

**Instytut Inżynierii Chemicznej
Polskiej Akademii Nauk**

**PRACE NAUKOWE
INSTYTUTU INŻYNIERII CHEMICZNEJ
POLSKIEJ AKADEMII NAUK**

Zeszyt 15

Gliwice 2011

Rada Redakcyjna

**Krzysztof Warmuziński, Jerzy Skrzypek,
Grażyna Bartelmus, Mieczysław Jaroszyński**

Redaktor

Ryszard Pawelczyk

Sekretarz Redakcji

Bożena Janus

Copyright © by Instytut Inżynierii Chemicznej PAN
Gliwice 2011

PL ISSN 1509-0760

Nakład: 100 egz. Ark. wyd. 6,1

Druk i oprawa:
Agencja Wydawnicza „ARGI” s.c.
50-542 Wrocław, ul. Żegiestowska 11
tel./fax (071) 78 99 218
argi@wr.home.pl

SPIS TREŚCI

1. Marek Tańczyk, Krzysztof Warmuziński, Manfred Jaschik <i>Równowaga adsorpcji tlenu na adsorbentach zeolitowych stosowanych w procesach wydzielania ditlenku węgla ze strumieni spalin</i>	5
2. Anna Gancarczyk, Grażyna Bartelmus, Andrzej Burghardt <i>Wymuszony przepływ pulsacyjny jako sposób intensyfikacji procesów prowadzonych w reaktorach trójfazowych</i>	15
3. Marzena Iwaniszyn, Mieczysław Jaroszyński, Joanna Ochońska, Joanna Łojewska, Andrzej Kołodziej <i>Analogia transportu ciepła i masy: dyskusja problemu</i>	37
4. Zenon Ziobrowski, Roman Krupiczka <i>Wpływ szerokości szczeliny z gazem inertnym na wymianę ciepła i masy w procesie destylacji dyfuzyjnej</i>	47
5. Jolanta Jaschik, Krzysztof Warmuziński, Manfred Jaschik <i>Badania możliwości zastosowania talku w procesie mineralnej karbonatyzacji</i>	61
6. Anna Gancarczyk, Grażyna Bartelmus <i>Wpływ szybkozmiennego przepływu cieczy przez złoże na hydrodynamikę reaktora trójfazowego</i>	73
7. Marzena Iwaniszyn, Joanna Ochońska, Joanna Łojewska, Bożena Janus, Tadeusz Kleszcz, Andrzej Kołodziej <i>Opory przepływu, transport ciepła i masy dla trójkątnych wypełnień krótkokanałowych. Badania eksperymentalne</i>	93
8. Ryszard Pawełczyk, Krystian Pindur, Jolanta Jaschik <i>Intensywność mikromieszania reagentów przez zderzanie ich strumieni w strefie reakcji</i>	107

CONTENTS

1. Marek Tańczyk, Krzysztof Warmuziński, Manfred Jaschik <i>Adsorption isotherms of oxygen over zeolite adsorbents used in the separation of CO₂ from flue gases</i>	5
2. Anna Gancarczyk, Grażyna Bartelmus, Andrzej Burghardt <i>Induced pulsing flow as intensification method of processes carried out trickle-bed reactors</i>	15
3. Marzena Iwaniszyn, Mieczysław Jaroszyński, Joanna Ochońska, Joanna Łojewska, Andrzej Kołodziej <i>Heat and mass transfer analogy for the laminar flow: Discussion of the problem</i>	37
4. Zenon Ziobrowski, Roman Krupiczka <i>Effect of gap width with inert gas on heat and mass transfer in diffusion distillation process</i>	47
5. Jolanta Jaschik, Krzysztof Warmuziński, Manfred Jaschik <i>Experimental investigations on dissolution of talc in mineral carbonation process</i>	61
6. Anna Gancarczyk, Grażyna Bartelmus <i>Impact of the fast changing liquid flow through a bed on the trickle bed reactor hydrodynamics</i>	73
7. Marzena Iwaniszyn, Joanna Ochońska, Joanna Łojewska, Bożena Janus, Tadeusz Kleszcz, Andrzej Kołodziej <i>Flow resistance, heat and mass transfer for triangular short-channel structures. Experiments</i>	93
8. Ryszard Pawełczyk, Krystian Pindur, Jolanta Jaschik <i>Intensity of reactants mixing through colliding theirs streams in reaction region</i>	107

MAREK TAŃCZYK, KRZYSZTOF WARMUZIŃSKI, MANFRED JASCHIK

RÓWNOWAGA ADSORPCJI TLENU NA ADSORBENTACH ZEOLITOWYCH STOSOWANYCH W PROCESACH WYDZIELANIA DITLENKU WĘGLA ZE STRUMIENI SPALIN

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

Przedstawiono wyniki badań równowagi adsorpcji tlenu na zeolitowych sitach molekularnych 13X, które mogą być stosowane w adsorpcyjnych procesach wydzielania CO₂ ze strumieni spalin. Stwierdzono, że tlen jest najsłabiej adsorbującym się gazem, spośród głównych składników spalin suchych. Stwierdzono także, że w zakresie ciśnień 0-1 bar współczynniki selektywności są bardzo wysokie, a z obu badanych adsorbentów wyraźnie lepsze właściwości separacyjne dla mieszanin azotu, tlenu i ditlenku węgla ma sito Grace.

Experimental results are presented on the adsorption equilibria of oxygen over zeolite molecular sieves 13X which may be used in the separation of CO₂ from flue gas streams. It is found that oxygen is the weakest adsorbing species among the main components of a dry flue gas. It is also concluded that, over a range of pressures between 0 and 1 bar, the selectivities are very high. Of the two adsorbents studied ZMS 13X Grace has clearly better separation properties for mixtures of N₂, O₂ and CO₂ than its Molsiv counterpart.

1. WPROWADZENIE

Jedną z najważniejszych dróg ograniczania emisji ditlenku węgla jest usuwanie go ze strumieni gazów odlotowych. Zagadnienie to, definiowane jako „post-combustion capture”, jest jednym z priorytetów tematycznych Europejskiej Platformy Technologicznej ZEP (Zero Emission Fossil Fuel Power Plants). Usuwanie CO₂ może być w tym przypadku realizowane, między innymi, przy wykorzystaniu adsorpcji zmiennociśnieniowej (PSA – pressure swing adsorption), która zaliczona została w Raporcie Specjalnym IPCC „Carbon Dioxide Capture and Storage” [1] do przyszłościowych technik wydzielania CO₂ ze strumieni spalin energetycznych. Kluczowym problemem przy projektowaniu takiego procesu jest dobór

odpowiedniego adsorbentu, który z jednej strony będzie posiadał dużą pojemność adsorpcyjną dla CO_2 , a z drugiej wysoką selektywność ditlenku węgla względem pozostałych składników strumieni spalin. W pracy [2] dokonano oceny właściwości separacyjnych adsorbentów z grupy węgla aktywnych i zeolitowych sit molekularnych (ZSM) 13X. Stwierdzono, że ZSM 13X są bardziej odpowiednimi adsorbentami do procesu wydzielania CO_2 ze strumieni spalin niż węgle aktywne, a przeprowadzona analiza dotyczyła dwu głównych składników spalin, czyli azotu i ditlenku węgla. Jednak w modelowaniu i optymalizacji procesu PSA do usuwania ditlenku węgla z gazów odlotowych należy uwzględniać wszystkie składniki rozdzielanej mieszaniny, a w suchym strumieniu spalin w znaczących stężeniach (do 10%) występuje także tlen. W niniejszej pracy przedstawiono zatem wyniki badań równowagi adsorpcji tlenu na zeolitowych sitach molekularnych 13X firm Molsiv i Grace.

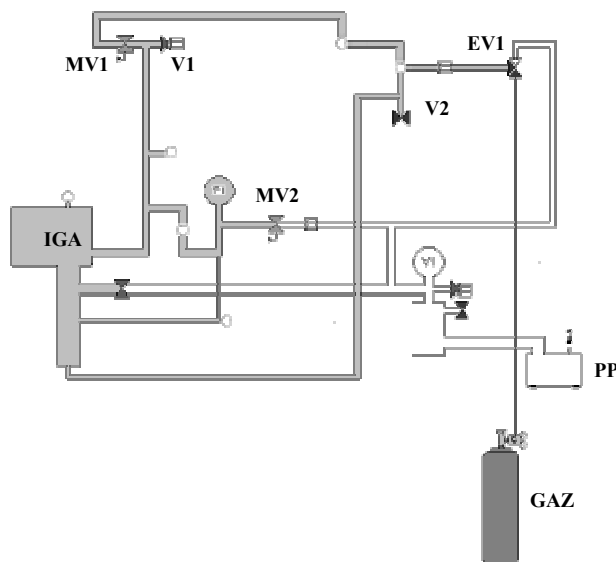
2. METODYKA BADAŃ

Badania adsorpcji tlenu na próbkach zeolitowych sit molekularnych 13X wykonano przy pomocy analizatora grawimetrycznego (IGA – Intelligent Gravimetric Analyser) firmy Hiden Isochema, przedstawionego na rysunku 1. Urządzenie to umożliwia przeprowadzenie całej procedury pomiarowej związanej z wyznaczaniem izoterm adsorpcji gazów i par na dowolnym adsorbencie stałym lub ciekłym. Procedura ta obejmuje przygotowanie próbki przez odgazowanie próżniowe i regenerację termiczną, określenie rzeczywistej gęstości próbki, wyznaczanie izoterm adsorpcji dla sekwencji wymaganych temperatur i w zadanym zakresie ciśnienia oraz prezentację wyników pomiarów bądź ich eksport do zewnętrznego programu. Izotermy adsorpcji gazów mogą być wyznaczane w szerokim zakresie ciśnienia (od 0 do 20 bar) i temperatury (od 110 do 723 K). Masa próbki jest rejestrowana w sposób ciągły jako funkcja czasu, zatem z każdym punktem izotermy jest związana dynamiczna krzywa sorpcji. W komorze analizatora grawimetrycznego (IGA) znajduje się elektroniczna mikrowaga, zawór dolotowy (MV1) i wylotowy (MV2) oraz elektroniczne układy sterujące. Rozdzielczość pomiarowa mikrowagi wynosi około 0,2 μg . Półka znajduje się na szalce w reaktorze rurowym. Gaz doprowadzany jest z butli. Mikrowaga oraz układ kontroli ciśnienia są w pełni termostatowane w celu wyeliminowania wpływu zmian temperatury otoczenia. Wahania temperatury w układzie nie przekraczają 0,2 K. Pomiary są całkowicie zautomatyzowane i sterowane przez specjalistyczne oprogramowanie.

Dla obu adsorbentów przygotowano próbki reprezentatywne przy pomocy urządzenia Spinning Riffler firmy Microscal. Ich waga wynosiła 165,8 mg w przypadku ZSM 13X Molsiv oraz 149,7 mg w przypadku ZSM 13X Grace. Przed rozpoczęciem procedury wyznaczania izoterm adsorpcji próbki były odgazowywane przez 24 h w temperaturze 320 °C.

Na początku cyklu badań adsorpcyjnych wyznaczano gęstość rzeczywistą próbek. W tym celu odgazowane próbki ważono w atmosferze helu o dużej czystości

(99,9999%), zmieniając ciśnienie skokowo co 500 mbar w zakresie 2-20 bar. W trakcie pomiaru utrzymywano stałą temperaturę równą 20 °C. W związku z tym, że hel jest praktycznie inertny w stosunku do wszystkich adsorbentów, zmiana masy próbki ze wzrostem ciśnienia jest związana tylko ze wzrostem siły wyporu i może być opisana funkcją liniową, w której współczynnik pochylenia jest miarą objętości gazu wypartego przez próbkę. Gęstość rzeczywista próbki jest zatem ilorazem „suchej” masy i tak wyznaczonej objętości próbki. W przypadku ZSM 13X Molsiv wynosiła ona $2,44 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, natomiast w przypadku ZSM 13X Grace była ona równa $2,40 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$.



Rys. 1. Analizator grawimetryczny. IGA – analizator grawimetryczny, PP – pompa próżniowa, GAZ – butla z gazem, MV1 – zawór dolotowy, MV2 – zawór wylotowy, EV1 – zawór trójdrożny, V1 – zawór bezpieczeństwa, V2 – zawór dolotowy dla powietrza atmosferycznego

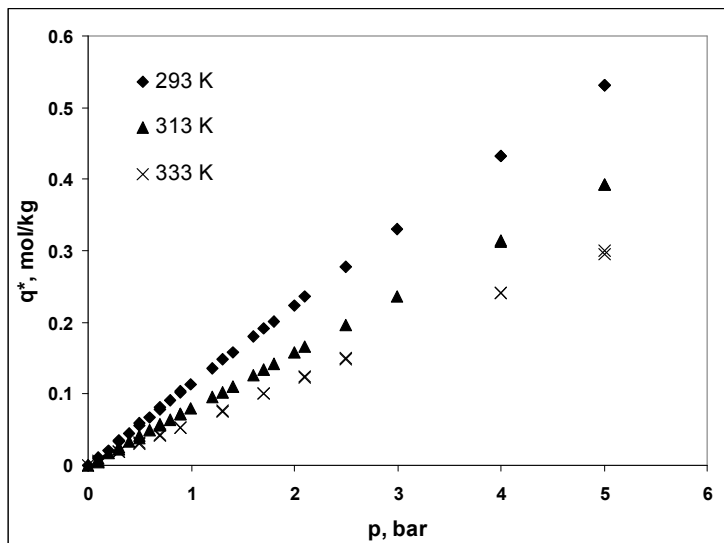
Fig. 1. Intelligent gravimetric analyser. IGA – analyser, PP – vacuum pump, GAZ – gas supply, MV1 – inlet valve, MV2 – outlet valve, EV1 – three-way valve, V1 – safety valve, V2 – ambient air inlet valve

Izotermie adsorpcji w zadanej temperaturze wyznaczano zmieniając skokowo ciśnienie w zakresie od 0 do 5 bar. Dla każdej wartości ciśnienia rejestrowano krzywą sorpcji, tj. zmianę ciężaru próbki w czasie. Oprogramowanie sterujące monitorowało dochodzenie do stanu równowagi, określając na bieżąco wartość asymptotyczną dla krzywej sorpcji. Pomiar danego punktu izotermi kończył się, gdy zmierzona zmiana masy próbki osiągała 99,8 % prognozowanej wartości asymptotycznej lub czas pomiaru dla danego punktu przekroczył 30 minut. Prognozowana wartość asymptotyczna jest tu rozumiana jako przewidywany ciężar próbki przy czasie dążącym do nieskończoności, wyznaczany poprzez opisanie krzywej sorpcji modelem LDF (linear driving force). Kiedy ciśnienie w reaktorze osiągało maksymalną zadaną

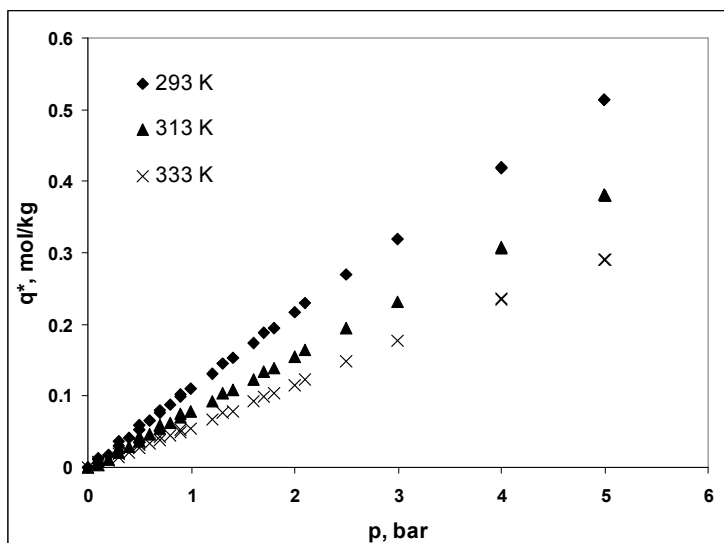
wartość, rozpoczynał się proces jego obniżania z zadanyim krokiem, rejestrowane były krzywe desorpcji oraz odpowiednie wartości równowagowe. Dla każdej próbki przeprowadzano 1 cykl podwyższania ciśnienia i jeden cykl obniżania ciśnienia.

