

ANNA GANCARCZYK¹⁾, BARTOSZ LESZCZYŃSKI²⁾, ANDRZEJ WRÓBEL²⁾, KATARZYNA MARESZ¹⁾, MARZENA IWANISZYN¹⁾, JOANNA ŁOJEWSKA³⁾, ANDRZEJ KOŁODZIEJ¹⁾

PIANY STAŁE JAKO ALTERNATYWA DLA ZŁOŻA USYPANEGO W REAKTORACH TRÓJFAZOWYCH

¹⁾ Instytut Inżynierii Chemicznej PAN Gliwice, ul. Bałtycka 5, 44-100 Gliwice

²⁾ Instytut Fizyki im. M. Smoluchowskiego Uniwersytet Jagielloński ul. Reymonta 4, 30-059 Kraków

³⁾ Wydział Chemii Uniwersytet Jagielloński ul. Ingardena 3, 33-060 Kraków

Zaproponowano zastosowanie w reaktorach trójfazowych pian stałych jako wypełnienia alternatywnego dla tradycyjnych złóż usypanych. Przedstawiono parametry morfologiczne piany NiCr i porównano je z parametrami złoża kulek szklanych. Badania wykazały, że piany stałe posiadają większą powierzchnię właściwą i porowatość, a zatem i mniejsze opory przepływu w porównaniu do złoża tradycyjnego.

Solid foams are proposed as internals in trickle bed reactors instead of dumped beds. Morphological parameters of the NiCr foam are compared with fixed bed. Experiments proved the specific surface and void fraction of foams are higher and foam flow resistances are lower than that of traditional packing.

1. WPROWADZENIE

Reaktory trójfazowe (ang. Trickle-Bed Reactors, TBR), w których gaz i ciecz płyną współprądowo w dół kolumny po powierzchni wypełnienia stałego, są powszechnie stosowane w różnych gałęziach przemysłu (naftowym, chemicznym i petrochemicznym oraz w procesach biochemicznych). Ilość przerabianych w tego typu aparatach surowców liczona jest w dziesiątkach milionów ton. Każda zmiana sposobu ich pracy, zwiększająca wydajność bądź selektywność prowadzonych procesów, daje zatem wymierne korzyści ekonomiczne. Na pracę reaktora, obok parametrów operacyjnych czy kinetycznych, istotny wpływ ma również struktura wypełnienia [1]. Obecnie, jako nośniki katalizatora w TBR, powszechnie stosowane są wypełnienia typu usypanego, które stanowią porowate granulki, cylindry, pierścienie Raschiga lub siodełka Berla. W ostatnich latach zaobserwować można jednak znaczny wzrost zainteresowania możliwościami wykorzystania pian stałych jako al-

ternatywy dla wypełnień usypanych. Struktury te brane są pod uwagę szczególnie ze względu na ich dużą powierzchnię właściwą, dużą porowatość (wolną objętość) oraz małe opory przepływu [2, 3]. Ponadto, równie ważną cechą pian stałych, mającą wpływ na ich potencjalne zastosowanie, jest różnorodność materiałów z których mogą być wykonane. Na rynku dostępne są zarówno piany metalowe (np. aluminiowe, niklowe, miedziane, kantalowe), ceramiczne (np. α -Al₂O₃, ZrO₂, mullit, kordieryt), szklane, węglowe (grafitowe lub amorficzne), a także wykonane z węgla krzemu. Sposoby otrzymywania pian metalowych, ich właściwości, oraz przykłady zastosowań znaleźć można w pracach [4, 5], natomiast prace [2, 6] poświęcone są materiałom ceramicznym. Morfologia pian, a zatem takie cechy jak struktura porów (otwarta lub zamknięta), porowatość, powierzchnia właściwa, ma bardzo duże znaczenie dla ich ewentualnej aplikacji. Materiały o strukturze zamkniętej, w zależności od materiału z którego są wykonane, wykorzystywane są np. jako izolatory termiczne (ceramiczne), lub pochłaniacze energii (metalowe). Piany o strukturach otwartych wykorzystywane są w odlewniach jako filtry do filtracji metali płynnych, jako materiały konstrukcyjne oraz regeneratory ciepła [7-10]. Struktury te rozpatrywane są w ostatnich kilku latach również jako nośniki katalizatora w reaktorach wielofazowych. Jednak potwierdzenie ewentualnych korzyści, wynikających z zastosowania tego typu wypełnień w reaktorach wielofazowych wymaga wielu badań i testów.

