierającą 97% objętościowych dwutlenku węgla. Objętościowy przepływ gazu był stały i wynosił 3,4·10⁻⁶ m³/s. Aparat również od góry był zasilany 1M wodnym roztworem NaOH. Badania prowadzono dla trzech przepływów cieczy: 2,55·10⁻⁷, 3,79·10⁻⁷ i 6,27·10⁻⁷ m³/s. Szybkość absorpcji mierzono przez pomiar ubytku dwutlenku węgla w gazie. Analizatorem był przepływowy detektor CO₂ firmy SYL&ANT, wykorzystujący promieniowanie podczerwone.

Analiza danych doświadczalnych

Doświadczalną wartość strumienia absorpcji dzielono przez powierzchnię wymiany masy F , otrzymując gęstość strumienia absorpcji z reakcją chemiczną. Wielkość ta jest zdefiniowana następująco:

$$N_A^* = k_L^* c_{A_i}^{AV}, \quad (1)$$

gdzie k_L^* – współczynnik wnikania masy z reakcją chemiczną, $c_{A_i}^{AV}$ – średnie stężenie logarymiczne CO₂ na powierzchni międzyfazowej po stronie cieczy. Stężenie $c_{A_i}^{AV}$ obliczono na podstawie doświadczalnych wartości prężności cząstkowych dwutlenku węgla w strumieniach wlotowym (p_{A1}) i wylotowym (p_{A2}) z aparatu, zakładając brak oporów wnikania masy po stronie gazu oraz wykorzystując prawo *Henry'ego* i zakładając tłokowy przepływ gazu:

$$c_{A_i}^{AV} = \frac{p_{A1} - p_{A2}}{\ln \frac{p_{A1}}{p_{A2}}} H \quad (2)$$

gdzie H – stała *Henry'ego*. Założenie przepływu tłokowego jest sporym uproszczeniem, ale lepiej oddaje charakter przepływu od idealnego wymieszania. Zależność (1) pozwala obliczyć k_L^* . Następnie założono wartość fizycznego wnikania masy k_L i obliczono liczbę *Hattya* dla reakcji II rzędu oraz współczynnik β :

$$Ha = \frac{\sqrt{k_2 c_{B0} D_A}}{k_L}, \quad (3)$$

$$\beta = \frac{c_{B0} D_B}{bc_{A_i}^{AV} D_A}, \quad (4)$$

gdzie: k_2 – stała szybkości reakcji, c_{B0} – stężenie początkowe NaOH, b – współczynnik stechiometryczny, D_A – dyfuzyjność CO₂ w roztworze NaOH, D_B – dyfuzyjność OH⁻ w roztworze NaOH. Współczynnik przyspieszenia:

$$E = \frac{k_L^*}{k_L}, \quad (5)$$

obliczono wykorzystując przybliżenie *Portera* [3]:

$$E = 1 + \beta \left[1 - \exp\left(-\frac{Ha - 1}{\beta}\right) \right], \quad (6)$$

Zależności (6) stosuje się dla $Ha > 2$. Warunek ten był spełniony. Z (5) i (6) oblicza się k_L i sprawdza z wartością założoną.

Wyniki i wnioski

Hydrodynamika mikroreaktora kanałowego ze spływającą warstwą cieczy była zarówno badana [4] jak i symulowana [5]. Stwierdzono, że kanały mogą być wypełnione cieczą w różnym stopniu. Stopień wypełnienia mikrokanalu może zależeć od kąta zwilżania przez ciecz materiału, z którego wykonano aparat i natężenia przepływu cieczy przez kanały. W pierwszym etapie badano wpływ kąta zwilżania. Rys. 2 ilustruje wpływ kąta zwilżania na wypełnienie kanału.



Rys. 2. Kąt zwilżania a profil cieczy wypełniającej mikrokanal

Zhang i in. [4] badali stopień zapełnienia kanału w FFMR, stosując różne ciecze (wodę dejonizowaną, roztwory glikolu etylenowego oraz laurylosiarczanu sodowego). Zaobserwowali 3 reżimy przepływu cieczy przez mikrokanaly: przepływ strużkowy w narożach, przepływ warstwowkowy z niecałkowitym wypełnieniem kanałów i przepływ warstwowkowy z wypełnionymi kanałami. Podali też zależność łączącą długość łuku cieczy z kątem zwilżania:

$$l = \frac{\pi d}{\cos \alpha} \frac{90 - \alpha}{180}, \quad (7)$$

gdzie α – kąt zwilżania wyrażony w stopniach, d – szerokość mikrokanalu. Zakładając, iż profil cieczy jest wycinkiem koła, zależność (7) można łatwo wyprowadzić. W przypadku, gdy ciecz nie zwilża ścianek mikrokanalu ($\alpha = 90^\circ$), cały kanał może być wypełniony cieczą. Powierzchnia wymiany masy F w całym aparacie (przy założeniu płaskiego profilu cieczy) wynosi:

$$F = nld, \quad (8)$$

gdzie: n – liczba mikrokanalów, L – długość mikrokanalu, d – szerokość mikrokanalu. Powierzchnia poprzeczna przepływu cieczy A to:

$$A = sd, \quad (9)$$

gdzie: s – głębokość mikrokanalu. Dla takich warunków obliczono k_L doświadczalne (zakładając powierzchnię wymiany określoną zależnością (8)) oraz wynikające z modelu *Higbiego* (czas kontaktu obliczono zakładając powierzchnię poprzeczną przepływu cieczy określoną zależnością (9)). Wyniki przedstawia tab. 1.

Tab. 1. k_L dla $\alpha = 90^\circ$ (mikrokanal wypełniony cieczą)

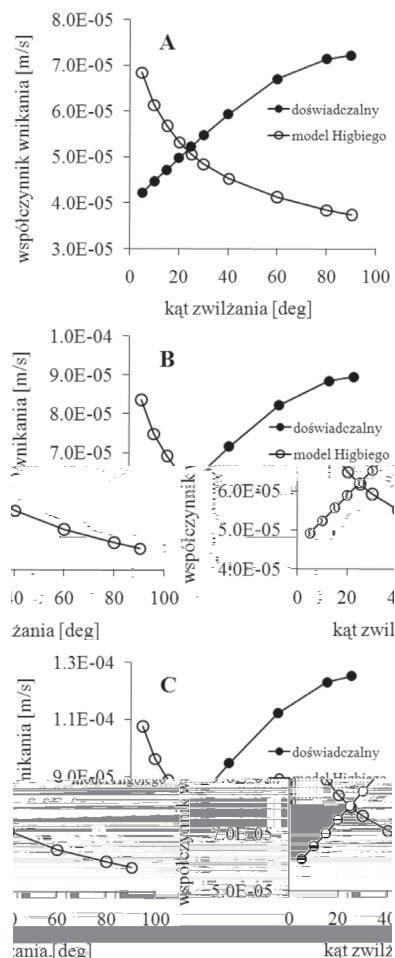
Przepływ cieczy [m^3/s]	k_L doświadczalny [m/s]	k_L model <i>Higbiego</i> [m/s]
$2,55 \cdot 10^{-7}$	$7,22 \cdot 10^{-5}$	$3,73 \cdot 10^{-5}$
$3,79 \cdot 10^{-7}$	$8,96 \cdot 10^{-5}$	$4,55 \cdot 10^{-5}$
$6,27 \cdot 10^{-7}$	$12,5 \cdot 10^{-5}$	$5,86 \cdot 10^{-5}$

Stwierdzono, że doświadczalny współczynnik wnikania masy jest dwukrotnie większy od teoretycznego, obliczonego z modelu *Higbiego*. Biorąc pod uwagę, że model *Higbiego* pozwala oszacować maksymalny współczynnik wnikania masy, zaproponowano analizę zjawiska niecałkowitego wypełnienia mikrokanalów przez ciecz. Jeżeli przyjmie się inny niż 90° kąt zwilżania to uzyska się inne wartości k_L , ponieważ zmieni się powierzchnia wymiany masy oraz przekrój poprzeczny przepływu cieczy. Zmniejszanie wartości kąta zwilżania powoduje, iż kanał nie jest cały wypełniony cieczą. Długość łuku cieczy jest większa niż szerokość kanału, zatem rośnie powierzchnia wymiany masy. Zatem, dla tego samego strumienia masy absorbowanego dwutlenku węgla uzyskuje się mniejszą wartość doświadczalnego współczynnika wnikania masy. Jednocześnie maleje poprzeczny przekrój przepływu cieczy, co prowadzi do wzrostu prędkości liniowej cieczy dla tego samego przepływu objętościowego cieczy. Maleje zatem czas kontaktu gazu i cieczy, czyli współczynnik wnikania masy obliczony z modelu *Higbiego* rośnie. Zgodnie z tą analizą można spodziewać się wartości właściwej kąta zwilżania, przy której analiza wyników doświadczalnych dostarczy wartości k_L równej z obliczoną w danych warunkach z modelu *Higbiego*. Rys. 3 przedstawia 3 wykresy dla różnych wartości przepływu cieczy. Każdy z punktów oznacza analizę tego samego wyniku doświadczalnego w zależności od przyjętego kąta zwilżania, czyli stopnia wypełnienia mikrokanalu cieczą. Okazało się, że bez względu na wartość natężenia przepływu cieczy znalezionym kątem zwilżania jest około 23° .