3. WYNIKI BADAŃ DOŚWIADCZALNYCH

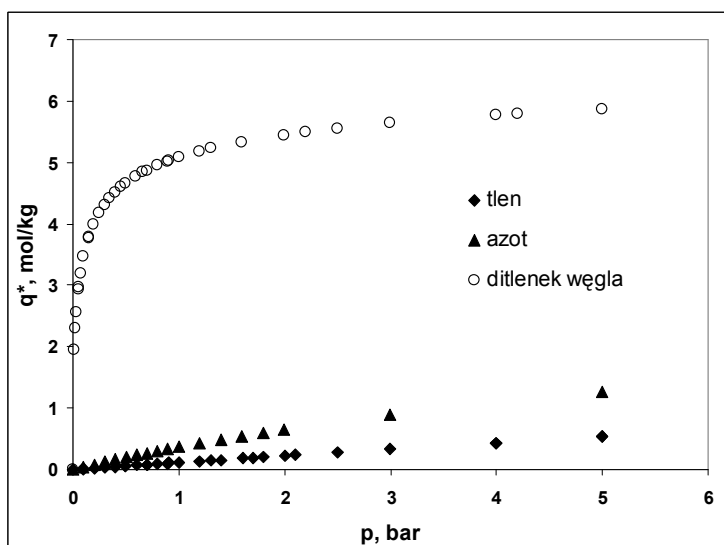
Izotermy tlenu na sitach 13X Molsiv i Grace w zakresie ciśnień 0-5 bar i w temperaturach 20, 40 i 60 °C przedstawiono na rys. 2 i 3. Wszystkie izotermy są praktycznie prostoliniowe w całym zakresie ciśnień, co sugeruje, że tlen adsorbuje się dość słabo na sitach 13X. Potwierdza to rys.4, na którym zestawiono izotermy tlenu oraz azotu i ditlenku węgla [2] na sicie Grace w temperaturze 20 °C. Jak widać tlen jest najslabiej adsorbującym się gazem, spośród głównych składników spalin suchych. Na rys. 2 i 3 można także zauważyć, że izotermy adsorpcji tlenu na obu badanych sitach 13X są bardzo zbliżone. Wyznaczone w tej pracy stężenia równowagowe tlenu są także zbliżone do danych przedstawionych w pracach Jayaramana *i in.* [3] oraz Zahry *i in.* [4], dotyczących, odpowiednio, adsorpcji tlenu na sitach 13X firm Linde i Zheo. Chem. Co.



Rys. 2. Izotermy adsorpcji tlenu na ZSM 13X Grace
Fig. 2. Adsorption isotherms for oxygen over ZMS 13X Grace



Rys. 3. Izotermy adsorpcji tlenu na ZSM 13X Molsiv
 Fig. 3. Adsorption isotherms for oxygen over ZMS 13X Molsiv



Rys. 4. Izotermy adsorpcji O₂, N₂ i CO₂ w temperaturze 293 K na ZSM 13X Grace
 Fig. 4. Adsorption isotherms for O₂, N₂ and CO₂ at a temperature of 293 K over ZMS 13X Grace

4. TEORETYCZNY OPIS RÓWNOWAGI ADSORPCJI

Podobnie jak w przypadku danych równowagowych azotu i ditlenku węgla [2] doświadczalne dane równowagowe tlenu opisano przy pomocy izotermy Langmuira-Freundlicha [5]:

$$q^* = q_s \frac{b p^n}{1 + b p^n} \quad (1)$$

Zależność parametru b izotermy od temperatury jest zdefiniowana zależnością:

$$b = b_0 \exp(A/T) \quad (2)$$

Wartości współczynników (q_s , b_0 , A) izotermy Langmuira-Freundlicha podano w Tab. 1. Średni błąd względny między stężeniami równowagowymi doświadczalnymi i obliczonymi z równania (1) nie przekraczał 8,6% w przypadku sita Grace oraz 13,9 % w przypadku sita Molsiv. Można zatem stwierdzić, że izoterma Langmuira-Freundlicha stosunkowo dobrze opisuje w tym przypadku równowagę adsorpcji. Jej zaletą jest to, że można ją w prosty sposób przekształcić do opisu równowagi adsorpcji mieszanin gazowych [5,6]. W Tab. 1 przedstawiono także wartości całkowitego ciepła adsorpcji ($[7]$) tlenu na badanych adsorbentach, wyznaczone w oparciu o doświadczalne izostery adsorpcji.

Tab. 1. Współczynniki izotermy Langmuira-Freundlicha

q_s [mol/kg]	b_0 [bar ⁻ⁿ]	A [K]	n [-]	ΔH [kJ/mol]
ZSM 13X HP 8x12 Molsiv				
3,674	$1,43 \cdot 10^{-4}$	1572,2	1,041	9,05
ZSM 13X Grace				
5,323	$1,07 \cdot 10^{-4}$	1552,8	1,026	9,49

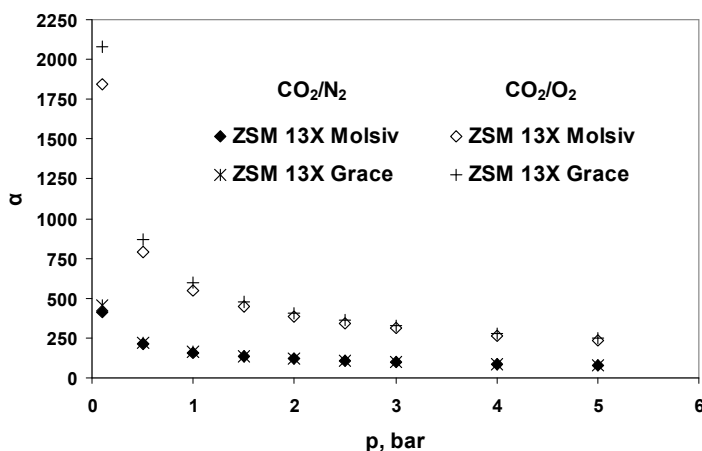
5. OCENA WŁAŚCIWOŚCI SEPARACYJNYCH BADANYCH ADSORBENTÓW

W celu oceny własności rozdzielczych badanych adsorbentów wyznaczono współczynniki selektywności ditlenku węgla względem tlenu i azotu dla różnych ciśnień bezwzględnych. Współczynnik selektywności α zdefiniowano zależnością, [8]:

$$\alpha_{i/j} = \frac{q_i^* / q_j^*}{y_i / y_j} \quad (3)$$

Założono przy tym, że suchy strumień spalin zawiera 13,3 % obj. CO₂, 80,7 % obj. N₂ oraz 6 % obj. O₂. Stężenia równowagowe azotu i ditlenku węgla wyznaczano na

podstawie danych zamieszczonych w pracy [2]. Zależność współczynnika selektywności od ciśnienia w temperaturze 20°C przedstawiono na rys.5. Jak można zauważyć, współczynnik selektywności maleje ze wzrostem ciśnienia dla obu adsorbentów. Współczynniki selektywności CO_2 względem tlenu są zdecydowanie wyższe niż współczynniki selektywności CO_2/N_2 , zwłaszcza w obszarze niskich ciśnień, istotnym z punktu widzenia adsorpcyjnego procesu wydzielania CO_2 ze spalin. Uwzględnianie tlenu w obliczeniach symulacyjnych takiego procesu powinno zatem prowadzić do uzyskiwania wyższych sprawności odzysku ditlenku węgla i jego stężeń w gazie wzbogaconym niż w przypadku symulowania rozdzielu mieszaniny CO_2/N_2 , czyli traktowania tlenu i azotu jako pojedynczego składnika. Z danych doświadczalnych, przedstawionych na rys. 5, wynika również, że w zakresie ciśnień 0-1 bar współczynniki selektywności są bardzo wysokie i wahają się od 550 do 2080 w przypadku CO_2 i tlenu oraz od 157 do 453 w przypadku CO_2 i azotu. Z obu badanych adsorbentów wyraźnie lepsze właściwości separacyjne ma w tym zakresie ciśnień sito Grace.



Rys. 5. Współczynniki selektywności CO_2/N_2 i CO_2/O_2 w temperaturze 293 K

Fig. 5. CO_2/N_2 and CO_2/O_2 selectivity coefficients at a temperature of 293 K

WNIOSKI

- W wyniku badań przeprowadzonych na zeolitowych sitach molekularnych 13X stwierdzono, że tlen jest najslabiej adsorbującym się gazem, spośród głównych składników spalin suchych.

- Stwierdzono także, że w zakresie ciśnień 0-1 bar współczynniki selektywności są bardzo wysokie, a z obu badanych adsorbentów wyraźnie lepsze właściwości separacyjne dla mieszanin azotu, tlenu i ditlenku węgla ma sito Grace.
- Przedstawione w niniejszej pracy izotermie i ciepła adsorpcji tlenu na sitach 13X mogą być wykorzystane w modelowaniu i optymalizacji procesu PSA do usuwania ditlenku węgla z gazów odlotowych.

OZNACZENIA - SYMBOLS

A	— współczynnik w równaniu (2), K coefficient in Eq. (2)
b	— współczynnik izotermie Langmuira-Freundlicha, $1 \cdot \text{bar}^{-n}$ coefficient of the Langmuir-Freundlich isotherm
b_0	— współczynnik w równaniu (2), $1 \cdot \text{bar}^{-n}$ coefficient in Eq. (2)
n	— współczynnik izotermie Langmuira-Freundlicha coefficient of the Langmuir-Freundlich isotherm
p	— ciśnienie, bar pressure
q^*	— stężenie równowagowe fazy zaadsorbowanej, $\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ equilibrium adsorbed phase concentration
q_s	— stężenie równowagowe fazy zaadsorbowanej przy $p \rightarrow \infty$, $\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ equilibrium adsorbed phase concentration for $p \rightarrow \infty$
T	— temperatura, K temperature
y	— udział molowy mole fraction
α	— współczynnik selektywności selectivity coefficient
ΔH	— całkowite ciepło adsorpcji, $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ integral heat of adsorption

NDEKSY DOLNE I GÓRNE – SUBSCRIPTS AND SUPERSSCRIPTS

i, j	— składnik i, j component i, j
--------	---------------------------------------

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE - REFERENCES

- [1] METZ B., DAVIDSON O., DE CONINCK H., LOOS M., MEYER L. (Eds.), *IPCC Special Report. Carbon Dioxide Capture and Storage*. Cambridge, Cambridge University Press, 2005.
- [2] TAŃCZYK M., JASCHIK M., WARMUZIŃSKI K., JANUSZ-CYGAN A., JASCHIK J., *Wyznaczanie właściwości separacyjnych adsorbentów do procesów wydzielania ditlenku węgla ze strumieni spalin*. Inż. i Ap. Chem., 2010, 49, 82.

- [3] JAYARAMAN A., YANG R.T., CHO S.-H., BHAT T.S.G., CHOUDARY V.N., *Adsorption of nitrogen, oxygen and argon on Na-CeX Zeolites*. Adsorption, 2002, 8, 271.
- [4] ZAHRA M., JAFAR T., MASOUD M., *Study of a Four-Bed Pressure Swing Adsorption for Oxygen Separation from Air*. Int. J. Chem. and Biol. Eng., 2008, 1, 139.
- [5] YANG R.T., *Adsorbents. Fundamentals and Applications*. Hoboken, New Jersey, John Wiley and Sons, 2003.
- [6] JASCHIK J., TAŃCZYK M., WARMUZIŃSKI K., JASCHIK M., *The modelling of multicomponent adsorption equilibria in hydrogen recovery by pressure swing adsorption*. Chem.Process.Eng., 2009, 30, 511.
- [7] VALENZUELA D.P., MYERS A.L., *Adsorption equilibrium data handbook*. Englewood Cliffs, Prentice Hall, 1989.
- [8] RUTHVEN D.M., *Principles of Adsorption and Adsorption Processes*. New York, John Wiley & Sons, 1984.

MAREK TAŃCZYK, KRZYSZTOF WARMUZIŃSKI, MANFRED JASCHIK

ADSORPTION ISOTHERMS OF OXYGEN OVER ZEOLITE ADSORBENTS USED IN THE SEPARATION OF CO₂ FROM FLUE GASES

The removal of CO₂ from flue gas streams can be realized via techniques used in other separation tasks. One of these techniques is pressure swing adsorption (PSA). A key problem in the design and optimization of PSA processes is the selection of a suitable adsorbent. Such an adsorbent should exhibit a high CO₂ adsorption capacity and, additionally, be highly selective towards CO₂ compared with the other components of the flue gas, including oxygen. The present study shows the results of experimental studies concerning oxygen equilibria over zeolite molecular sieves 13X (Molsiv and Grace). The measurements were done using a gravimetric analyser (Intelligent Gravimetric Analyser, Hiden Isochema, UK) – Fig.1.

Oxygen adsorption isotherms for the two adsorbents were measured over a range of pressures (0-5 bars) and at temperatures of 20, 40 and 60 °C (Figs. 2 and 3). All the isotherms are virtually straight lines for the experimental conditions employed. Fig 4 shows the O₂ isotherm, alongside those of nitrogen and carbon dioxide [2], over ZMS 13X Grace at 20 °C. It is found that among the principal components of the dry flue gas, oxygen is the weakest adsorbing species on ZMS 13X. The experimental data are correlated using the Langmuir-Freundlich isotherm (equations 1 and 2); the values of the individual coefficients as well as the integral heats of adsorption are given in Table 1.

To assess the selective properties of the adsorbents studied the values of selectivity coefficients for CO₂ were evaluated (equation 3) relative to O₂ and N₂. The selectivities thus calculated vs. pressure at 20 °C are presented in Fig.5. It is concluded that over the range 0-1 bar the selectivity coefficients are very high. Of the two adsorbents analysed, it is ZMS 13X Grace that exhibits markedly better separation properties for mixtures of nitrogen, oxygen and carbon dioxide.

ANNA GANCARCZYK, GRAŻYNA BARTELMUS, ANDRZEJ BURGHARDT

WYMUSZONY PRZEPŁYW PULSACYJNY JAKO SPOSÓB INTENSYFIKACJI PROCESÓW PROWADZONYCH W REAKTORACH TRÓJFAZOWYCH

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

Wyznaczono eksperymentalnie podstawowe parametry hydrodynamiczne reaktora trójfazowego, pracującego przy cyklicznie zmiennym zasilaniu złoża cieczą prowadzonym metodą BAZA-IMPULS. Opracowano równania korelujące zmierzone wartości parametrów hydrodynamicznych w zależności od parametrów operacyjnych reaktora i fizykochemicznych właściwości cieczy. Wyniki eksperymentów potwierdzają, że testowany sposób zasilania złoża cieczą może wpłynąć korzystnie na przebieg procesów prowadzonych w tego typu reaktorach.

The basic hydrodynamic parameters of a trickle bed reactor operating at the so-called SLOW MODE of the BASE-IMPULSE periodic liquid feeding were determined experimentally. The experimental data were the correlated depending on the operational parameters of the reactor and physicochemical properties of the liquid phase. The results of the experiments showed that the tested way of the bed feeding with liquid may be advantageous for the processes carried out in such type of reactors.

1. WPROWADZENIE

Reaktory trójfazowe ze stałym złożem (ang. Trickle Bed Reactor, TBR), pracujące przy współprądowym przepływie gazu i cieczy w dół kolumny, są szeroko stosowane w przemyśle naftowym, chemicznym i petrochemicznym (katalityczne procesy hydroocyszczania i uwodornienia ropy naftowej, olejów smarowych, związków nitrowych czy karbonylowych) oraz w procesach biochemicznych (np. utlenianie zanieczyszczeń w ściekach). W tego typu aparatach przerabiana ilość surowca liczona jest w milionach ton, a zatem każda zmiana sposobu ich pracy, zwiększająca wydajność bądź selektywność prowadzonych procesów, daje wymierne korzyści ekonomiczne. Poprawę efektywności tego typu reaktorów można uzyskać, w zależności od rozpatrywanego procesu, poprzez zmianę reżimu hydrodynamicznego pracy aparatu, podwyższenie ciśnienia i/lub temperatury, lub też zmianę sposobu przepływu faz

(współprąd lub przeciwprąd). Jedną z metod zintensyfikowania procesu może być również cykliczne zmienianie w czasie parametrów wlotowych, np. stężenia reagentów, temperatury reagentów, natężenia przepływu fazy ciekłej lub gazowej [1]. W latach osiemdziesiątych dwudziestego wieku zainteresowano się możliwością zwiększenia wydajności bądź selektywności procesów prowadzonych w reaktorach trójfazowych poprzez periodyczną zmianę natężenia przepływu fazy ciekłej [2–4]. Przepływ taki realizowany może być albo przez okresowe zatrzymanie przepływu cieczy przez reaktor (metoda ON-OFF), albo modulację jej przepływu pomiędzy małą, ale nie zerową, i dużą wartością natężenia przepływu cieczy zasilającej złożę (metoda BAZA-IMPULS).