Celem pracy było wyznaczenie parametrów morfologicznych złoza strukturalnego (piany stałe NiCr) oraz porównanie ich z wartościami właściwymi dla wypełnienia usypanego z kulek szklanych. Porównano także opory jednofazowego przepływu gazu przez badane wypełnienia.

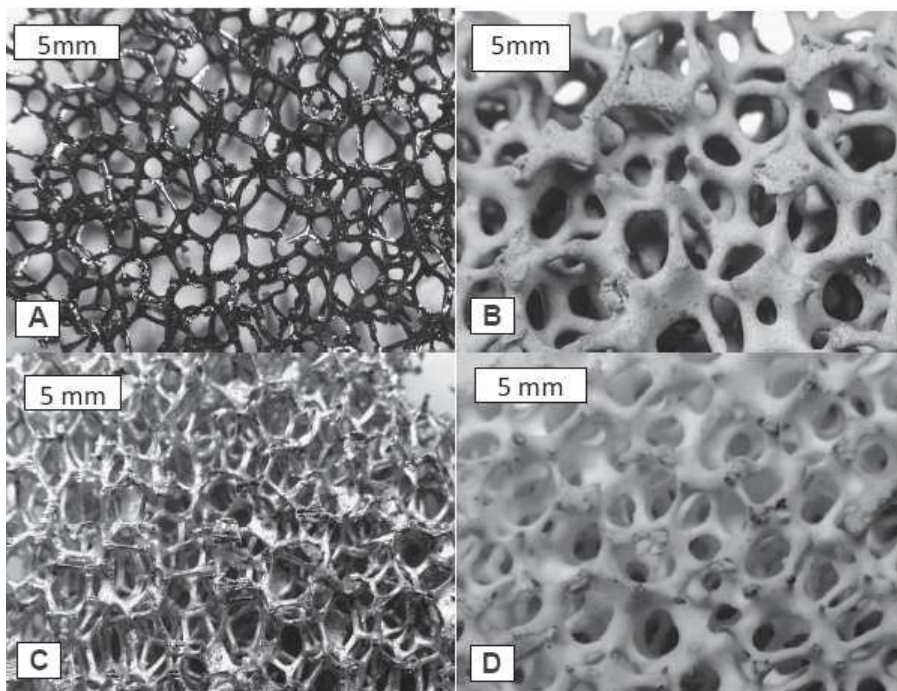
2. PIANY STAŁE A ZŁOŻE USYPANE

Przykłady pian stałych o strukturze otwartej wykonanych z różnych materiałów pokazano na rys. 1.

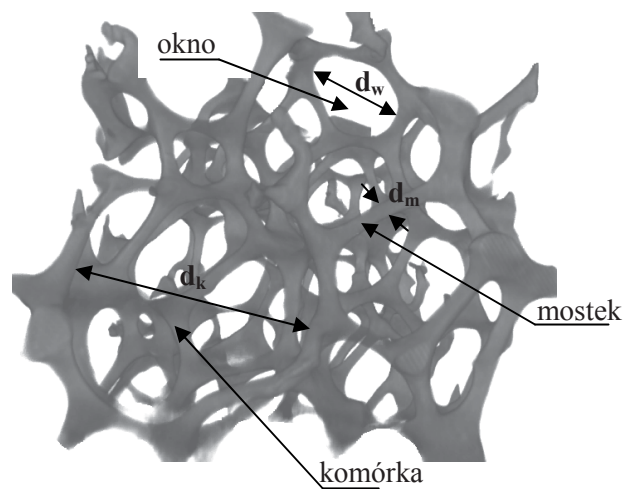
W celu porównania złoza usypanego i strukturalnego konieczna jest znajomość parametrów charakteryzujących oba te złoza. Dlatego niezbędne jest ich poprawne wyznaczenie.

