

Daniel JANECKI¹, Grażyna BARTELMUS², Anna GANCARCZYK²

e-mail: zecjan@uni.opole.pl

¹ Katedra Inżynierii Procesowej, Wydział Przyrodniczo-Techniczny, Uniwersytet Opolski, Opole² Instytut Inżynierii Chemicznej, Polska Akademia Nauk, Gliwice

Procesy transportu masy w reaktorze trójfazowym, pracującym w reżimie ciągłych fal uderzeniowych

Wstęp

Reaktory trójfazowe ze stałym złożem katalizatora TBRs (*Trickle-Bed Reactors*), pracujące przy współprądowym przepływie w dół gazu i cieczy, stosowane są w wielu gałęziach przemysłu, głównie w przemyśle naftowym i petrochemicznym. Szacuje się, że w samym tylko przemyśle naftowym roczna zdolność przerobowa TBRs przekracza 1,6 miliarda ton [Al-Dahhan i in., 1997]. Przy tak znacznym kapitale zaangażowanym w procesy prowadzone w TBRs każda ich modyfikacja, prowadząca do wzrostu wydajności czy selektywności procesu, daje wymierne korzyści ekonomiczne. Jednym ze sposobów intensyfikacji, obok zmiany parametrów operacyjnych reaktora, jest zmiana sposobu zasilania reaktora cieczą. Cyklicznie zmienny przepływ cieczy może być prowadzony kilkoma sposobami [Boelhouwer i in., 2002; Ayude i in., 2007].

W niniejszej pracy uwagę skupiono na periodycznie zmiennym zasilaniu złoża cieczą, prowadzonym metodą BAZA-IMPULS, przy czym zarówno prędkość cieczy w impulsie jak i bazie leżą w obszarze ciągłego przepływu gazu GCF (*Gas Continuous Flow*). W literaturze określany jest on mianem reżimu ciągłych fal uderzeniowych CSW (*Continuity Shock Waves*).

Głównym celem prezentowanych badań było sprawdzenie, czy zastosowanie w reżimie CSW periodycznie zmiennego zasilania złoża cieczą intensyfikuje procesy transportu masy na granicy faz ciecz-ciało stałe. Ten etap procesu kontroluje bowiem szybkość całego procesu w przypadku szybkich reakcji, oraz wówczas gdy stężenie substratów reakcji w cieczy jest niewielkie (np. organiczne związki siarki i azotu w procesach hydrooczyszczania ropy naftowej). W literaturze dostępna jest jedynie praca Trivizadikisa i Karabelasa [2006], którzy dla reżimu CSW i szybkozmiennych cykli, realizowanych metodą *on-off*, wyznaczali wartości współczynników wnikania masy na granicy ciecz-ciało stałe (k_{LS}). Wobec dużego rozrzutu danych eksperymentalnych autorzy zrezygnowali z ilościowego opisu wyników pomiarów. Przeprowadzona została próba symulacji numerycznych współczynników k_{LS} z użyciem procedur CFD, a wyniki obliczeń porównano z danymi eksperymentalnymi.

Badania doświadczalne

Instalacja. Eksperymenty prowadzono w instalacji, której głównym elementem była kolumna o średnicy 0,057 m, wypełniona na wysokość 1,37 m warstwą szklanych kulek o średnicy $3 \cdot 10^{-3}$ m ($\epsilon = 0,38$; $a = 1240 \text{ m}^{-1}$). Ciecz doprowadzana była na wypełnienie za pomocą dwóch oddzielnych nitek; jedna zapewniała mały (BAZA), a druga duży (IMPULS) strumień cieczy. Naprzemienna praca obu nitek, sterowanych przełącznikiem czasowym, umożliwiała sterowanie czasem trwania BAZY i IMPULSU. Szczegółowy opis instalacji doświadczalnej i sposobu prowadzenia doświadczeń zamieszczono w pracy [Bartelmus i in., 2008].

Metodyka. Fazą gazową był azot natomiast fazą ciekłą roztwór, którego skład dostosowano do wymagań stosowanej metody pomiarowej. Była to metoda elektrochemiczna, polegająca na pomiarze gęstości prądu reakcji redukcji heksacyjanożelazianu (III) potasu na powierzchni katod, których rolę pełniły 4 platynowe kulki o średnicy $3 \cdot 10^{-3}$ m, rozmieszczone w osi kolumny co 0,245 m. Rolę anody, osobno dla każdej katody, pełniły paski folii platynowej (180x20 mm), wyścielające wewnętrzną ścianę kolumny. Podstawy stosowanej techniki pomiarowej zostały omówione w pracach [Mizushima, 1971; Selman i Tobias, 1978; Bartelmus, 1986].