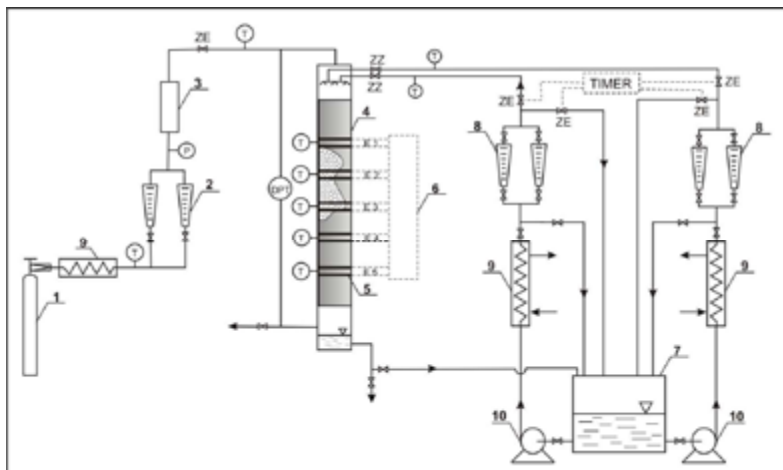
Szybkość wielu procesów przemysłowych kontrolowana jest transportem masy ciekłego reagenta do powierzchni kontaktu. Dla tych procesów istotne jest dobre rozprowadzenie cieczy po powierzchni cząstek katalizatora w celu uniknięcia suchych miejsc na jego powierzchni. Reaktory dla tego typu procesów powinny więc pracować przy wysokich prędkościach masowych gazu i cieczy, najlepiej w reżimie przepływu pulsacyjnego (ang. Pulsing Flow, PF), bowiem wówczas stwierdzono nawet o 60% wyższy stopień konwersji α -metylostyrenu, niż uzyskiwany w reżimie przepływu strużkowego [5]. Jak wykazano w literaturze, alternatywą może być prowadzenie procesu przy niższych średnich prędkościach fazy ciekłej, zmienianych cyklicznie metodą BAZA-IMPULS. Prowadzenie procesu tą metodą powinno być preferowane dla procesów kontrolowanych transportem ciekłego reagenta do powierzchni kontaktu [5–7]. Jeśli dodatkowo proces taki prowadzony będzie w reżimie przepływu pulsacyjnego wymuszonego zmiennym przepływem cieczy (ang. Liquid Induced Pulsing Flow, LIPF), co oznacza, że w impulsie cieczy generowane są naturalne pulsy, wówczas proces transportu masy w fazie ciekłej jest dodatkowo intensyfikowany, co potwierdziły wyniki przedstawione w pracach [5–6].

Do projektowania, przenoszenia skali oraz prawidłowej eksploatacji przemysłowego reaktora trójfazowego z modulowanym przepływem fazy ciekłej konieczna jest znajomość wielu parametrów hydrodynamicznych reaktora (reżim pracy, zawieszenie cieciszowe, spadki ciśnienia, stopień zwilżenia złoża) oraz kinetycznych (współczynniki wnikania masy i ciepła) [8]. Doniesienia literaturowe dotyczące parametrów hydrodynamicznych reaktorów pracujących przy periodycznie zmiennym zasilaniu jedną z faz realizowanym metodą BAZA-IMPULS są raczej skromne [9–20], a zawarte w nich wnioski są przede wszystkim wnioskami jakościowymi, a nie ilościowymi. Jedynie w pracach [12–16, 20] podjęto próby ilościowego ujęcia tych parametrów.

Przedmiotem badań była zatem szczegółowa analiza parametrów hydrodynamicznych reaktora trójfazowego ze stałym złożem, pracującego w reżimie wymuszonego przepływu pulsacyjnego prowadzonego metodą BAZA-IMPULS. Eksperymenty wykonane dla reżimu GCF i PF stanowiły bazę porównawczą.

2. INSTALACJA DOŚWIADCZALNA

Głównym elementem instalacji doświadczalnej (rys. 1) była kolumna o średnicy 0,057m i wysokości 1,4m wykonana z przezroczystego polichlorku winylu. Kolumna wypełniona była kulkami szklanymi o średnicy 3mm ($\epsilon=0,38$; $a=1240 \text{ m}^{-1}$), usypanymi na wysokość 1,373m.



Rys. 1. Schemat instalacji doświadczalnej: 1 – butla z gazem, 2 – rotametry gazowe, 3 – zbiornik wyrównawczy, 4 – kolumna z wypełnieniem, 5 – celki konduktometryczne ($E1 \div E5$), 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

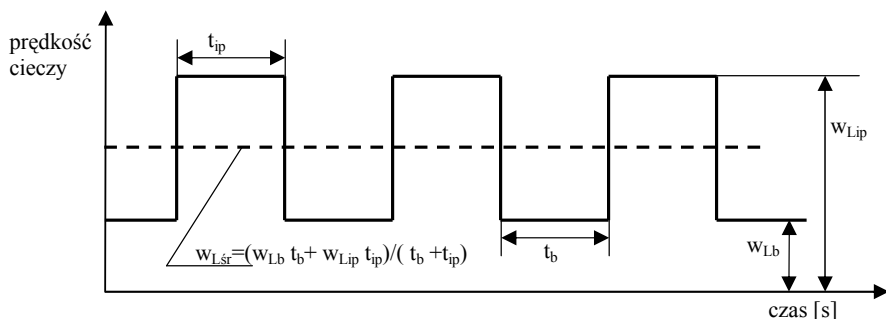
Fig. 1. Scheme of experimental set-up: 1- nitrogen cylinder, 2 – gas flow meters, 3 – dampener, 4 – packed column, 5 – conductivity cells, 6 – data acquisition, 7 – liquid tank, 8 – liquid flow meters, 9 – thermostat, 10 – liquid pumps, ZE – electromagnetic valve, ZZ – check valve

Faza gazowa (azot) podawana była w sposób ciągły na szczyt kolumny. Ciecz doprowadzana była na szczyt kolumny za pomocą dwóch oddzielnych nitki (baza i impuls). Obie nitki wyposażone były w układ zaworów elektromagnetycznych sterowanych przełącznikiem czasowym, który pozwalał regulować czas trwania małego i dużego natężenia przepływu cieczy w kolumnie. Naprzemienna praca obu nitki pozwalała na otrzymanie żądanego, cyklicznego przepływu cieczy, który opisywany jest za pomocą czterech parametrów: prędkości cieczy w impulsie (w_{Lip}) i czasem jego trwania (t_{ip}) oraz prędkości cieczy w bazie (w_{Lb}) i czasem trwania bazy (t_b), co schematycznie przedstawiono na rysunku 2. Jako fazę ciekłą stosowano roztwory o różnej gęstości, lepkości i napięciu powierzchniowym (Tabela 1). Pomiary prowadzono dla ciśnienia bliskiego ciśnieniu atmosferycznemu w temperaturze ok. 25°C .

Wartości zawieszenia cieczowego określano metodą konduktometryczną. W tym celu w kolumnie rozmieszczono równomiernie 5 celek konduktometrycznych (co

0,225m), z których równocześnie zbierano i zapisywano w pamięci komputera sygnał elektryczny, odpowiadający zmianie przewodnictwa dwufazowej mieszaniny gaz-ciecz płynącej przez kolumnę.

METODA "BAZA - IMPULS"



Rys. 2. Sposób prowadzenia oraz parametry charakteryzujące cykliczne zasilanie złoża cieczą
Fig. 2. The mode of operation and parameters characterizing the cycling flow of fluids through the bed

Tabela 1. Właściwości fizykochemiczne roztworów stosowanych w badaniach ($t = 21\text{ }^{\circ}\text{C}$)

Table 1. Physicochemical properties of the solutions used in experiments ($t = 21\text{ }^{\circ}\text{C}$)

Nr	Faza ciekła	Gęstość [kg/m ³]	Lepkość ·10 ³ [Pa·s]	Napięcie powierzchniowe ·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

Wartości parametrów ruchowych reaktora, przy których następuje zmiana hydrodynamicznego reżimu pracy aparatu, wyznaczano dwiema metodami: wizualną – obserwując pracujące złożę przez przezroczystą ścianę kolumny, oraz konduktometryczną – analizując sygnały z celek konduktometrycznych. Obie metody dawały zgodne wyniki. Spadek ciśnienia gazu w złożu mierzono za pomocą różnicowego piezoelektrycznego miernika ciśnienia, z którego sygnał zapisywany był w pamięci komputera.

Eksperymenty prowadzono metodą cykli wolnych (SLOW MODE), tzn. czasy poszczególnych cykli są na tyle długie, że pomiędzy kolejnymi przełączeniami reaktor osiąga stan pseudoustalony [21, 22].

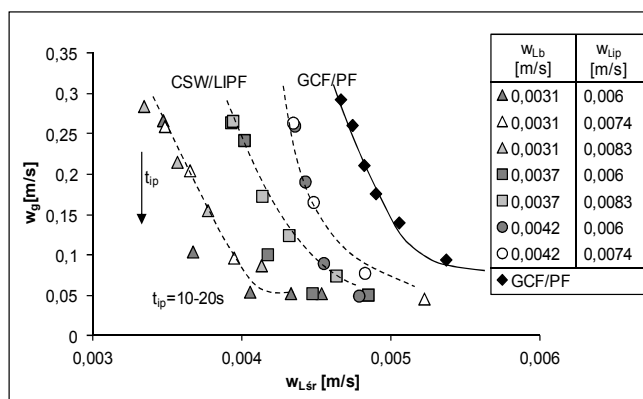
3. WYNIKI EKSPERYMENTÓW

3.1. ZMIANA REŻIMU HYDRODYNAMICZNEGO

Poprzez odpowiedni dobór prędkości cieczy zraszającej złożę w poszczególnych cyklach, operacje periodyczne można prowadzić w dwóch różnych reżimach hydrodynamicznych [23]:

- ciągłych fal uderzeniowych (ang. Continuity Shock Waves – CSW), w którym zarówno prędkości cieczy w bazie jak i w impulsie znajdują się w obszarze prędkości odpowiadającym reżimowi przepływu strząkowego,
- wymuszonego przepływu pulsacyjnego (ang. Liquid Induced Pulsing Flow, LIPF), gdy prędkość cieczy w impulsie znajduje się w obszarze prędkości odpowiadającym reżimowi przepływu pulsacyjnego (ang. Pulsing Flow, PF), w bazie – w obszarze reżimu przepływu strząkowego (ang. Gas Continuous Flow, GCF), natomiast tzw. średnia barycentryczna prędkość cieczy ($w_{L\bar{s}r}$) odpowiada również wartościom charakterystycznym dla reżimu przepływu strząkowego.

Dla prawidłowego prowadzenia procesu niezbędna jest znajomość reżimu hydrodynamicznego, w którym pracuje reaktor. Konieczne było zatem wyznaczenie obszaru występowania reżimu LIPF SLOW, tj. zakresu zmian prędkości fazy gazowej i ciekłej ograniczonej z jednej strony linią zmiany reżimów GCF/PF a z drugiej strony – CSW/LIPF SLOW (rys.3).

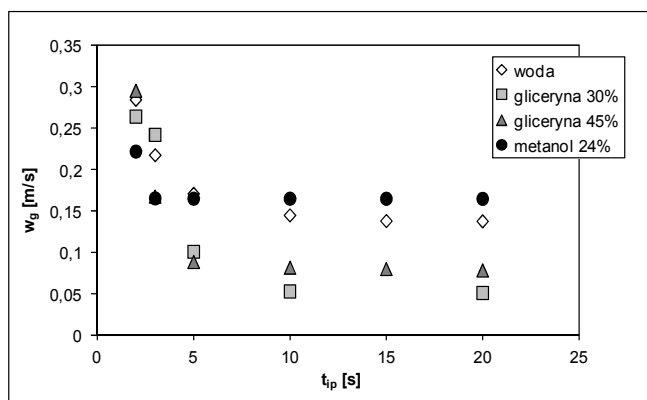


Rys. 3. Linie zmiany reżimów GCF/PF i CSW/LIPF SLOW ($t_b=20s$, $t_{ip}=20-1s$). Układ: azot - roztwór gliceryny 30%

Fig. 3. Transition lines GCF/PF and CSW/LIPF SLOW ($t_b=20s$, $t_{ip}=20-1s$). System: nitrogen – glycerol solution 30%

Analizując otrzymane mapy przepływu stwierdzono, że – niezależnie od właściwości fizykochemicznych fazy ciekłej – dla periodycznie zmiennego zasilania złoża fazą ciekłą, realizowanego metodą SLOW, reżim przepływu pulsacyjnego uzyskiwany jest przy mniejszych średnich wartościach prędkości cieczy niż przy ustalonej pracy

kolumny, co zgodne jest z wnioskami przedstawionymi w pracach [12, 13, 16-18, 20]. Poprzez odpowiedni dobór prędkości cieczy w bazie i w impulsie oraz czasów ich trwania, można znacznie poszerzyć zakres parametrów ruchowych reaktora korzystnych dla intensyfikacji jego pracy. Nie należy jednak zapominać, że średnia wartość prędkości cieczy zależy zarówno od prędkości cieczy w bazie i w impulsie, jak i czasów ich trwania, a zatem każda zmiana jednego z tych parametrów zmienia wartość $w_{L\bar{s}r}$. Stwierdzono ponadto, że dla czasu trwania impulsu cieczy $t_{ip} \geq 10s$, a w przypadku roztworu gliceryny o stężeniu 45%, już dla $t_{ip} \geq 5s$, niezależnie od czasu trwania bazy, prędkość gazu niezbędna dla wyindukowania w złożu naturalnych pulsacji przestaje zależeć od czasu trwania impulsu cieczy, co na rys. 3 zaznaczono zaciemnionym obszarem. Wartość prędkości fazy gazowej jest wówczas bliska prędkości gazu na linii zmiany reżimu GCF/PF dla prędkości zraszania równych prędkości cieczy w impulsie (w_{Lip}), co zgodne jest z wynikami przedstawionymi w pracach [13, 17, 18], a co przedstawiono na rysunku 4.

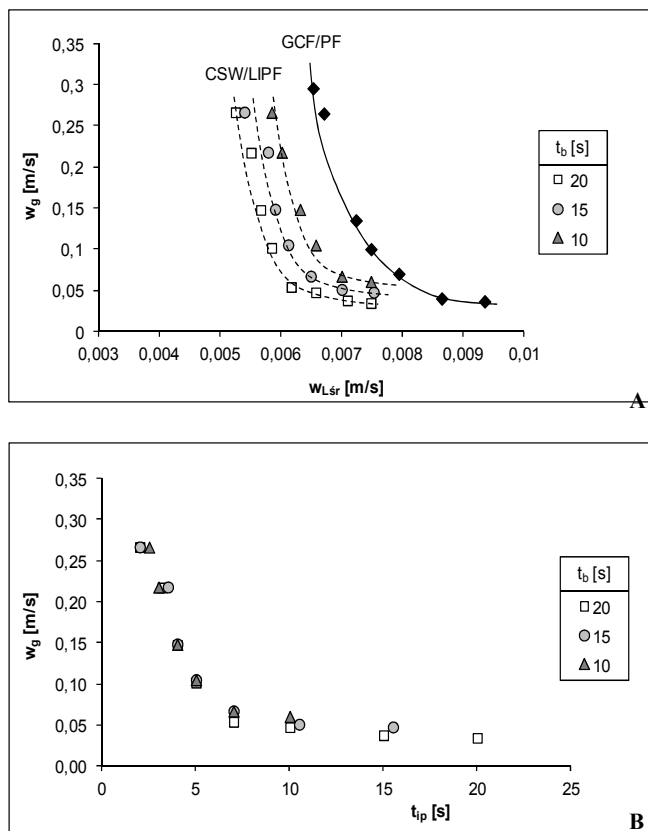


Rys. 4. Wpływ czasu trwania impulsu cieczy na prędkość gazu niezbędną dla uzyskania zmiany reżimu CSW/LIPF SLOW

Fig. 4. Effect of impulse time duration on the necessary gas velocity for the regime change CSW/LIPF SLOW

Czas trwania bazy (t_b) nie ma wpływu na wartość prędkości gazu niezbędną dla zainicjowania w złożu przepływu pulsacyjnego, co wynika z porównania rysunków 5.A i 5.B, chociaż jego zmiana zmienia oczywiście wartość $w_{L\bar{s}r}$.