Otwarta struktura pian stałych składa się z tzw. mostków i porów, które można podzielić na komórki i okna. Komórki o średnicy d_k otoczone są mostkami o średnicy d_m , a połączone z sąsiadującymi komórkami oknami o średnicy d_w , co schematycznie przedstawiono na rysunku 2.

Najczęściej piany stałe opisywane są za pomocą kilku parametrów, z których najczęściej używaną w przemyśle jest gęstość porów, określająca liczbę porów na cal (PPI) – komercyjnie dostępne są piany o wartościach od 5 PPI do nawet 100 PPI. Jednak, do pełniejszej charakterystyki tych struktur, podaje się również porowatość, powierzchnię właściwą i średnicę porów.



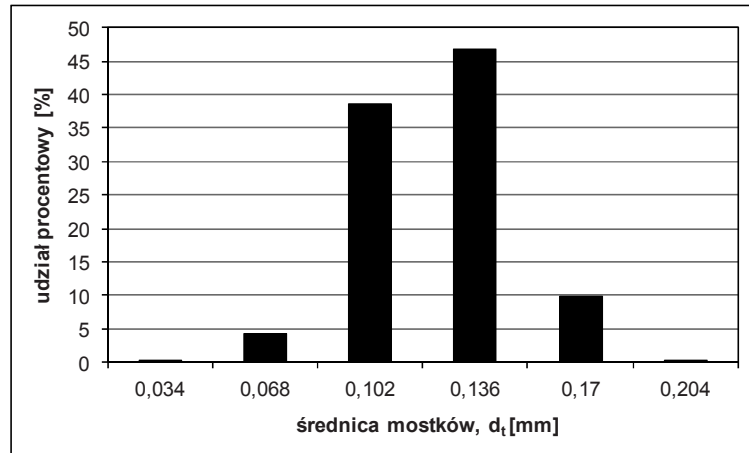
Rys. 1. Przykłady pian wykonanych z różnych materiałów: A – piana węglowa amorficzna, B – piana ceramiczna (mullit), C – piana metalowa (Al), D – piana ceramiczna (tlenek glinu)
 Fig. 1. Examples of foams made of different materials: A – vitreous carbon foam, B - ceramic (mullite) foam, C - metal (Al) foam, D - ceramic (alumina) foam



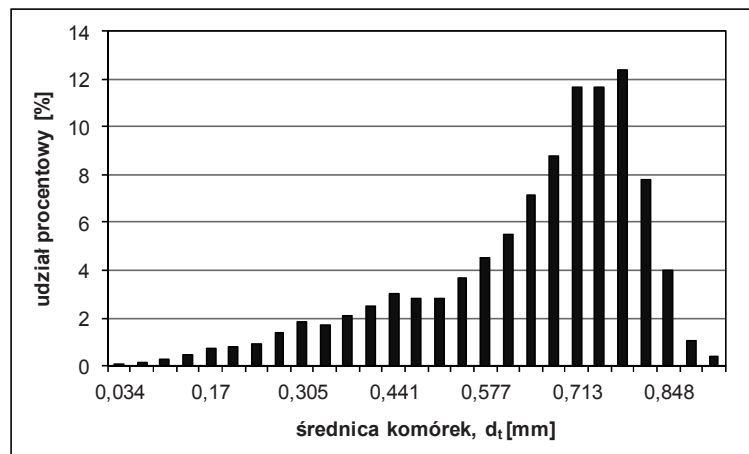
Rys. 2. Parametry opisujące piany. Piana NiCr
 Fig. 2. The parameters describing the foams. NiCr foam

Należy jednak zaznaczyć, że w zależności od materiału z którego wykonane są piany, różnią się one między sobą wymiarami mostków i porów, a zatem porowatością i powierzchnią właściwą. W pianach ceramicznych grubość mostków jest większa niż w metalowych. Stąd typowa porowatość pian ceramicznych wynosi 0,75 – 0,85, a metalowych: 0,85 – 0,95 [4, 6].