Procesy przemysłowe prowadzone są głównie w reżimie GCF, stąd dla tego reżimu wyznaczono w pierwszej kolejności wartości współczynników k_{LS} . Pomiary przeprowadzono dla dwóch roztworów: podstawowego ($0,01 \text{ mol/dm}^3 \text{ K}_3\text{Fe(CN)}_6$, $0,05 \text{ mol/dm}^3 \text{ K}_4\text{Fe(CN)}_6$, $1 \text{ mol/dm}^3 \text{ KCl}$) oraz roztworu, którego lepkość zwiększono do $2,47 \cdot 10^{-3} \text{ Pas}$ dodając glicerynę (~30% wag.).

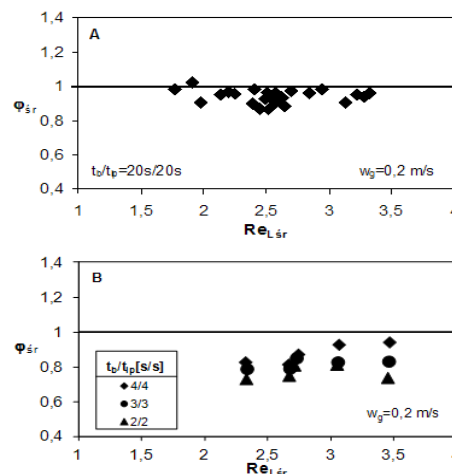
Wyniki pomiarów i dyskusja

Średnie wartości zmierzonych współczynników (średnia arytmetyczna z 4 elektrod) zostały skorelowane zależnością

$$\frac{Sh}{Sc^{1/3}} = 1,11 Re_L^{0,61} Re_g^{0,112} \quad (1)$$

która ze średnim błędem względnym nie przekraczającym 4,6% i odchyleniem standardowym 3% przybliżyła 91 eksperymentalnych danych. Dane otrzymane dla reżimu GCF stanowiły bazę porównawczą dla pomiarów prowadzonych w reżimie CSW. Porównując wartości mierzonego współczynnika w obu reżimach ($\phi = (k_{LS})_{CSW} / (k_{LS})_{GCF}$ przy $w_g, w_{L,śr} = \text{idem}$) uzyskano odpowiedź na pytanie, czy zmiana sposobu zasilania reaktora cieczą wpływa pozytywnie na proces, zmniejszając opory transportu masy na granicy faz ciecz-ciało stałe.

Niestety, jak widać z przedstawionego przykładowego porównania (Rys. 1), dla wolnozmiennych cykli (20s/20s) wartości k_{LS} w reżimie CSW praktycznie nie różnią się od wartości uzyskanych przy ustalonym zasilaniu złoża cieczą (GCF).



Rys. 1. Wartość współczynnika ϕ dla układu azot- roztwór o lepkości $2,47 \cdot 10^{-3} \text{ Pas}$. A – cykle wolnozmiennne, B – cykle szybkozmiennne

Dla szybkozmiennych cykli (4s/4s, 3s/3s, 2s/2s) wartości współczynnika ϕ są mniejsze od jedności. Należy więc wyraźnie stwierdzić, że dla procesów, których szybkość kontrolują opory transportu masy na granicy ciecz-ciało stałe nie jest korzystna zmiana reżimu GCF na CSW.

Symulacje numeryczne współczynników k_{LS}

Jednym z celów prezentowanej pracy była próba symulacji numerycznej współczynników wnikania masy k_{LS} i porównania ich z wartościami wyznaczonymi eksperymentalnie. Symulacje

przeprowadzono dla reżimów GCF i CSW (cykle wolnozmiennie). W literaturze brak jest prac związanych z tym zagadnieniem.