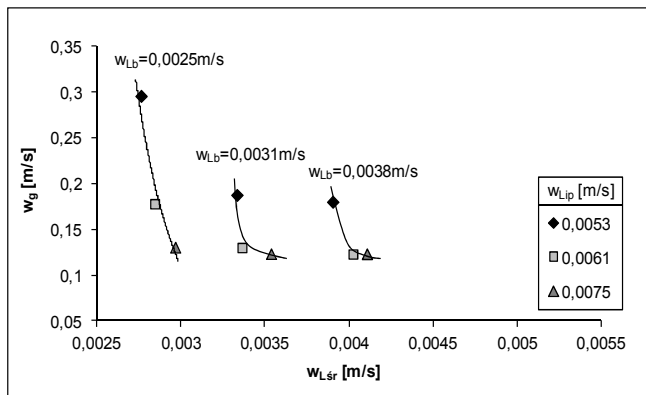
O wiele trudniej jest określić wpływ prędkości cieczy w impulsie i w bazie na położenie granicy zmiany reżimu CSW/LIPF SLOW. Wpływ tych parametrów widoczny jest jedynie dla małych wartości tzw. współczynnika podziału (ang. SPLIT, $S=t_{ip}/(t_b+t_{ip})$) oraz dla najniższych ze stosowanych w eksperymentach wartości prędkości cieczy w bazie i impulsie. Jak widać z przedstawionego na rysunku 6 porównania, dla małych wartości w_{Lb} i w_{Lip} zmiana każdego z tych parametrów powoduje znaczącą zmianę wartości prędkości gazu, niezbędną dla wyindukowania w złożu naturalnych pulsów.



Rys. 5. Wpływ czasu trwania bazy i średniej prędkości fazy ciekłej (A) oraz czasu trwania impulsu cieczy (B) na prędkość gazu niezbędną do zmiany reżimu CSW/LIPF SLOW, dla $w_{L,b}=0,0048$ m/s i $w_{L,ip}=0,01$ m/s; układ: azot – woda

Fig. 5. Effect of base time duration and average liquid velocity (A) and impulse time duration (B) on the necessary gas velocity for the CSW/LIPF SLOW regime change; $w_{L,b}=0,0048$ m/s i $w_{L,ip}=0,01$ m/s; system: nitrogen – water

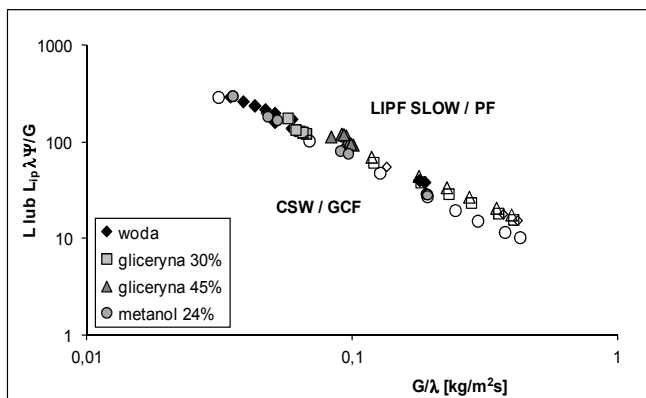
Bardzo trudno jest opracować mapę przepływu dla badanych układów pomiarowych, i to nie tylko ze względu na różniące je właściwości fizykochemiczne, ale również ze względu na liczbę parametrów ruchowych, które muszą być uwzględnione. Opracowując mapę przepływu wzięto pod uwagę przede wszystkim wpływ czasu trwania impulsu cieczy na granicę zmiany reżimu CSW/LIPF SLOW, wyrażoną poprzez współczynnik podziału (S). W oparciu o wartość tego parametru opracowano dwie uniwersalne mapy przepływu. Dla długich czasów trwania impulsu cieczy, a więc dla wartości współczynnika podziału $S \geq 0,3$, jak już wspomniano powyżej, prędkość cieczy w impulsie powinna być równa prędkości cieczy na granicy GCF/PF dla $G=\text{idem}$.



Rys. 6. Wpływ prędkości cieczy w bazie i impulsie na prędkość gazu niezbędną do zmiany reżimu CSW/LIPF SLOW, dla $t_b=20s$ i $t_{ip}=2s$; układ azot – gliceryna 45%

Fig. 6. Effect of liquid velocity in the base and in impulse on the necessary gas velocity for the CSW/LIPF SLOW regime change; $t_b=20s$ i $t_{ip}=2s$; system: nitrogen – glycerol solution 45%

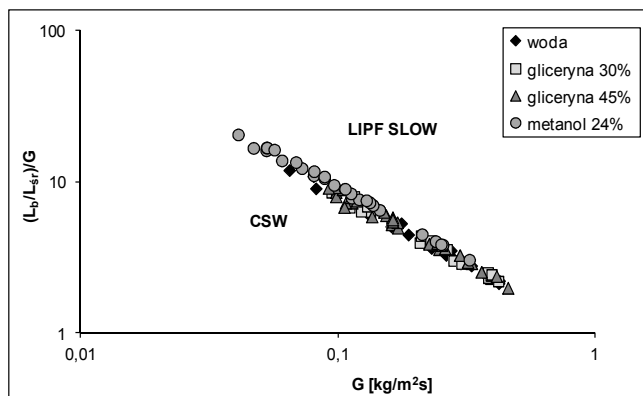
Mapa przedstawiona na rysunku 7 potwierdza tę prawidłowość dla wszystkich badanych układów pomiarowych, co zgadza się z sugestiami zawartymi w pracach [10, 16].



Rys. 7. Mapa przepływu dla długich czasów trwania impulsu cieczy ($S \geq 0,3$). Punkty puste – granica zmiany reżimu GCF/PF, punkty pełne – granica zmiany reżimu CSW/LIPF SLOW

Fig. 7. Flow regime map for long impulse time duration ($S \geq 0.3$). Transition lines GCF/PF – open points; transition lines CSW/LIPF SLOW – solid points

Dla krótkich czasów trwania impulsu cieczy ($S < 0,3$), opracowano mapę przepływu w zmodyfikowanym układzie współrzędnych $(L_b/L_{sr})/G = f(G)$, przedstawioną na rysunku 8. Mapa ta, dla założonych wartości t_b i t_{ip} ($S < 0,3$) oraz G i L_b (z obszaru przepływu GCF) umożliwia obliczenie wartości L_{ip} , przy której w impulsie cieczy wyidukowane zostaną naturalne pulsy.

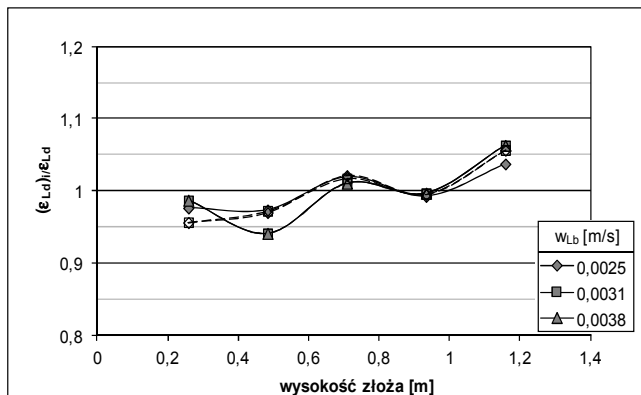
Rys. 8. Mapa przepływu dla $S < 0,3$. Reżim LIPF SLOWFig. 8. Flow regime map for $S < 0,3$. LIPF SLOW mode regime

3.2. ZAWIESZENIE CIECZOWE

3.2.1. ROZKŁAD ZAWIESZENIA CIECZOWEGO WZDŁUŻ WYPEŁNIENIA

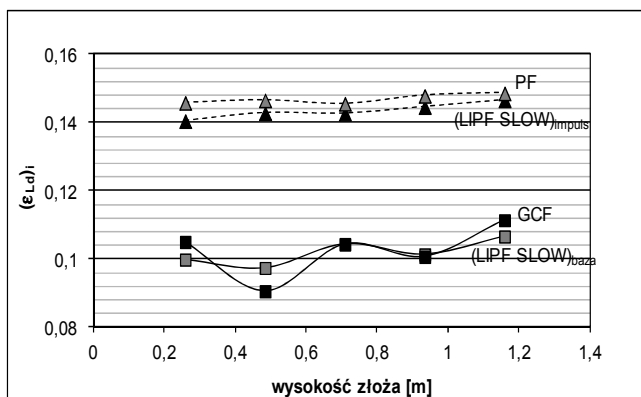
Prowadząc proces przy cyklicznie zmienianym zasilaniu złoża cieczą, niezależnie od czasu trwania poszczególnych cykli, zaobserwować można tworzenie się tzw. fal uderzeniowych, którym odpowiada periodycznie zmienna wartość zawieszenia cieczonego w danym przekroju kolumny. Jak pokazano w literaturze [19, 22, 24], w reżimie CSW obserwuje się zanikanie fali w dolnej części wypełnienia. Jeśli natomiast reaktor pracuje w reżimie LIPF SLOW, wówczas fale uderzeniowe nie zanikają, ale zauważyć można wyraźną ewolucję sygnału. Podczas wędrówki fali wzdłuż złoża obserwuje się bowiem zanikanie i tworzenie nowych naturalnych pulsów w czasie trwania impulsu cieczy. Jak pokazały wyniki doświadczeń (rys. 9), ewolucja ta jednak nie wpływa znacząco na wartość zawieszenia cieczonego w poszczególnych przekrojach wypełnienia $(\epsilon_{Ld})_i$, wartości te nie różnią się bowiem więcej niż $\pm 5\%$ od średniej wartości ϵ_{Ld} , liczonej jako średnia arytmetyczna wartości zawieszenia cieczonego wyznaczonych w pięciu przekrojach kolumny. Można zatem uznać, że ciecz jest równomiernie rozprowadzona wzdłuż wypełnienia, co zgodne jest z sugestiami zawartymi w pracach [14, 20]. Wobec tego, do dalszej analizy oraz opracowania równań korelacyjnych stosowano uśrednioną zarówno w czasie jak i wzdłuż złoża wartość tego parametru.

Interesujące wnioski otrzymano w wyniku porównania lokalnych wartości zawieszenia cieczonego otrzymanych w reżimie LIPF SLOW w bazie i impulsie z wartościami ϵ_{Ld} odpowiednio w reżimie GCF i PF dla $(w_L)_{GCF} = (w_L)_{LIPF}$ oraz $(w_L)_{PF} = (w_L)_{LIPF}$, co przedstawiono na rysunku 10, a co sygnalizowano już w pracy [16].



Rys. 9. Rozkład wartości $(\epsilon_{Ld})/\epsilon_{Ld}$ dla reżimu LIPF SLOW; układ azot – gliceryna 45%, $w_{Lip}=0,0043\text{m/s}$, $t_b=20\text{s}$, $t_{ip}=15\text{s}$, $w_g=0,14\text{m/s}$ – punkty pełne, $w_g=0,26\text{m/s}$ – punkty puste

Fig. 9. Distribution of the values $(\epsilon_{Ld})/\epsilon_{Ld}$ along the bed for LIPF SLOW regime; system: nitrogen-glycerol solution 45 %, $w_{Lip}=0,0043\text{m/s}$, $t_b=20\text{s}$, $t_{ip}=15\text{s}$, $w_g=0,14\text{m/s}$ – open points, $w_g=0,26\text{m/s}$ – solid points



Rys. 10. Porównanie rozkładów zawieszenia cieczonego wzdłuż złoża w bazie (linia ciągła) i impulsie (linia przerywana) otrzymanych w reżimie LIPF SLOW, odpowiednio z właściwymi wartościami dla reżimów GCF i PF. Układ: azot – woda; $w_{Lb}=0,0037\text{m/s}$, $w_{Lip}=0,0082\text{m/s}$, $w_g=0,14\text{m/s}$, $t_b=20\text{s}$, $t_{ip}=20\text{s}$

Fig. 10. Liquid holdup distribution along the bed in the base (solid line) and impulse (dotted line) obtained in LIPF SLOW regime in comparison with those obtained in GCF and PF regime, respectively.

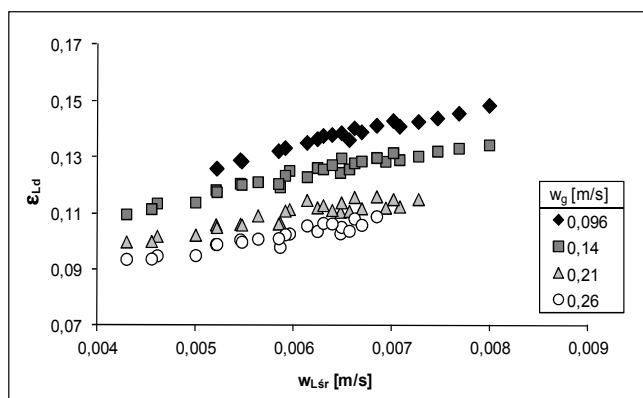
System: nitrogen – water; $w_{Lb}=0.0037\text{m/s}$, $w_{Lip}=0.0082\text{m/s}$, $w_g=0.14\text{m/s}$, $t_b=20\text{s}$, $t_{ip}=20\text{s}$

Porównanie to wskazuje, że okresowe zraszanie złoży większą ilością cieczy powoduje lepsze rozproszczenie 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 $(w_L)_{GCF}=(w_L)_{LIPF}$. Można zatem oczekiwać mniejszego prawdopodobieństwa tworze-

nia się tzw. „gorących miejsc” na powierzchni wypełnienia, co jest szczególnie niebezpieczne w aparacie pracującym w reżimie GCF, a zatem i dłuższego „życia” katalizatora.

3.2.2. UŚREDNIONE ZAWIESZENIE CIECZOWE

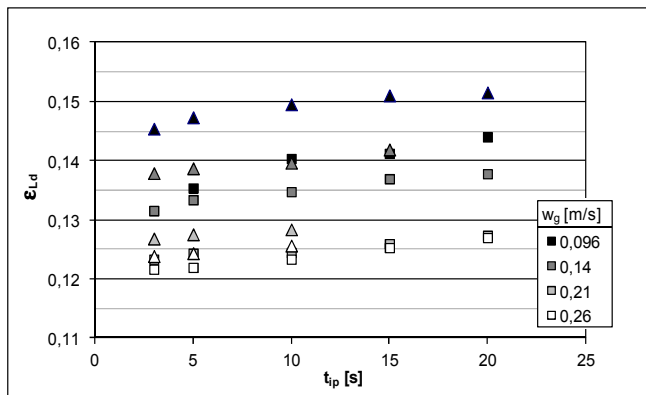
Uśrednione w czasie i wzdłuż złoża wartości zawieszenia cieczowego w reaktorze pracującym przy okresowo zmiennym zasilaniu złoża cieczą, podobnie jak i dla przepływu ustalonego, rosną ze wzrostem średniej prędkości fazy ciekłej, a maleją ze wzrostem prędkości fazy gazowej, co przedstawiono na rysunku 11. Ponieważ o wartości średniej prędkości fazy ciekłej, jak już wspomniano, decydują cztery parametry (w_{Lb} , w_{Lip} , t_b , t_{ip}), zatem zmiana każdego z nich powinna znaleźć odzwierciedlenie w zmianie ilości cieczy zawieszonej na wypełnieniu.



Rys. 11. Wpływ średniej prędkości fazy ciekłej oraz gazowej na wartość dynamicznego zawieszenia cieczowego w reżimie LIPF SLOW dla układu azot – woda

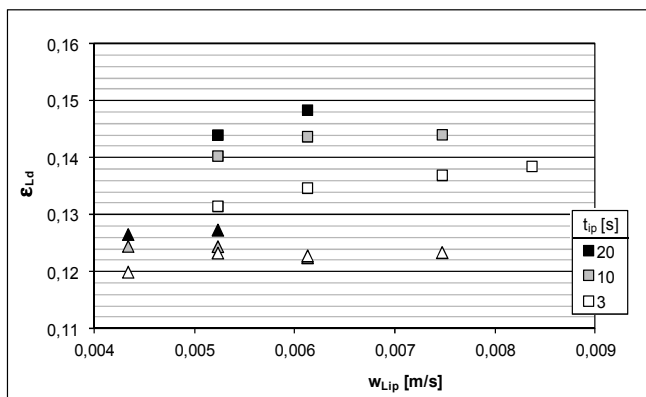
Fig. 11. Effect of average velocity of liquid phase and gas phase on the dynamic liquid holdup value in the LIPF SLOW regime; system: nitrogen-water

Hipotezę tę potwierdziły otrzymane wyniki eksperymentalne, tzn. zawieszenie cieczowe rośnie zarówno ze wzrostem czasu trwania impulsu cieczy, jak również ze wzrostem prędkości cieczy w bazie i impulsie (rys. 12 i 13).