W celu wyznaczenia parametrów morfologicznych struktur wykorzystać można różne techniki pomiarowe. Należy do nich np. mikrotomografia komputerowa, za pomocą której wyznaczyć można średnice mostków i porów, rozkład ich wymiarów (rys. 3 i 4), powierzchnię, objętość oraz porowatość.



Rys. 3. Rozkład średnic mostków w pianie NiCr
Fig. 3. The distribution of struts diameter in NiCr foam



Rys. 4. Rozkład średnic porów w pianie NiCr
Fig. 4. The distribution of cells diameter in NiCr foam

Przykładowe wyniki badań otrzymanych dla piany NiCr firmy Recemat o gęstości porów 30 PPI zestawiono w tabeli 1. Pomiarów wykonano korzystając z mikrotomografu SkyScan 1172 (Aartselaar, Belgia), wyposażonego w lampę rentgenowską o mocy 8 W i maksymalnym napięciu 80 kV. Przestrzenna zdolność rozdzielcza wynosi maksymalnie 0,8 μm .

Tabela 1. Parametry otrzymane metodą mikrotomografii komputerowej
Table 1. Parameters obtained from the micro computed tomography

Objętość analizowanego fragmentu piany, V	224 mm ³
Objętość szkieletu, V _s	27 mm ³
Powierzchnia szkieletu S _s	790 mm ²
Średnia średnica mostków d _m	0,12 mm
Średnia średnica porów d _p	0,64 mm
Objętość wolnej przestrzeni, V ₀	197 mm ³
Porowatość, ϵ	0,879

Porowatość struktury wyznaczyć można również za pomocą piknometru helowego. Znając wagę próbki (m_p) oraz wyznaczając gęstość szkieletu (ρ_s) można w prosty sposób obliczyć porowatość piany opisaną równaniem [11]:

$$\epsilon = 1 - \frac{V_s}{V} = 1 - \frac{m_p}{\rho_s V} \quad (1)$$

Obie techniki pomiarowe dają bardzo zbliżone wyniki (dla piany NiCr o gęstości 30 PPI różnice te wynoszą ok. 6%).

Otrzymane dla piany NiCr parametry morfologiczne porównano z wartościami właściwymi dla usypanego złoża kulek szklanych o średnicy 1,5; 3 i 5 mm, co przedstawiono w tabeli 2.

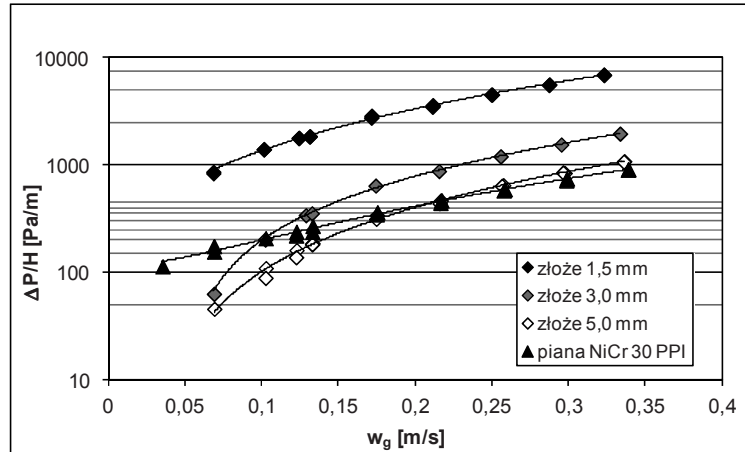
Tabela 2. Parametry morfologiczne dla piany NiCr oraz kulek szklanych
Table 1. Morphological parameters for NiCr foam and glass spheres