Wartość współczynnika wnikania masy k_{LS} , wyznaczana w trakcie eksperymentów zależy – dla danego układu pomiarowego – od wartości lokalnych prędkości obu płynów oraz ich udziałów objętościowych w złożu. Wielkości te wyznaczyć można korzystając z wielofazowego modelu eulerowskiego i procedur numerycznej mechaniki płynów (CFD). Uśrednione objętościowo równania bilansu masy i pędu, wyrażone za pomocą udziałów objętościowych α_k zajmowanych przez każdą z faz i ich lokalnych prędkości u_k mają postać

$$\frac{\partial}{\partial t}(\alpha_k \rho_k) + \nabla \cdot (\alpha_k \rho_k \vec{u}_k) = 0; \quad k = L, g \quad (2)$$

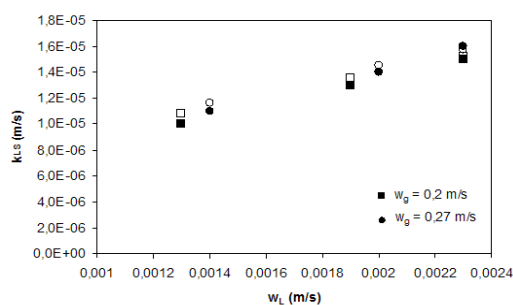
$$\frac{\partial}{\partial t}(\alpha_k \rho_k \vec{u}_k) + \nabla \cdot (\alpha_k \rho_k \vec{u}_k \vec{u}_k) =$$

$$= -\alpha_k \nabla p + \nabla \cdot \alpha_k \tau_k + \alpha_k \rho_k g + \sum_{j=1}^n F_{jk} (\vec{u}_j - \vec{u}_k); \quad k = L, g$$

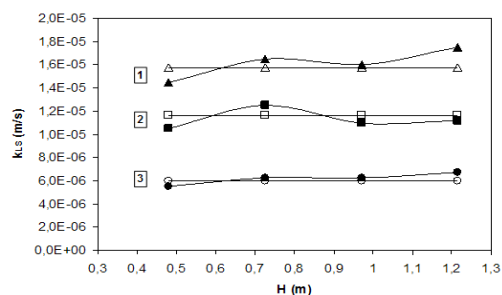
Zgodnie z sugestiami zawartymi w pracy [Janecki i in., 2014], współczynniki F_{jk} , determinujące interakcje pomiędzy fazami, obliczono z równań Attou i in. [1999], z wartościami stałych Erguna równymi 1,8 i 180. Ponadto przyjęto płaski profil porowatości wzdłuż promienia ($D_r/d \geq 15$) natomiast ciśnienie kapilarne obliczono z zależności Jianga i in. [2001], z wartością współczynnika zmoczenia złoża f obliczaną z równania zaproponowanego przez Al-Dahhana i Dudukowica [1995].

Wygenerowanej siatce przypisano następujące warunki brzegowe: symetrię w osi kolumny, brak poślizgu przy ścianie, płaski profil prędkości płynów na wlocie do aparatu i zerowy gradient prędkości na wylocie. Równania modelu zaimplementowano do komercyjnego pakietu *Fluent 12.1.4* wraz z opracowanym doświadczalnie równaniem (1), co umożliwiło oszacowanie zmian wartości k_{LS} wzdłuż wypełnienia, przy czym dla obu testowanych reżimów stosowano tę samą zależność (1) (prędkości cieczy w BAZIE i IMPULSIE leżą w obszarze GCF).

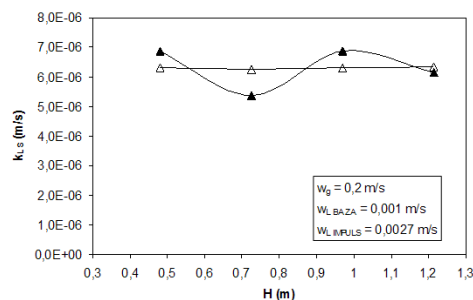
Na rys. 2 porównano uśrednione wzdłuż złoża wartości k_{LS} , natomiast na rys. 3 i 4 kilka obliczonych i wyznaczonych eksperymentalnie profili zmian wartości współczynnika k_{LS} wzdłuż wypełnienia, stwierdzając zadowalającą zgodność wyników.