Rys. 12. Wpływ czasu trwania impulsu cieczy oraz prędkości cieczy w bazie na wartość dynamicznego zawieszenia cieczowego dla reżimu LIPF SLOW; układ azot – gliceryna 45%, $w_{Lb}=0,0025$ m/s – kwadraty, $w_{Lb}=0,0031$ m/s – trójkąty

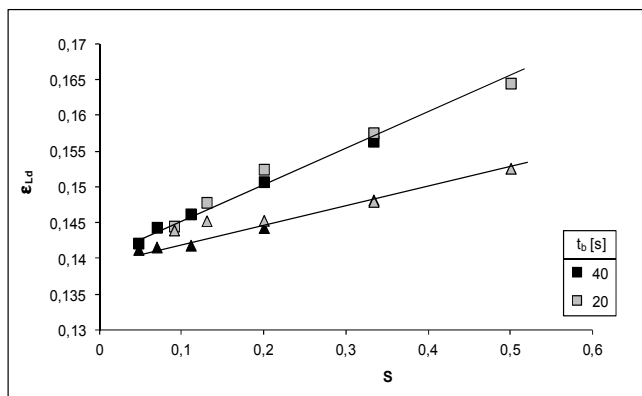
Fig. 12. Effect of impulse time duration and liquid velocity in the base on the dynamic liquid holdup value in the LIPF SLOW regime; system: nitrogen – glycerol solution 45%, $w_{Lb}=0,0025$ m/s – squares, $w_{Lb}=0,0031$ m/s – triangles



Rys. 13. Wpływ prędkości cieczy w impulsie oraz czas jego trwania na wartość dynamicznego zawieszenia cieczowego. Układ: azot – roztwór gliceryny 45%. Reżim LIPF SLOW; $w_g=0,096$ m/s – kwadraty, $w_g=0,21$ m/s – trójkąty

Fig. 13. Effect of liquid velocity in the impulse and its time duration on the dynamic liquid holdup value. System: nitrogen-glycerol solution 45%. LIPF SLOW regime; $w_g=0,096$ m/s – squares, $w_g=0,21$ m/s – triangles

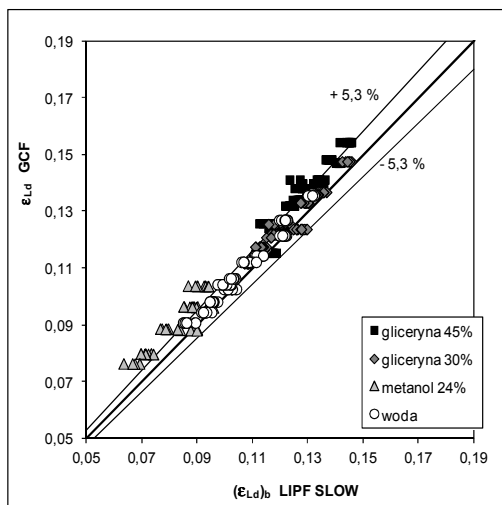
Sprawdzono również wpływ czasu trwania bazy na wartość zawieszenia cieczowego otrzymanego w reżimie LIPF SLOW. Jak stwierdzono, ϵ_{Ld} zmienia się ze zmianą t_b , ale pozostaje stałe dla takich samych wartości współczynnika podziału S (rys. 14), przy ekwiwalentnych wartościach natężeń przepływu obu faz.



Rys. 14. Wpływ zmiany współczynnika podziału (S) na wartości ϵ_{Ld} . Reżim LIPF SLOW. Układ: azot - woda, $w_g=0,096$ m/s, $w_{Lb}=0,0065$ m/s, $w_{Lip}=0,011$ m/s – kwadraty, $w_{Lip}=0,017$ m/s – trójkąty

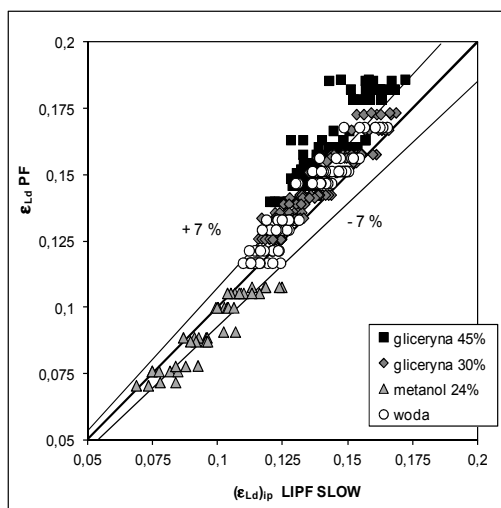
Fig. 14. Effect of SPLIT value (S) on the ϵ_{Ld} value. LIPF SLOW regime. System: nitrogen – water, $w_g=0,096$ m/s, $w_{Lb}=0,0065$ m/s, $w_{Lip}=0,011$ m/s – squares, $w_{Lip}=0,017$ m/s – triangles

Wymuszony przepływ pulsacyjny, prowadzony metodą cykli wolnozmiennych, charakteryzuje się na tyle wolnymi zmianami natężenia przepływu fazy ciekłej, że w danej chwili cała kolumna pracuje albo w reżimie przepływu strumikowego albo naturalnego pulsacyjnego, a granice pomiędzy tymi dwoma reżimami przepływu są bardzo wyraźne. Porównano zatem wartości zawieszenia cieczowego w bazie z zawieszeniem cieczowym w reżimie GCF oraz w impulsie z zawieszeniem cieczowym w reżimie PF, co przedstawiono odpowiednio na rysunkach 15 i 16. Jak można zauważyć, dla testowanych układów pomiarowych, wartości ϵ_{Ld} w bazie są porównywalne z wartościami zawieszenia cieczowego w reżimie GCF dla $(w_{Lb})_{LIPF} = (w_L)_{GCF}$, natomiast w impulsie, za wyjątkiem roztworu metanolu 24%, mniejsze niż w naturalnym przepływie pulsacyjnym. Największe różnice pomiędzy wartościami $(\epsilon_{Ld})_{PF}$ i $(\epsilon_{Ld})_{ip}$, obserwuje się dla krótkich czasów trwania impulsu cieczy i najmniejszej prędkości cieczy w bazie (co zaznaczono zaciemnionym obszarem na rysunku 16). Dla takich parametrów ruchowych reaktora obserwuje się bowiem ucieczkę cieczy z impulsu, co wpływa w widoczny sposób na wartość zawieszenia cieczowego w impulsie [13]. Odmienne wyniki otrzymane dla roztworu metanolu 24% związane są z faktem tworzenia przez ten układ w reżimach PF i LIPF SLOW intensywnej, lekkiej piany, a dla tego typu układów, jak wykazano w pracach [25, 26], inna jest struktura tworzących się pulsów oraz wartość zawieszenia cieczowego.



Rys. 15. Porównanie wartości dynamicznego zawieszenia cieczowego w bazie dla reżimu LIPF SLOW z wartościami ϵ_{Ld} otrzymanym w reżimie GCF dla $(w_{Lb})_{LIPF} = (w_L)_{GCF}$

Fig. 15. Comparison of dynamic liquid holdup in the base for LIPF SLOW regime and ϵ_{Ld} values obtained in the GCF regime for $(w_{Lb})_{LIPF} = (w_L)_{GCF}$



Rys. 16. Porównanie wartości dynamicznego zawieszenia cieczowego w impulsie dla reżimu LIPF SLOW z wartością tego parametru w reżimie PF dla $(w_{Lip})_{LIPF} = (w_L)_{PF}$

Fig. 16. Comparison of dynamic liquid holdup in the impulse for LIPF SLOW regime and ϵ_{Ld} values obtained in the PF regime for $(w_{Lip})_{LIPF} = (w_L)_{PF}$

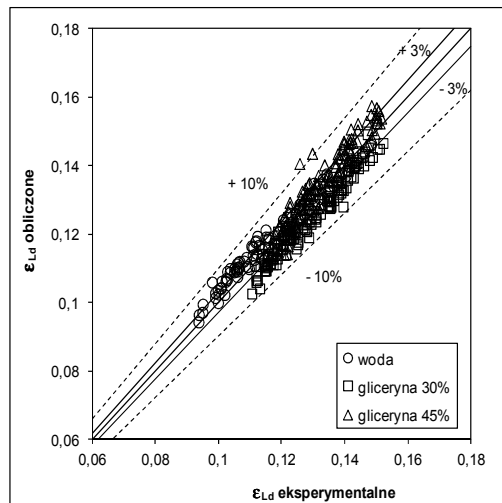
Mniejsza wartość ϵ_{Ld} w impulsie cieczy otrzymana w reżimie LIPF w porównaniu do reżimu PF może wydawać się niekorzystna, jednak z drugiej strony stosowanie mniejszych średnich prędkości zraszania w reżimie LIPF SLOW powoduje wydłużenie czasu przebywania reagentów znajdujących się w fazie ciekłej, a zatem, dla pewnych procesów (wymagających dłuższego czasu przebywania) oczekiwać można większego stopnia przereagowania w porównaniu do uzyskiwanego w naturalnym przepływie pulsacyjnym.

Wpływ właściwości fizykochemicznych badanych układów na wartość zawieszenia cieczowego dla reżimu LIPF SLOW jest taki sam, jak w reżimie PF i GCF. Stwierdzono bowiem, że wzrost lepkości cieczy zraszającej złoże powoduje wzrost ilości cieczy zawieszanej na wypełnieniu, natomiast obniżenie napięcia powierzchniowego obniża wartość tego parametru, co przedstawiono w pracy [13].

W literaturze znaleźć można korelacje opisujące eksperymentalne wartości zawieszenia cieczowego otrzymane w reaktorze pracującym przy periodycznie zmienianym zasilaniu złoża cieczą realizowanym metodą ON-OFF i cykli szybkodziennych [24, 27] w postaci równania opracowanego przez Larachiego i wsp. [28]. Należy jednak podkreślić, że wspomniani autorzy wykonali badania wyłącznie dla układu powietrze – woda, zatem zastosowanie równania opracowanego przez Larachiego i wsp. [28] dla skorelowania danych pomiarowych było mało uzasadnione. W pracach [14-16, 20], dla metody BAZA-IMPULS i cykli wolnozmiennych zaproponowano natomiast równanie korelacyjne w postaci zależności opracowanej dla reżimu GCF przez Specchię i Baldiego [29]. Jak pokazano w pracy [16] zależność postaci:

$$S_{Ld} = 3,304 \cdot (\text{Re}_{Lsr})^{0,5} \cdot (\text{Ga}'_{Lsr})^{-0,396} \cdot \left(\frac{ad_p}{\epsilon} \right)^{0,65} \quad (1)$$

z najlepszą dokładnością opisuje zmierzone wartości ϵ_{Ld} ($e_y=3\%$ i $\sigma_{st}=2\%$), co przedstawiono na rysunku 17. W równaniu tym wpływ fazy gazowej na wartość zawieszenia cieczowego ujęty został poprzez zmodyfikowaną liczbę Galileusza. Równanie to nie opisuje jednak z wystarczającą dokładnością wartości ϵ_{Ld} otrzymanych dla układu azot – metanol 24%, dla którego otrzymano znacznie mniejsze zawieszenie cieczowe niż dla pozostałych układów pomiarowych, co związane jest z pienieniem się tego układu.

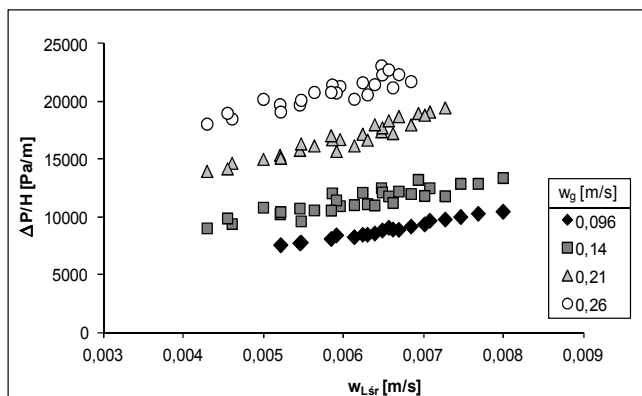


Rys. 17. Porównanie zmierzonych i obliczonych z równania (1) wartości zawieszenia cieczowego
 Fig. 17. Comparison of liquid holdup values calculated from Eq. (1) with those obtained experimentally

3.3. SPADEK CIŚNIENIA GAZU W ZŁOŻU

Wartość spadku ciśnienia gazu na wypełnieniu, która jest nierozdzielnie związana z ilością cieczy zawieszonej w złożu, rośnie zarówno ze wzrostem prędkości fazy gazowej jak i fazy ciekłej (rys. 18). Wpływ zmiany parametrów charakteryzujących cykliczny przepływ cieczy przez kolumnę na wartość spadku ciśnienia gazu w złożu jest podobny jak na zawieszenie cieczowe – wartość $\Delta P/H$ rośnie ze wzrostem każdego z analizowanych parametrów, natomiast pozostaje stała dla takiej samej wartości współczynnika podziału S .

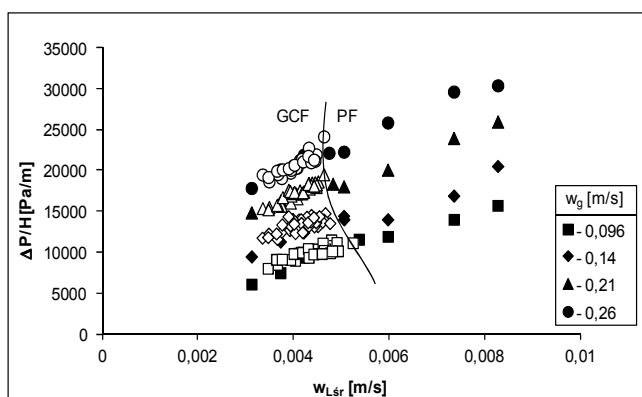
Również wpływ właściwości fizykochemicznych badanych układów na spadek ciśnienia gazu w złożu, zarówno dla przepływu ustalonego jak i cyklicznie zmiennego jest taki sam: wzrost lepkości roztworu zwiększa opory przepływu gazu przez wypełnienie, natomiast obniżenie napięcia powierzchniowego skutkuje mniejszym spadkiem ciśnienia gazu w złożu [13].



Rys. 18. Wpływ średniej prędkości fazy ciekłej i gazowej na wartość spadku ciśnienia gazu w złożu w reżimie LIPF SLOW. Układ azot – woda

Fig. 18. Effect of average velocity of liquid phase and gas phase on the pressure drop value in the LIPF SLOW regime. System: nitrogen-water

Porównując wyznaczone eksperymentalnie wartości $\Delta P/H$ dla reżimów LIPF SLOW, GCF i PF stwierdzono, że niezależnie od czasów trwania poszczególnych cykli, spadek ciśnienia gazu w złożu dla reżimu LIPF SLOW jest tylko nieco większy od wartości tego parametru hydrodynamicznego wyznaczonego w reżimie GCF dla $(w_L)_{GCF} = (w_{Lsr})_{LIPF}$ (rys. 19).



Rys. 19. Porównanie spadków ciśnienia gazu w złożu otrzymanych w reżimach GCF i PF (punkty pełne) oraz LIPF SLOW (punkty puste) dla roztworu gliceryny 30%

Fig. 19. Comparison of the pressure drop in the bed obtained in the GCF and PF regimes (solid points) and in the LIPF SLOW regime (open points) for glycerol solution 30%

Jak można znaleźć w literaturze [13, 14, 16, 20] wartości spadków ciśnienia gazu w złożu z bardzo dobrą dokładnością opisuje równanie w postaci opracowanej przez

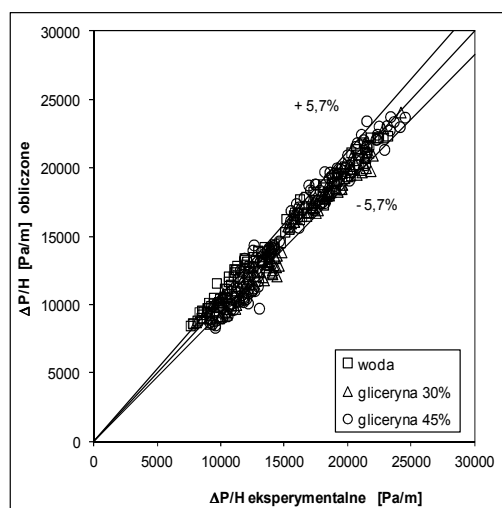
Sai i Varmę [30] dla reżimu PF, w którym wyestymowano stałą i wykładniki równania, ostatecznie otrzymując zależność:

$$F = 12231 \cdot \left(\frac{Re_g}{Re_{Lsr}} \right)^{0,7} \cdot \left(\frac{\sigma_w}{\sigma_L} \right)^{0,05} \quad (2)$$

gdzie

$$F = \left(\frac{\Delta P}{H} \right) \cdot \left(\frac{2d_p}{\rho_L w_{Lsr}^2} \right) \cdot Re_{Lsr}^{0,77} \quad (3)$$

Równanie to, ze średnim błędem względnym $e_y=5,69\%$ ($\sigma_{st}=4,27\%$), przybliża wszystkie eksperymentalne dane za wyjątkiem otrzymanych dla układu azot – metanol 24% (rys. 20).



Rys. 20. Porównanie wartości $\Delta P/H$ wyznaczonych eksperymentalnie oraz obliczonych z równania 3 dla reżimu LIPF SLOW

Fig. 20. Comparison of $\Delta P/H$ values calculated from Eq. (3) with those obtained experimentally for LIPF SLOW regime

WNIOSKI

- Potwierdzono możliwość poprawy efektywności procesów prowadzonych w reaktorach trójfazowych poprzez zmianę reżimu z GCF na LIPF SLOW (lepsze roz-

przewodzenie cieczy wzdłuż aparatu, lepsze zwilżenie złoża w czasie trwania impulsu cieczy, porównywalne w obu reżimach spadki ciśnienia gazu w złożu).