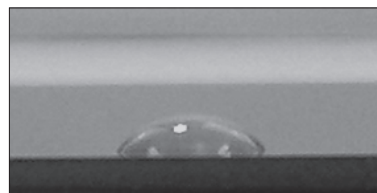
Jest to wartość dynamiczna kąta zwilżania 1M roztworu NaOH na stali kwasoodpornej. Bezpośredni pomiar tej wartości nie jest prosty. *Langmuir* [6] zaproponował metodę obrotowego cylindra. W niniejszej pracy zastosowano pomiar statycznego kąta zwilżania metodą fotograficzną, która polega na analizie zdjęcia kropli danej cieczy na odpowiednim materiale. Rys. 4 przedstawia kroplę wody na stali kwasoodpornej. Kąt zwilżania zmierzony taką metodą wynosi około 44° . Próba pomiaru tego kąta dla 1M roztworu wodnego NaOH nie powiodła się. Okazało się, iż roztwór zasady dobrze zwilża stal i kąt zwilżania jest większy od 0° , ale mniejszy od wartości 20° . W takim przedziale metoda fotograficzna nie pozwala już wyraźnie uchwycić kształtu kropli i zmierzyć kąta zwilżania.

Podsumowanie

Przedstawiono badania wymiany masy w mikroreaktorze ze spływającą warstwą cieczy. Jednym z podstawowych parametrów jest fizyczny współczynnik wnikania masy. Wyznaczono doświadczalne



Rys. 3. Współczynniki wnikania masy w zależności od kąta zwilżania dla różnych przepływów cieczy: A – $2,55 \cdot 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$; B – $3,79 \cdot 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$; C – $6,27 \cdot 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$



Rys. 4. Kropla wody na stali kwasoodpornej

wartości k_L badając absorpcję dwutlenku węgla w 1M roztworze NaOH (co zapewniło odpowiednio dużą szybkość absorpcji). Wykorzystano korelację *Portera* [3] dla absorpcji z reakcją II rzędu. Wyznaczono również teoretyczne wartości współczynnika wnikania masy, wykorzystując model *Higbiego*. Stwierdzono, iż uzyskane wartości współczynnika zależą od założonego stopnia wypełnienia mikrokanalu przez ciecz. Powiązano ilość cieczy w mikrokanale z kątem zwilżania przez ciecz materiału, z którego wykonano mikroreaktor. Zauważono, że doświadczalny współczynnik wnikania masy po stronie cieczy jest równy obliczonemu z modelu *Higbiego*, gdy kąt zwilżania wynosi około 23° . W rzeczywistości statyczny kąt zwilżania 1M roztworu NaOH na stali kwasoodpornej jest mniejszy. Różnice wynikają z wpływu natężenia przepływu cieczy na stopień zapełnienia kanału, co będzie przedmiotem dalszych badań.

LITERATURA

- [1] K.K. Yeong, A. Gavrilidis, R. Zapf, V. Hessel: *Catalysis Today* **81**, nr 4, 641 (2003).
- [2] P. Sobieszuk, R. Pohorecki: *Inż. Ap. Chem.* **48**, nr 6, 174 (2009).
- [3] K.E. Porter: *Trans. Instn. Chem. Engrs* **44** T25 (1966).
- [4] H. Zhang, G. Chen, J. Yue, Q. Yuan: *AIChE J.* **55**, nr 5, 1110 (2009).
- [5] M. Al-Rawashdeh, V. Hessel, P. Löb, K. Mevissem, F. Schönfeld: *Chem. Eng. Sci.* **63**, nr 21, 5149 (2008).
- [6] I. Langmuir: *Trans. Faraday. Soc.* **XV**, nr 3, 62 (1920).