Rys. 2. Porównanie uśrednionych wzdłuż złoża wartości k_{LS} uzyskanych eksperymentalnie (punkty pełne) i obliczonych z modelu CFD (punkty puste). Reżim GCF



Rys. 3. Profile zmian wartości k_{LS} uzyskane eksperymentalnie (punkty pełne) i obliczone z modelu CFD (punkty puste). Reżim GCF. 1 – roztwór podstawowy, $w_g = 0,27$ m/s, $w_L = 0,0018$ m/s; 2 – roztwór podstawowy, $w_g = 0,27$ m/s, $w_L = 0,0014$ m/s; 3 – roztwór o lepkości $2,47 \cdot 10^{-3}$ Pas, $w_g = 0,1$ m/s, $w_L = 0,0023$ m/s



Rys. 4. Profile zmian wartości współczynnika wnikania masy k_{LS} uzyskanych eksperymentalnie (punkty pełne) i obliczonych z modelu CFD (punkty puste). Reżim CSW, roztwór o lepkości $2,47 \cdot 10^{-3}$ Pas

Wnioski

Przeprowadzone badania nie potwierdziły możliwości poprawy efektywności procesów limitowanych transportem masy reagentów na granicy ciecz-katalizator poprzez zmianę sposobu zasilania złoża cieczą i to zarówno dla wolno- jak i szybkozmiennych cykli zmian prędkości cieczy.

Porównanie wartości współczynników wnikania masy k_{LS} obliczonych i uzyskanych doświadczalnie wskazuje, że zaproponowany w niniejszej pracy sposób ich obliczania może być stosowany zarówno dla ustalonego, jak i periodycznie zmiennego zasilania złoża cieczą.

LITERATURA

- Al-Dahhan M.H., Dudukovic M.P., (1995). Catalyst wetting efficiency in trickle-bed reactors at high pressure. *Chem. Eng. Sci.*, 50, 2377-2389. DOI: 10.1016/0009-2509(95)00092-J
- Al-Dahhan M.H., Larachi F., Dudukovic M.P., Laurent A., (1997). High pressure trickle-bed reactors: a review. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 36, 3292-3314. DOI: 10.1021/ie9700829
- Attou A., Boyer C., Ferschneider G., (1999). Modeling of the hydrodynamics of the cocurrent gas-liquid trickle flow through a trickle-bed reactor. *Chem. Eng. Sci.*, 54, 785-802. DOI: 10.1016/S0009-2509(98)00285-1
- Ayude M.A., Martinez O.M., Cassanello M.C., (2007). Modulation of liquid holdup along a trickle bed reactor with periodic operation. *Chem. Eng. Sci.*, 62, 6002-6014. DOI: 10.1016/j.ces.2007.06.027
- Bartelmus G., (1986). Eksperymentalne wyznaczenie współczynników wnikania masy na granicy faz ciecz - ciało stałe w kolumnach wypełnionych. Cz. I. Podstawy elektrochemicznej metody pomiaru współczynników wnikania k_{LS} . *Inż. Chem. Proc.*, 4, 527-543
- Bartelmus G., Krótki T., Gancarczyk A., (2008). Experimental analysis of hydrodynamics and liquid/solid mass transfer in a trickle-bed reactor operating at induced pulsing flow regime. *Chem. Proc. Eng.*, 29, 551-566
- Boelhouwer J.G., Piepers A.A., Drinkenburg A.A.H., (2002). Advantages of forced non-steady operated trickle-bed reactors. *Chem. Eng. Technol.*, 25, 647-650. DOI: 10.1002/1521-4125(200206)25:6<647::AID-CEAT647>3.0.CO;2-9
- Janecki D., Burghardt A., Bartelmus G., (2014). Influence of the porosity profile and sets of Ergun constants on the main hydrodynamic parameters in the trickle-bed reactors. *Chem. Eng. J.*, 237, 176-188. DOI: 10.1016/j.ces.2013.09.102
- Jiang Y., Khadikar M.R., Al-Dahhan M.H., Dudukovic M.P., (2001). CFD modelling of multiphase flow distribution in catalytic packed bed reactors: scale down issues. *Catal. Today*, 66, 209-218. DOI: 10.1016/S0920-5861(00)00642-8
- Mizushima T., (1971). The electrochemical method in transport phenomena. *Adv. Heat Trans.*, 7, 87-161
- Selman J.R., Tobias C.W., (1978). Mass transfer measurements by the limiting-current technique. *Adv. Chem. Eng.*, 10, 211-318. DOI: 10.1016/S0065-2377(08)60134-9
- Trivizadakis M.E., Karabelas A.J., (2006). A study of local liquid/solid mass transfer in packed beds under trickling and induced pulsing flow. *Chem. Eng. Sci.*, 61, 7684-7696. DOI: 10.1016/j.ces.2006.09.007