- Opracowano uniwersalne mapy przepływu, które pozwalają określić parametry ruchowe reaktora, przy których występować będzie reżim LIPF SLOW.
- Opracowano równania korelacyjne umożliwiające oszacowanie wartości podstawowych parametrów hydrodynamicznych.
- Proponowana strategia pracy reaktora wydaje się bezpieczną metodą jego eksploatacji bowiem, jak wykazały profile zmian wartości zawieszenia cieczowego wzdłuż złoża, w reżimie LIPF oczekiwać można bardziej równomiernego rozprzodzenia cieczy po powierzchni wypełnienia, co może prowadzić do wyeliminowania niebezpieczeństwa powstawania „gorących miejsc” na powierzchni kontaktu.
- Można oczekiwać, że w aparacie pracującym w reżimie LIPF SLOW prowadzonym metodą BAZA-IMPULS, małe natężenia przepływu cieczy w bazie (czego rezultatem jest cienki film cieczy na powierzchni katalizatora) i pulsacje w czasie impulsu cieczy (które powodują odświeżenie filmu cieczy na powierzchni wypełnienia) poprawią wymianę masy oraz transport ciepła.

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, $kg \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}$
$\tilde{g}$	przyspieszenie grawitacyjne, ms^{-2} acceleration of gravity, ms^{-2}
$Ga' = \frac{d_p^3 \rho (\tilde{g} + \Delta P_{Lg})}{\mu^2}$	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
$S_{L,d}$	dynamiczne nasycenie złoża cieczą

	liquid saturation
t	czas, s time, s
w_α	prędkość fazy α liczona na przekrój pustego aparatu, $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ superficial velocity, $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$
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, $\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$
$\sigma_{st} = \sqrt{\frac{1}{N-1} \sum_{i=1}^N \left(\left \frac{Y_{\text{eks},i} - Y_{\text{obl},i}}{Y_{\text{eks},i}} \right - e_Y \right)^2} \cdot 100\%$	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 SUPERSRIPTS

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

PIŚMIENICTWO CYTOWANE - REFERENCES

- [1] NIGAM K.D.P., LARACHI F., *Process intensification in trickle-bed reactors*, Chem. Eng. Sci., 2005, 60, 5880.
- [2] HAURE P.M., HUDGINS R.R., SILVESTON P.L., *Periodic operation of a trickle-bed reactor*, AIChE J., 1989, 35, 1437.
- [3] CASTELLARI A.T., HAURE P.M., *Experimental study of the periodic operation of a trickle-bed reactor*, AIChE J., 1995, 41, 1593.
- [4] GABARAIN L., CASTELLARI A.T., CECINI J., TOBOLSKI A. HAURE P., *Analysis of rate enhancement in a periodically operated trickle-bed reactor*, AIChE J., 1997, 43, 166.
- [5] TURCO F., HUDGINS R.R., SILVESTON P.L., SICARDI S., MANNA L., BANCHERO M., *Investigation of periodic operation of trickle-bed reactor*, Chem. Eng. Sci., 2001, 56, 1429.
- [6] KHADILKAR M.R., AL-DAHMAN M.H., DUDUKOWIC M.P., *Parametric study of unsteady-state modulation in trickle-bed reactors*, Chem. Eng. Sci., 1999, 54, 2585.
- [7] URSEANU M.I., BOELHOUWER J.G., BOSMAN H.J.M., SCHROIJEN J.C., *Induced pulse operation of high-pressure trickle bed reactors with organic liquids: hydrodynamics and reaction study*, Chem. Eng. and Process., 2004, 43, 1411.
- [8] TUKAČ V., ŠIMIČKOVÁ M., CHYBA V., LEDERER J., KOLENA J., HANIKA J., JIŘIČNÝ V., STANĚK V., STAVÁREK P., *The behaviour of pilot trickle-bed reactor under periodic operation*, Chem. Eng. Sci., 2007, 62, 4891.
- [9] AYDIN B., FRIES D., LANGE R., LARACHI F., *Slow-mode induced pulsing in trickle-bed reactors at elevated temperature*, AIChE J., 2006, 52, 3891.
- [10] AYDIN B., FRIES D., LANGE R., LARACHI F., *Slow-mode induced pulsing in trickle beds at elevated temperature for (non-) Newtonian liquids*, Chem. Eng. Sci., 2007, 62, 5554.
- [11] AYDIN B., LARACHI F., *Structure of trickle-to-pulse flow regime transition and pulse dynamics at elevated temperature in slow-mode cyclic operation*, Chem. Eng. Sci., 2008, 63, 1510.
- [12] BARTELMUS G., GANCARCZYK A., JAROSŁAWSKA E., *The influence of changes in physicochemical properties of liquid on the hydrodynamics of trickle-bed reactor working in the forced pulsing flow*, materiały konferencyjne 7th World Congress of Chemical Engineering, Glasgow, 2005.
- [13] BARTELMUS G., BURGHARDT A., GANCARCZYK A., JAROSŁAWSKA E., *Hydrodynamika reaktora trójfazowego pracującego w wymuszonym cieczą przepływie pulsacyjnym*, Inż. Chem. i Proc., 2006, 27, 107.
- [14] BARTELMUS G., GANCARCZYK A., KRÓTKI T., MOKROSZ T., *Solid – liquid mass transfer in a fixed – bed reactor operating in induced pulsing flow regime*, materiały konferencyjne 6th European Congress of Chemical Engineering, Kopenhaga, 2007, T.2, 297.
- [15] 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.
- [16] BARTELMUS G., GANCARCZYK A., KRÓTKI T., *Intensyfikacja procesów prowadzonych w reaktorach trójfazowych ze stałym złożem poprzez zastosowanie operacji periodycznych*, Inż. i Ap. Chem., 2010, 49, 15.
- [17] BOELHOUWER J.G., PIEPERS A.A., DRINKENBURG A.A.H., *Enlargement of the pulsing flow regime by periodic operation of trickle-bed reactor*, Chem. Eng. Sci., 1999, 54, 4661.
- [18] BOELHOUWER J.G., PIEPERS A.A., DRINKENBURG A.A.H., *The induction of pulses in trickle-bed reactors by cycling the liquid feed*, Chem. Eng. Sci., 2001, 56, 2605.
- [19] BOELHOUWER J.G., PIEPERS A.A., DRINKENBURG A.A.H., *Liquid – induced pulsing flow in trickle-bed reactors*, Chem. Eng. Sci., 2002, 57, 3387.
- [20] 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.

- [21] BANCHERO M., MANNA L., SICARDI S., FERRI A., *Experimental investigation of fast-mode liquid modulation in a trickle-bed reactor*, Chem. Eng. Sci., 2004, 59, 4149.
- [22] AYUDE M.A., MARTINEZ O.M., CASSANELLO M.C., *Modulation of liquid holdup along a trickle bed reactor with periodic operation*, Chem. Eng. Sci., 2007, 62, 6002.
- [23] 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.
- [24] 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
- [25] SZLEMP A., JANECKI D., BARTELMUS G., *Hydrodynamics of a co-current three-phase solid-bed reactor for foaming systems*, Chem. Eng. Sci., 2001, 56, 1111.
- [26] 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.
- [27] GIAKOUMAKIS D., KOSTOGLU M., KARABELAS A.J., *Induced pulsing in trickle beds – characteristics and attenuation of pulses*, Chem. Eng. Sci., 2005, 60, 5183.
- [28] LARACHI F., LAURENT A., MIDOUX N., WILD G., *Experimental study of a trickle-bed reactor operating at high pressure: two-phase pressure drop and liquid saturation*, Chem. Eng. Sci., 1991, 46, 1233.
- [29] SPECCHIA V., BALDI G., *Pressure drop and liquid hold-up for two phase cocurrent flow in packed beds*, Chem. Eng. Sci., 1977, 32, 515.
- [30] SAI P.S.T., VARMA Y.B.G., *Flow pattern of the phases and liquid saturation in gas-liquid cocurrent downflow trough packed beds*, Can. J. Chem. Eng., 1988, 66, 353.

ANNA GANCARCZYK, GRAZYNA BARTELMUS, ANDRZEJ BURGHARDT

INDUCED PULSING FLOW AS INTENSIFICATION METHOD OF PROCESSES CARRIED OUT TRICKLE-BED REACTORS

The values of hydrodynamic parameters were determined experimentally in a trickle-bed reactor. The measurements were performed for liquid induced pulsing flow (LIPF) regime at periodic liquid feed by means of the BASE – IMPULSE method and at slow changing cycles (SLOW MODE). During experiments, several parameters were changed like the gas velocity, liquid velocity in the base and impulse as well as liquid physicochemical properties (water, water solutions of glycerol and methanol). In the first step, it was necessary to determine the range of changes in operational parameters for which the LIPF regime takes place. The effect of the individual parameters describing periodic liquid flow (w_{Lip} , w_{Lb} , t_{ip} , t_b) on the gas velocity necessary for the CSW/LIPF regime change was determined. Based on experimental data, two universal flow maps were designed. The choice of the proper map depends on the SPLIT value. These maps allow to select correct parameters, at which LIPF regime occurs inside the reactor. Next, liquid holdup and gas pressure drop in the LIPF regime were determined. The values of these parameters obtained experimentally for the natural pulsing flow (PF) and gas continuous flow (GCF) regimes were the basis for comparison with the LIPF regime results. The measurements of the liquid holdup using 5 separate electrodes carried out in LIPF regime have shown almost homogeneous distribution of the liquid along the bed. The values of the liquid holdup along the bed obtained for the LIPF regime in the base and impulse were compared with those obtained in GCF and PF regimes respectively. These showed that liquid holdup in the base is similar to the values obtained in GCF regime and in impulse slightly lower than obtained in PF regime. Pressure drop for LIPF, GCF and PF regimes were compared too. Their values found for LIPF regime were only a slightly higher than those for GCF regime. The equations correlating the measured values of dynamic liquid holdup and gas pressure drop were derived. These equations are correct for liquids of different physicochemical properties.

MARZENA IWANISZYN¹, MIECZYSLAW JAROSZYŃSKI¹, JOANNA OCHOŃSKA², JOANNA ŁOJEWSKA², ANDRZEJ KOŁODZIEJ^{1,3}

HEAT AND MASS TRANSFER ANALOGY FOR THE LAMINAR FLOW: DISCUSSION OF THE PROBLEM

1 - Institut of Chemical Engineering PAN, ul. Bałtycka 5, 44-100 Gliwice

2 - Jagiellonian University, Faculty of Chemistry, ul. Ingardena 3, 33-060 Kraków

3 - Opole University of Technology, Faculty of Civil Engineering, ul. Katowicka 48, 45-061 Opole

The study deals with the heat and mass transfer analogy developed for both laminar and turbulent flows. The Chilton-Colburn and L  v  que analogies are discussed. The Fourier-Kirchhoff equations covering the heat and mass transport as well as their theoretical solutions are also described. The ratio of Schmidt-to-Prandtl number for gases and liquids, obtained using the film and the penetration models, are discussed.

Praca po  wi  cona jest tematyce analogii transportu ciep  a i masy dla przepływu laminarnego i turbulentnego. Om  wiono analogie Chiltona-Colburna oraz L  v  que'a. Opisano tak  e równania Fouriera-Kirchhoffa dla transportu ciep  a i masy oraz ich teoretyczne rozw  zania. Przedstawiono stosunek liczby Schmidta do Prandtla dla gaz  w i cieczy uzyskany przy zastosowaniu modeli filmu i penetracji.

1. CHILTON-COLBURN AND L  V  QUE ANALOGIES

Since the basic mechanisms of heat, mass and momentum transport are essentially the same, it is sometimes possible to directly relate the heat and mass transfer coefficients, as well as friction factors, by means of analogies. The heat-mass transfer analogy is used to estimate mass transport from the experimentally derived heat transfer results (or vice versa). The Chilton-Colburn analogy is the most popular one commonly used in the literature. Strictly, the Chilton-Colburn analogy is valid only for the fully developed turbulent flow, however, it is also applied for packed columns, laminar flow, flow perpendicular to the pipe, flow through the dumped bed, flow around various elements, etc. In fact, the use of the Chilton-Colburn analogy for the cases is not theoretically supported and might not be very accurate.

The general forms of the experimentally derived equations governing the heat and mass transfer coefficient for forced turbulent flow are:

$$Nu = C Re^A Pr^B \quad (1)$$

$$Sh = C Re^A Sc^B \quad (2)$$

and the Stanton numbers for heat and mass transport are:

$$St^H = \frac{Nu}{Re Pr} = C Re^{A-1} Pr^{B-1} \quad (3)$$

$$St^M = \frac{Sh}{Re Sc} = C Re^{A-1} Sc^{B-1} \quad (4)$$

Comparison of the two above equations and assumption of $B=1/3$ leads to the Chilton-Colburn analogy [1–3]:

$$j = St^H Pr^{\frac{2}{3}} = St^M Sc^{\frac{2}{3}} = C Re^{A-1} \quad (5)$$

or in a more general form:

$$St^H Pr^{1-B} = St^M Sc^{1-B} = C Re^{A-1} \quad (6)$$

The analogy is based on the experimental data and correlations rather than on the assumptions about transport mechanisms. Thus, the analogy is more empirical than theoretical in nature. Rearrangement leads to a more comfortable form:

$$\frac{Sh}{Nu} = \left(\frac{Sc}{Pr} \right)^B \quad (7)$$

The complete Chilton-Colburn analogy combines transport dimensionless numbers into one expression [1,2]:

$$\begin{aligned} j^H &= St^H Pr^{\frac{2}{3}} = \frac{Nu}{Re Pr} Pr^{\frac{2}{3}} = \frac{Nu}{Re Pr^{\frac{1}{3}}} = \frac{f}{2} = \\ &= j^M = St^M Sc^{\frac{2}{3}} = \frac{Sh}{Re Sc} Sc^{\frac{2}{3}} = \frac{Sh}{Re Sc^{\frac{1}{3}}} \end{aligned} \quad (8)$$

The Fanning friction factor is defined as:

$$f = \frac{\Delta P}{L} \frac{\varepsilon^2 D_h}{2 w_0^2 \rho} \quad (9)$$

Another analogy combining heat, mass and momentum transfer is based on the L  v  que's heat transfer equation [4] for a developing thermal boundary layer in a hydraulically developed laminar flow. This analogy, often referred to as the L  v  que analogy, is essentially valid for the laminar flow, however, it seems accepted in the literature, that the analogy may also be applied to the turbulent flow, as long as the thermal boundary layer is thinner than the viscous sublayer [5,6]. The L  v  que analogy in the generalized form may be written as [6]:

$$\frac{Nu}{Pr^{\frac{1}{3}}} = \frac{Sh}{Sc^{\frac{1}{3}}} = 0,404 \left(\frac{4f Re^2 D_h}{L} \right) \quad (10)$$

When the Hagen-Poiseuille formula for Fanning friction factor in the laminar flow is introduced ($f=16/Re$), the equation yields the classic L  v  que equation:

$$Nu = 1,615 \left(\frac{Re Pr d}{L} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (11)$$

According to the literature [6], the analogy may be used to e.g. flow through packed beds, flow perpendicular to the tubes, tube bundles or wire meshes. The important remark is, however, that the Fanning friction factor f that appears in eq. (10) must reflect the viscous friction forces only. Thus, the drag forces, that appear e.g. for a flow around immersed objects especially for higher Reynolds numbers, have to be subtracted.

Martin [6] introduced new dimensionless group called L  v  que number Lq :

$$Lq = \left(\frac{4f Re^2 Pr D_h}{L} \right) \quad (12)$$

2. COMPARISON OF THE SC/PR RATIO FOR THE FILM AND PENETRATION MODELS

There are two the most popular models applied in the mass transfer literature, namely the film model and the penetration model.

Traditionally, the film model is usually ascribed to the gas-phase side mass transfer in packed columns while the penetration model to the liquid-phase. The exponent B at the Schmidt number is usually close to $1/3$ (the film model and the classic Chil-

ton-Colburn analogy) or $1/2$ (the penetration model). The exponents do not differ substantially, however, for some cases the classic Chilton-Colburn analogy may fail.

Table 1 compares the ratios of the Schmidt-to-Prandtl number for both the film and penetration models. Schmidt numbers for gases and vapors diffusing through air at normal conditions ($t=25^{\circ}\text{C}$, $p=1\text{ atm}$) and for liquids dissolved in the water at $t=20^{\circ}\text{C}$, $p=1\text{ atm}$ are tabularized in [2]. The Prandtl number for air and water are 0.72 and 7.06, respectively.