Wypełnienie	Porowatość, ϵ	Powierzchnia właściwa, S [m ² /m ³]
kulki szklane, d _p = 5 mm	0,388	734,4
kulki szklane, d _p = 3 mm	0,38	1240
kulki szklane, d _p = 1,5 mm	0,372	2512
piana NiCr 30 PPI	0,879	2800*

* - dane producenta (Recemat)

Wypełnienie strukturalne, pomimo zbliżonej powierzchni właściwej do kulek o średnicy 1,5 mm, ma znacznie większą porowatość. Wynikiem tego są niższe spadki ci-

śnienia gazu w złożu pian stałych w porównaniu do złoża usypanego ($d_p=1,5$ mm) przy jednofazowym przepływie gazu przez aparat, co przedstawiono na rys. 5. Z drugiej strony, można zauważyć, że wartości $\Delta P/H$ otrzymane dla wypełnienia strukturalnego są podobne do wielkości otrzymanych dla kulek szklanych o średnicy 5 mm, ale w tym przypadku, zarówno powierzchnia właściwa jak i porowatość pian są znacznie większe. Podobne wnioski można znaleźć w pracach [12, 13], jak podano w pracy [12] dla złoża ceramicznego ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, 30 PPI, $\epsilon=0,874$, $S=0,423 \times 10^4 \text{ m}^{-1}$) spadki ciśnienia gazu w złożu były nawet 10-krotnie niższe niż dla porównywanego złoża kulek szklanych o średnicy 0,5 mm ($\epsilon=0,416$, $S=0,582 \times 10^4 \text{ m}^{-1}$).



Rys. 5. Porównanie spadków ciśnienia gazu w złożu kulek szklanych i piany NiCr
 Fig. 5. Comparison of pressure drop for a bed of glass spheres and NiCr foam

WNIOSKI

- Porowatość i/lub powierzchnia właściwa pian stałych jest znacznie większa od porowatości i/lub powierzchni właściwej złoża usypanego z kulek szklanych
- Spadki ciśnienia przy jednofazowym przepływie gazu przez złożo pian są kilkakrotnie mniejsze od oporów przepływu otrzymanych dla złoża usypanego o porównywalnej powierzchni właściwej
- Biorąc pod uwagę jedynie parametry morfologiczne, zastosowanie złoża pian stałych jako nośnika katalizatora w reaktorach wielofazowych wydaje się obiecującą alternatywą dla złoża usypanego, jednak potwierdzenie tej tezy wymaga dalszych badań, zarówno pod kątem hydrodynamiki, jak i transportu masy i ciepła.

Projekt został sfinansowany ze środków Narodowego Centrum Nauki przyznanych na podstawie decyzji numer DEC-2011/03/B/ST8/05455.

Badania zostały zrealizowane z wykorzystaniem aparatury zakupionej ze środków Europejskiego Funduszu Rozwoju Regionalnego w ramach Programu Operacyjnego Innowacyjna Gospodarka (projekt POIG.02.01.00-12-023/08).

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE - REFERENCES

- [1] NIGAM K.D.P., LARACHI F., *Process intensification in trickle-bed reactors*. Chem. Eng. Sci., 2005, 60, 5880.
- [2] SCHEFFLER M., COLOMBO P.: *Cellular Ceramics*. Wiley-VCH Verlag, Weinheim, 2005.
- [3] CALVO S., BEUGRE D., CRINE M., LEONARD A., MARCHOT P., TOYE D., *Phase distribution measurements in metallic foam packing using X-ray radiography and micro-tomography*. Chem. Eng. and Process.: Process Intensification, 2009, 48, 1030.
- [4] BANHART J., *Manufacture, characterisation and application of cellular metals and metal foams*. Prog. Mater. Sci. 2001, 46, 559.
- [5] WADLEY H. N. G., *Cellular metals manufacturing*. Adv. Eng. Mater., 2002, 4, 726.
- [6] TWIGG M.V., RICHARDSON J.T., *Fundamentals and applications of structured ceramic foam catalysts*. Ind. Eng. Chem. Res. 2007, 46, 4166.
- [7] www.ergaerospace.com.
- [8] www.glatt.com.
- [9] www.recemat.com.
- [10] www.lanik.cz.
- [11] GROSSE J., DIETRICH B., GARRIDO G. I., HABISREUTHER P., ZARZALIS N., MARTIN H., KIND M., KRAUSHAAR-CZARNETZKI B., *Morphological characterisation of ceramic sponges for applications in chemical engineering*. Ind. Eng. Chem. Res., 2009, 48, 10395.
- [12] RICHARDSON J.T., PENG Y., REMUE D., *Properties of ceramic foam catalyst support: pressure drop*, *Appl. Catal. A: General*. 2000, 204, 19.
- [13] LACROIX M., NGUYEN P., SCHWEICH D., PHAM-HUU C., SAVIN-PONCET S., EDOUARD D., *Pressure drop measurements and modeling on SiC foams*. Chem. Eng. Sci., 2007, 62, 3259.