Table 1. Comparison of ratio of Schmidt-to-Prandtl number for both film and penetration models

Tabela 1. Porównanie stosunku liczby Schmidta do Prandtla dla modeli filmu i penetracji

System	Pr	Sc	Sc/Pr	Film model (Sc/Pr) ^{1/3}	Average value	Penetration model (Sc/Pr) ^{1/2}	Average value
Gas phase	0.72	0.22–2.6	0.31–3.61	0.68–1.53	1.11±38%	0.56–1.9	1.23±54%
Liquid phase	7.06	196–2720	27.76–385.27	3.03–7.28	5.16±41%	5.27–19.63	12.45±58%

Figure 1 compares the ratio of Sherwood-to-Nusselt number for both film and penetration models for gases and liquids.

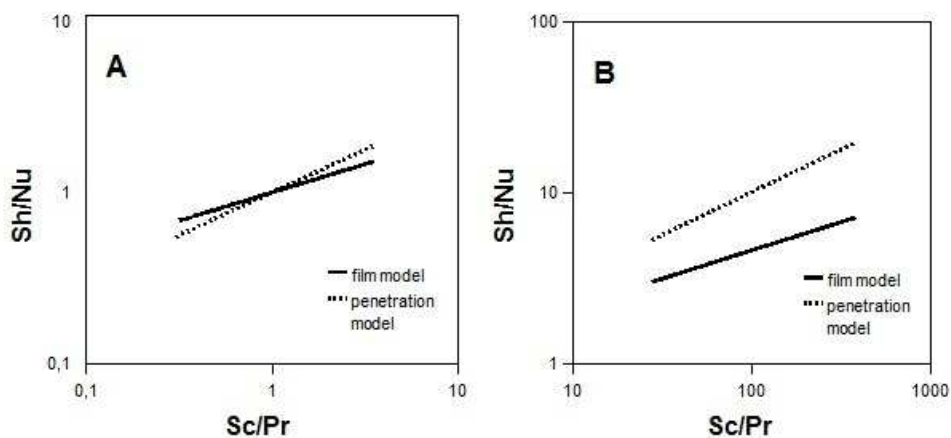


Fig. 1. Comparison of the ratio of Sherwood-to-Nusselt number for both film and penetration models for turbulent flow. A – gas phase; B – liquid phase

Rys. 1. Porównanie stosunku liczby Sherwooda do Nusselta dla modeli filmu i penetracji dla przepływu burzliwego. A – faza gazowa; B – faza ciekła

The ratios of the Schmidt-to-Prandtl number, thus of the Sherwood-to-Nusselt number, for both film and penetration models differ rather slightly for the gas phase on the contrary to the liquid phase where significant differences may appear.

When comparing both the film and penetration models for the gas phase, the differences are not substantial. Therefore the use of the classic Chilton-Colburn analogy ($B=1/3$) may lead to minor errors comparing with the experimental data. In fact, the Chilton-Colburn analogy is mainly used to calculate the heat transfer coefficients in the distillation columns, based on the experimental results of the height equivalent to the theoretical plate (HETP) results. Then, the whole mass transfer resistance is attributed to the gas phase, that may sometimes not be true. However, the approach usually leads to reasonable results. The Chilton-Colburn analogy applying to the liquid phase, either in the distillation columns or for any other case, has to be done very carefully. For a high value of the Sc/Pr ratio, the use of an inadequate exponent B may lead to substantial errors. The exact estimation of the exponent B is rather difficult (it requires to use several different media during the experiment), yet it is necessary for the proper use of the heat and mass transfer analogy for the liquid phase.

The comparison of the Sh/Nu ratio for the gas phase transfer ($Pr=0.72$ and typical Schmidt numbers) is presented in Figure 2. The scatter between the film and penetration models ($B=1/3$ and $1/2$, respectively) is not large thus enabling the use of the Chilton-Colburn analogy.

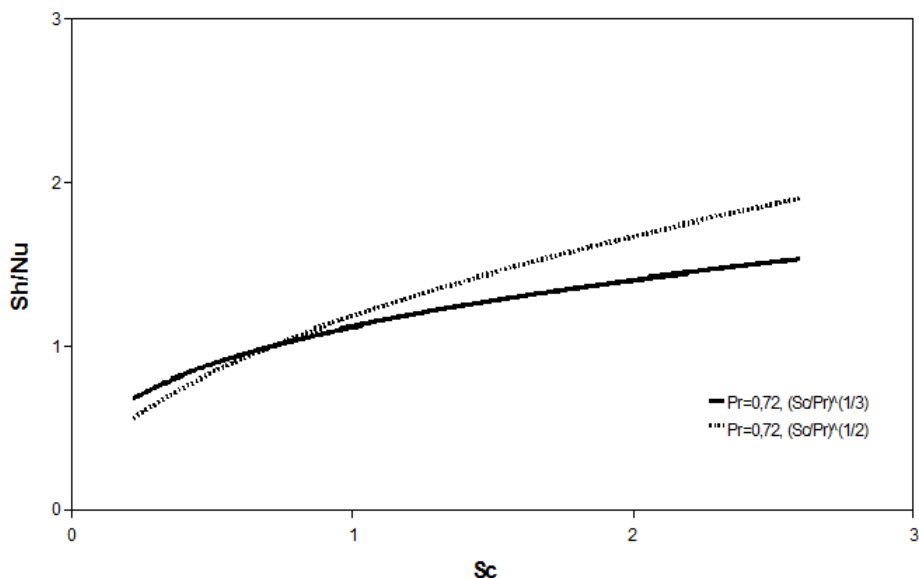


Fig. 2. Comparison of the ratio of Sherwood-to-Nusselt number for different Schmidt number and $Pr=0.72$ for both film and penetration models for gases and turbulent flow

Rys. 2. Porównanie stosunku liczby Sherwooda do Nusselta dla różnych liczb Schmidta i liczby Prandtlia $Pr=0,72$ dla gazów i przepływu burzliwego dla modeli filmu i penetracji

3. ANALOGY FOR THE LAMINAR FLOW BASED ON THE FOURIER-KIRCHHOFF EQUATIONS

The heat and mass transfer analogy for a more general case may be based on the same form of the equations describing the transport processes in a flowing fluid. In fact, the Fourier-Kirchhoff equations in the forms describing heat or mass transfer are valid for any flow mechanism, thus the analogy derived here is valid independently of the actual flow mechanism. These equations have solutions which can be represented by adequate mathematical functions. It would be a mathematical equation, graph or table. Also the way to solve the function may be either analytical or numerical. For example, comparison of equations governing heat and mass transport for laminar flow is presented in Table 2.

Table 2. Equations governing heat and mass transfer in laminar flow
Tabela 2. Równania opisujące wymianę ciepła i masy w przepływie laminarnym

Heat transfer	Mass transfer
Fourier-Kirchhoff equation: $\frac{\partial T}{\partial \tau} + \vec{w} \cdot \nabla T = a_T \nabla^2 T$	Mass analogy of Fourier-Kirchhoff equation: $\frac{\partial C_A}{\partial \tau} + \vec{w} \cdot \nabla C_A = D_A \nabla^2 C_A$
Similarity modules: Nu, Re, Pr $L^* = \frac{L}{D_h \text{ Re Pr}} = \frac{\pi}{4} \frac{1}{Gz}$	Similarity modules: Sh, Re, Sc $L^{*M} = \frac{L}{D_h \text{ Re Sc}} = \frac{\pi}{4} \frac{1}{Gz^M}$
Theoretical solution: $Nu_t = f(Gz) \text{ or } Nu_t = f(L^*)$	Theoretical solution: $Sh_t = f(Gz^M) \text{ or } Sh_t = f(L^{*M})$

Theoretically derived solutions for the Fourier-Kirchhoff equations are identical, assuming the same geometries of the channel, the boundary conditions and the flow velocity field. Functions $f(Gz)$ and $f(Gz^M)$, also $f(L^*)$ and $f(L^{*M})$, have the same figure. The only difference is the replacement of Gz by Gz^M or L^* by L^{*M} , as well as Nu by Sh and Pr by Sc . It follows that the transition from theoretical results, obtained for the laminar flow heat transport, to solutions for the mass transport is based on the replacement of the "heat" parameters by the "mass" parameters.

Following the line of thought presented during derivation of the equation (7), the heat-mass transfer analogy based on theoretical solutions given in Table 2 is:

$$\frac{Sh_t}{Nu_t} = \frac{f(Gz^M)}{f(Gz)} \quad (13)$$

or

$$\frac{Sh_t}{Nu_t} = \frac{f(L^{*M})}{f(L^*)} \quad (14)$$

In fact, the right-hand sides of equations (13) or (14) are the functions of Schmidt and Prandtl numbers, although they might be rather complicated sometimes.

The similar discussion on the analogy problem is presented in Kołodziej study [7], where experimentally derived heat transfer coefficients obtained for wire gauzes were transform to the mass transfer. The experimental heat and mass transport representations are shown in Figure 3 [7]. Validity of the transition from the heat to the mass transfer representation was confirmed based on the reactive experiments presented in [7].

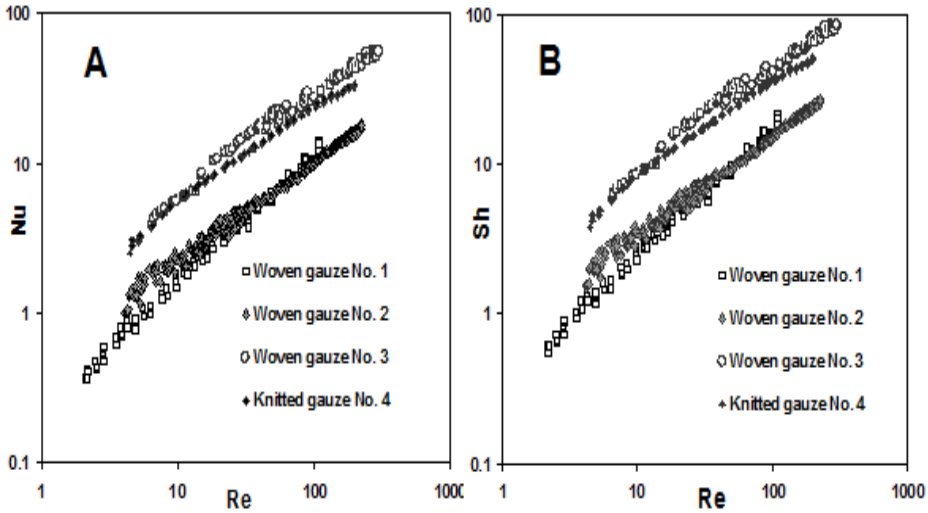


Fig. 3. Nusselt and Sherwood numbers vs. Reynolds number for laminar flow for the case of wire gauzes. A – experimental heat transfer data; B – mass transfer data derived from the analogy for the laminar flow, eq. (14)

Rys. 3. Liczby Nusselta i Sherwooda w funkcji liczb Reynoldsa dla przepływu laminarnego w przypadku siatek. A – wyniki eksperymentalne dla transportu ciepła; B – wyniki dla transportu masy uzyskane przez zastosowanie analogii dla przepływu laminarnego, równ. (14)

The Chilton-Colburn analogy is a very useful and adequate tool, but it is strictly valid for the fully developed turbulent flow. The best way to find accurate mathematical functions describing the laminar flow behavior is to use the solutions of the Fourier-Kirchhoff equations. The use of a heat and mass transfer analogy is a very convenient and simple method.

A comparison of the ratio of Schmidt to Prandtl number for both the film and penetration models shows that there are slight differences for gases and vapors diffusing through air while for liquids phase the differences are more significant. Therefore, the use of the Chilton-Colburn analogy for the gas phase is rather secure. However, for the liquid phase the use of the Chilton-Colburn analogy may be rather risky and an exact value of the exponent B of Schmidt (Prandtl) number should be carefully derived based on the experiments or the solution of the Fourier-Kirchhoff equation.

a_T	– thermal diffusivity, $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$
B, C	– constants
	– stałe
C_A	– reagent concentration, mol m^{-3}
	– stężenie reagenta
c_p	– specific heat, $\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$
	– ciepło właściwe
D_A	– diffusivity, $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$
	– współczynnik dyfuzji
D_h	– hydraulic diameter, m
	– średnica hydrauliczna
f	– Fanning friction factor
	– współczynnik oporu hydrodynamicznego Fanninga, bezwymiarowy
G	– mass stream, kg s^{-1}
	– strumień masowy
Gz, Gz^M	– Graetz number, $Gz = G c_p \lambda^{-1} L^{-1}$, $Gz^M = G \rho^{-1} D_A^{-1} L^{-1}$
	– liczba Graetza cieplna lub masowa
j	– Colburn factor, $j^H = \text{Nu Re}^{-1} \text{Pr}^{-1/3}$, $j^M = \text{Sh Re}^{-1} \text{Sc}^{-1/3}$
	– czynnik wnikanía ciepła lub masy Colburna
k_C	– mass transfer coefficient, m s^{-1}
	– współczynnik wnikanía masy
L	– bed length, m
	– długość złoża
L^*, L^{*M}	– dimensionless length for the entrance region, $L^* = L D_h^{-1} \text{Re}^{-1} \text{Pr}^{-1}$, $L^{*M} = L D_h^{-1} \text{Re}^{-1} \text{Sc}^{-1}$
	– bezwymiarowa długość dla przepływu rozwijającego się cieplna lub masowa
Lq	– L������ number, $Lq = 4f \text{Re}^2 \text{Pr} D_h L^{-1}$
	– liczba L������'a

- [7] KOŁODZIEJ A., *Strukturalne wypełnienia krótkokanalowe w reaktorach katalitycznych o intensywnym transporcie masy*. Prace Naukowe IICh PAN 2009, Rozprawy Naukowe, Z. 3, dostępne w literaturze: www.iich.gliwice.pl
- [8] KOŁODZIEJ A., ŁOJEWSKA J., *Short-Channel Structured Reactor for Catalytic Combustion: Design and Evaluation*. Chem. Eng. Process., 2007, 46, 637.
- [9] KOŁODZIEJ A., ŁOJEWSKA J., *Mass transfer for woven and knitted wire gauze substrates: Experiments and modelling*. Catal. Today, 2009, 147S (suppl.), S120.

MARZENA IWANISZYN, MIECZYSLAW JAROSZYŃSKI, JOANNA OCHOŃSKA, JOANNA ŁOJEWSKA, ANDRZEJ KOŁODZIEJ

ANALOGIA TRANSPORTU CIEPŁA I MASY: Dyskusja problemu

Analogia Chiltona-Colburna (równ. (8)) opiera się na podobieństwie zjawisk przenoszenia pędu, ciepła i masy (równ. 8). Obowiązuje ona ściśle dla przepływu burzliwego, ale może także być używana np. do opisu kolumn z wypełnieniem, przepływu laminarnego, przepływu prostopadłego do rur, przepływu przez złoża ziaren, opływu różnych elementów.

Analogia Chiltona-Colburna umożliwia ocenę wartości współczynników transportu masy w oparciu o wyznaczone wartości współczynników wnikania ciepła (możliwa jest też relacja odwrotna). Analogia L  v  que'a jest kolejną analogi   wi  z  c   transport pędu, ciepła i masy. Analogia ta opiera się na równaniu L  v  que'a [4] dla rozwijającej się termicznie warstwy laminarnej w hydrodynamicznie rozwiniętym przepływie laminarnym. Obowiązuje ona ściśle dla przepływu laminarnego, ale może też by  c używana do opisu przepływu burzliwego do momentu, w którym termiczna warstwa graniczna będzie ci  nsza od podwarstwy laminarnej [5,6]. Zastosowanie prawa Hagen-Poiseuille dla przepływu laminarnego do ogólnego równania L  v  que'a (równ. 9) prowadzi do uzyskania klasycznego równania L  v  que'a (równ. 10).

Porównano stosunek liczby Schmidta do Prandtla, a stąd stosunek liczby Sherwooda do Nusselta dla modeli filmu i penetracji dla fazy ciekłej i gazowej (tabela 1, rys. 1). Porównanie wykazało, że w przypadku fazy gazowej r  znice w wartościach są niewielkie i analogia Chiltona-Colburna może by  c bezpiecznie stosowana. Natomiast w fazie gazowej r  znice w wartościach są do  c znaczne, dlatego analogi   Chiltona-Colburna należy stosować ostrożnie.

Analogia dla przepływu laminarnego opiera się na podobieństwie równań Fouriera-Kirchhoffa opisujących transport ciepła i masy (tabela 2). Rozwiązania tych równań b  d   miały identyczną post  c, a r  znic   będzie zamiana parametrów cieplnych (Nu , Pr) na masowe (Sh , Sc).