ANNA GANCARCZYK, BARTOSZ LESZCZYŃSKI, ANDRZEJ WRÓBEL, KATARZYNA MARESZ, MARZENA IWANISZYN, JOANNA ŁOJEWSKA, ANDRZEJ KOŁODZIEJ

SOLID FOAMS: ALTERNATIVE FOR DUMPED BEDS IN TRICKLE-BED APPLICATIONS

Trickle-bed reactors (TBR) are commonly applied in the industry. The amount of raw materials processed attains millions tones thus any improvements of their efficiency is economically profitable. TBR functioning is affected, besides others, by the reactor internals [1]. Nowadays, packed beds (pellets, Raschig rings, Berl saddles) are applied. Recently, solid foams appear as perspective internals for TBR applications.

Solid foams display large specific surface area accompanied by high void fraction. Therefore, expected flow resistance should be low [2, 3]. Foams may be manufactured from different materials like metals, ceramics, amorphous carbon, graphite, glass, SiC [2, 4-6]. Foams are built from numerous cells

(open or close). Open cell foams are applied as filters of liquid metals or heat recuperators [7-10] and catalyst carriers.

The aim of the study is comparison of packed bed (glass spheres) parameters with the NiCr foam as well as comparison of single-phase gas flow resistances, of packed beds and solid foam filled column.

Examples of different foams are shown in Fig. 1. Open-cell foam structure (microtomography) is depicted in Fig. 2. It is composed of cells (diameter d_k) connected by windows (d_w); cells and windows (pores) are separated by struts (d_m). The parameter applied to foam characterization is PPI (pores per inch); 5 till 100 PPI foams are offered. However, specific surface area and void fraction (porosity) are necessary to characterize any foam. Ceramic foams have thicker struts, thus lower void fraction and specific surface, than the metallic ones. Porosity of ceramic and metallic foams amounts to 0.75-0.85 and 0.85-0.95, respectively [4, 6].

In this study, the 30 PPI NiCr foam sample (Recemat) was studied using computer microtomography. Derived distributions of struts and pores dimensions are shown in Figs 3 and 4, respectively. The results, in terms of porosity and specific surface area, are presented in Table 1. In spite of the tomography, the porosity was also determined by helium pycnometry using eq. (1). The results were close to the tomographic ones (within 6%).

The foam was compared with dumped beds of glass foams (5, 3, 1.5 mm) (Table 2). Foam specific surface is close to 1.5 mm spheres, however, foam void fraction is much higher. Consequently, flow resistance of solid foam is significantly lower.

The results of flow resistances are presented in Fig. 5. Foam flow resistance approaches that of 5mm spheres. However, it displays seriously lower specific surface (see Table 2). This agrees with findings of [12, 13].

Concluding, both porosity and specific surface area of foams are much higher comparing with packed beds. This results in significantly lower flow resistances. Considering morphological parameters and possible materials applied, foams appear as perspective alternative to dumped beds in TBR applications. However, further heat and mass transfer as well as advanced multiphase hydrodynamics studies are required.