ZENON ZIOBROWSKI, ROMAN KRUPICZKA

WPLYW SZEROKOŚCI SZCZELINY Z GAZEM INERTNYM NA WYMIANĘ CIEPŁA I MASY W PROCESIE DESTYLACJI DYFUZYJNEJ

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

Przeprowadzono badania doświadczalne procesu odparowania filmu ciekłej mieszaniny dwuskładnikowej izopropanol - woda spływającej po ścianie rury pionowej w obecności powietrza jako gazu inertnego w szerokim zakresie stężeń i temperatur. Opracowano modele matematyczne procesu przy różnych upraszczających założeniach dotyczących transportu masy. W obliczeniach numerycznych uwzględniono opory transportu ciepła i masy w fazie ciekłej oraz gazowej. Wyniki obliczeń numerycznych uzyskane na podstawie opracowanych modeli matematycznych dobrze zgadzają się z danymi eksperymentalnymi. Stwierdzono duży wpływ temperatury odparowania i szerokości szczeliny na całkowity strumień molowy.

The effects of heat and mass transfer on selectivity and mass fluxes in falling film evaporation of binary mixture on vertical surface in the presence of stagnant inert gas were investigated. The mathematical model of the process with different simplifying assumptions concerning heat and mass transfer was elaborated. In numerical calculations mass transfer resistances in both gas and liquid phases were considered. Experimental study was performed for isopropanol-water-air system in the wide range of concentrations and temperatures. The comparison of experimental and calculated data show large effect of evaporation temperature and gap width on total mass flux.

1. WPROWADZENIE

W procesach chemicznych często otrzymuje się mieszaniny, z których należy wyodrębnić czyste składniki lub mieszaniny o pożądanym składzie. Koszty rozdzielenia składników mieszaniny zazwyczaj decydują o globalnych kosztach produkcji [1]. W przypadku mieszanin ciekłych, wrzących w zbliżonym zakresie temperatur lub tworzących mieszaniny azeotropowe, rozdział metodami klasycznymi może napotykać na znaczące trudności wymagające na przykład użycia toksycznych substancji do złamania azeotropu takich jak benzen czy toluen.

W tradycyjnych metodach rozdziału mieszanin ciekłych (rektyfikacja, absorpcja, adsorpcja) wykorzystuje się różnice w stałych równowagi dla poszczególnych składników mieszaniny. W procesach tych zaniedbuje się zazwyczaj wpływ oporów dyfuzyjnych transportu masy na selektywność rozdziału mieszaniny ciekłej. Czynniki te mają istotne znaczenie dla rozdziału mieszanin o zbliżonych wartościach stałych równowagowych oraz mieszanin azeotropowych [2].

Zastosowanie zintegrowanego procesu rozdziału mieszanin ciekłych - metodą destylacji dyfuzyjnej [3-4] przy odparowaniu filmu cieczy spływającej po ścianie rury pionowej - jest nowoczesnym, opłacalnym ekonomicznie oraz ekologicznym rozwiązaniem, konkurencyjnym w stosunku do metod tradycyjnych. W technice przemysłowej często stosuje się spływ filmowy cieczy. Aparaty i urządzenia z opadającym filmem cieczy charakteryzują się krótkim czasem przebywania i dużymi wartościami współczynników wnikania ciepła i masy [5-7]. Wykorzystanie tych zalet spływu filmowego w procesie destylacji dyfuzyjnej pozwala na uproszczenie schematu aparaturowego oraz oszczędności ekonomiczne. Wrażliwe termicznie produkty mogą być rozdzielone w łagodnych warunkach, w temperaturze poniżej punktu wrzenia, pod ciśnieniem atmosferycznym, bez konieczności stosowania szkodliwych dla środowiska naturalnego związków chemicznych.

2. BADANIA DOŚWIADCZALNE

Eksperymenty prowadzono na stanowisku badawczym, którego głównym elementem są dwie koncentrycznie umieszczone rury. Poprzez zmianę średnicy chłodzonej rury wewnętrznej w granicach od 12-20 mm, przy stałej średnicy grzanej rury zewnętrznej 26 mm, regulowano szerokość szczeliny gazowej, w której zachodzi dyfuzja składników mieszaniny. Ciekła mieszanina (izopropanol-woda,) o temperaturze poniżej temperatury wrzenia podawana jest ze zbiornika zasilającego przez pompę cyrkulacyjną i podgrzewacz do zraszacza, skąd w postaci filmu cieczy spływa po wewnętrznej ścianie grzanej rury zewnętrznej. Częściowo odparowana mieszanina spływa do zbiornika zasilającego skąd ponownie podawana jest do zraszacza rury badawczej. Powstające pary dyfundują w przestrzeni pierścieniowej poprzez nieruchomą warstwę gazu inertnego. Badania prowadzono pod ciśnieniem atmosferycznym w obecności powietrza, argonu oraz helu jako gazu inertnego. Temperatury cieczy zasilającej, ciekłego filmu, kondensatu, wody chłodzącej oraz ścianki rury badawczej mierzono przy pomocy termopar Ni-CrNi. Natężenia przepływu filmu cieczy, skroplin i wody chłodzącej mierzono przy pomocy turbinkowego przepływomierza oraz rotametrów. Skład filmu mieszaniny ciekłej oraz kondensatu wyznaczano metodą chromatografii gazowej (Varian Star 3400, kolumna J&W DB-5 30 m, detektor TCD).

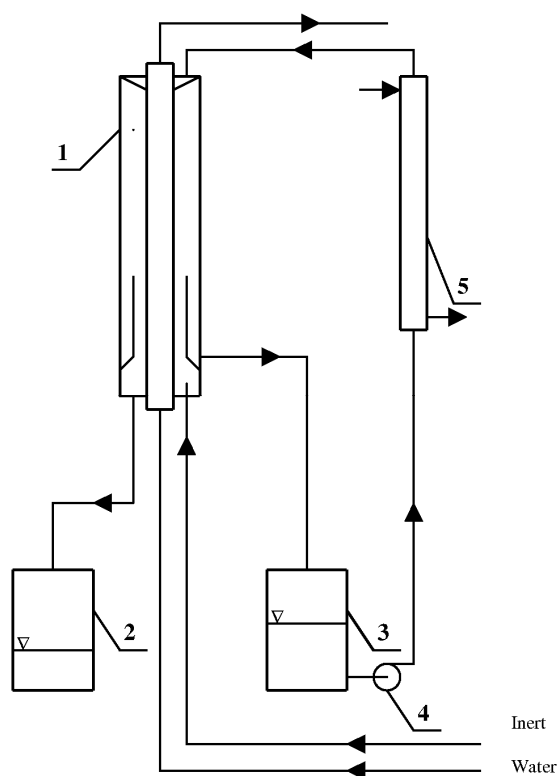


Fig.1. Schemat aparatury badawczej :1-rura badawcza, 2-3 -zbiorniki, 4-pompa, 5-podgrzewacz

Fig.1. Experimental setup :1-wetted wall column, 2-3 -vessels, 4-pump, 5-heater

2. MODEL MATEMATYCZNY

Rozdział mieszaniny składników może być zrealizowany w zintegrowanym procesie odparowanie-kondensacja w obecności gazu inertnego wypełniającego szczelinę gazową między dwoma spływającymi grawitacyjnie filmami cieczy [8-9]. W rozpatrywanym przypadku o gęstości strumieni decyduje różnica temperatur między filmami cieczy, szerokość szczeliny oddzielającej obie powierzchnie oraz rodzaj gazu inertnego stanowiącego selektywny filtr różnicujący własności dyfuzyjne składników mieszaniny. Model matematyczny zintegrowanego procesu destylacji dyfuzyjnej sformułowano w oparciu o bilanse ciepła i masy oraz zależności równowagowe na powierzchniach międzyfazowych ciecz-gaz przy następujących założeniach:

- na powierzchni para-ciecz panuje równowaga termodynamiczna,
- strumień par jest stały wzdłuż drogi dyfuzji,
- gaz inertny jest nieruchomy,

- brak konwekcyjnego transportu masy w fazie gazowej w kierunku spływającej cieczy,
- w danym przekroju poprzecznym wymiana masy poprzez inert może być opisana przez ustaloną dyfuzję molekularną.

W oparciu o powyższe założenia sformułowano równania bilansowe. Bilans cieplny dla odparowującej cieczy wieloskładnikowej określa zależność:

$$G_l \bar{c}_{pl} \frac{dT_l}{dF} = \sum_{j=1}^{n-1} N_j (c_{pl,j} T_z - \bar{c}_{pl} T_l) + h_l (T_s - T_l) + h_{lm} (T_l - T_z) \quad (1)$$

$$\text{gdzie: } \bar{c}_{pl} = \sum_{j=1}^{n-1} c_{pl,j} x_{l,j}$$

Odpowiednie bilanse ciepłne na powierzchni międzyfazowej po stronie odparowania i kondensacji przy założeniu liniowego spadku temperatury w gazie mają postać:

$$h_l (T_l - T_f) = \frac{2\lambda}{s} (T_f - T_g) + \sum_{j=1}^{n-1} N_j \Delta H_j \quad (2)$$

$$h'_l (T'_f - T'_l) = \frac{2\lambda}{s} (T_g - T'_f) + \sum_{j=1}^{n-1} N'_j \Delta H'_j \quad (3)$$

Bilans masowy dla odparowującej dwuskładnikowej mieszaniny ciekłej:

$$\frac{dG_l}{dF} = -N \quad \frac{dG_{l,j}}{dF} = -N_j \quad j = 1 \dots n \quad (4)$$

oraz dla kondensujących par dyfundujących składników mieszaniny ciekłej:

$$\frac{dG'_l}{dF} = N' \quad \frac{dG'_{l,j}}{dF} = N'_j \quad j = 1 \dots n \quad (5)$$

Gęstości strumieni masowych składników dyfundujących poprzez szczelinę wypełnioną gazem inertnym można wyznaczyć z ogólnego rozwiązania równań Maxwella. Dla przypadku dyfuzji n-1 składników poprzez inert równania te można zapisać w postaci macierzowej [10-13]:

$$\mathbf{N} = \beta(\mathbf{D}') \frac{\Delta \mathbf{y}}{y_{lm}} \quad (6)$$

gdzie $y_{l,m}$ jest średnią logarytmiczną stężeń składników inertnych a elementy odwrotnej macierzy współczynników dyfuzji w fazie gazowej określone są równaniami:

$$D_{i,i}^{'-1} = \frac{1}{y_I} \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^n \frac{y_j}{D_{i,j}} = \frac{1}{D_{i,m}} \quad (7)$$

$$D_{i,j}^{'-1} = -\frac{y_i}{y_I} \frac{1}{D_{i,j}} \quad (8)$$

Selektywność procesu jest zdefiniowana poprzez stosunek stężeń składnika lotniejszego po stronie kondensacji i odparowania

$$S = \frac{x_1'}{x_1} \quad (9)$$

W obliczeniach numerycznych współczynnik wnikania ciepła dla odparowującego filmu cieczy wyznaczano z równania Chuna-Sebana [14] i Modiny [15]. Dla laminarnego spływu kondensatu stosowano równanie Nusselta [16]. Współczynnik wnikania masy w filmie cieczy liczono z równania Hoblera-Kędzierskiego [17].

W ogólnym modelu uwzględniono wpływ oporów transportu ciepła i masy w filmie cieczy po stronie odparowania i po stronie kondensacji oraz wszystkie elementy odwrotnej macierzy współczynników dyfuzji $\mathbf{D}^{-1}$ w fazie gazowej. W modelach uproszczonych pominięto opory dyfuzyjne w filmie cieczy oraz niediagonalne elementy macierzy współczynników dyfuzji $\mathbf{D}^{-1}$.

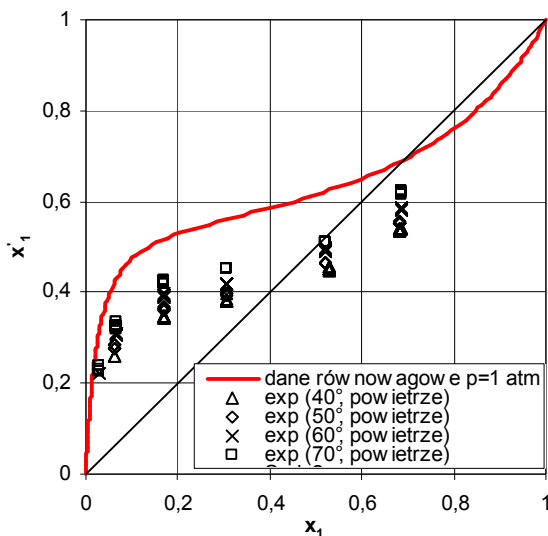
W obliczeniach numerycznych zastosowano modyfikację metody Runge-Kuty-Fehlberga podaną przez Shampine'a i Watts'a [18] dla rozwiązania układu równań różniczkowych. Na każdym kroku całkowania należy wyznaczyć temperatury i stężenia na obu powierzchniach międzyfazowych (odparowującego filmu cieczy i kondensatu) poprzez rozwiązanie układu n równań nieliniowych metodą zaproponowaną przez Watta.

3. PORÓWNANIE WYNIKÓW OBLICZEŃ Z DOŚWIADCZENIAMI

Jeżeli mieszanina izopropanol-woda jest odparowywana w temperaturze wrzenia efekt rozdziału zależy tylko od równowagi ciecz-para. Dla stężenia izopropanolu $x_1 = 0,68$ występuje azeotrop, którego nie da się rozdzielić zwykłą destylacją. Jeżeli mieszanina jest odparowywana poniżej punktu wrzenia efekt rozdziału zależy nie tylko od równowagi ciecz-para ale i od różnej dyfuzyjności składników w inercie.

Na rys.2 przedstawiono porównanie możliwości separacji mieszaniny dwuskładnikowej izopropanol(1)-woda(2) dla destylacji (dane równowagowe) oraz dla badanego procesu (dane eksperymentalne dla szczeliny 3 mm, powietrze). W całym

zakresie zmierzone wartości stężeń składnika lotniejszego x'_1 w kondensacie rosną wraz z temperaturą odparowania (40,50,60,70° C). W wyniku destylacji dyfuzyjnej powstaje azeotrop o większej zawartości wody. W tym miejscu większa lotność izopropanolu jest kompensowana przez większą dyfuzyjność wody w inercie. W punkcie azeotropowym woda jest odparowywana preferencyjnie co pozwala na rozdział mieszaniny azeotropowej poprzez destylację dyfuzyjną.

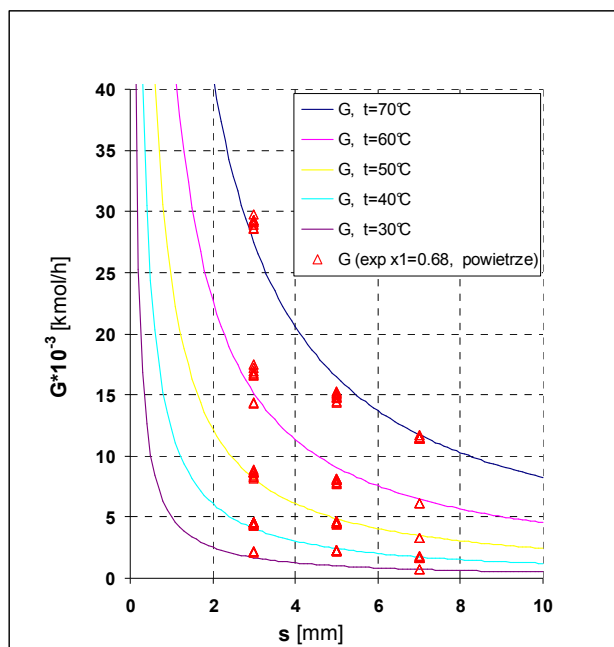


Rys. 2. Rozdział mieszaniny izopropanol(1)-woda(2) na drodze destylacji zwykłej i destylacji dyfuzyjnej dla temperatur 40,50,60,70°C

Fig. 2. Separation of binary isopropanol(1)-water(2) mixture by distillation and diffusion distillation for temperatures 40,50,60,70°C

Porównanie zmierzonych i obliczonych wartości strumieni masowych i selektywności dla układu izopropanol-woda-powietrze w zakresie temperatur odparowania 30-70 °C przedstawiono na rysunkach 3-4 dla modelu uproszczonego, w którym pominięto opory dyfuzyjne w filmie cieczy oraz niediagonalne elementy macierzy współczynników dyfuzji $\mathbf{D}^{-1}$.

Mierzone wartości strumieni molowych rosną ze wzrostem temperatury odparowania i maleją ze wzrostem szerokości szczeliny wypełnionej gazem inertnym poprzez którą dyfundują składniki mieszaniny cieplej (rys.3). W celu otrzymania jak największych strumieni dyfundujących składników należy stosować możliwie najmniejszą szerokość szczeliny dla danej temperatury odparowania.

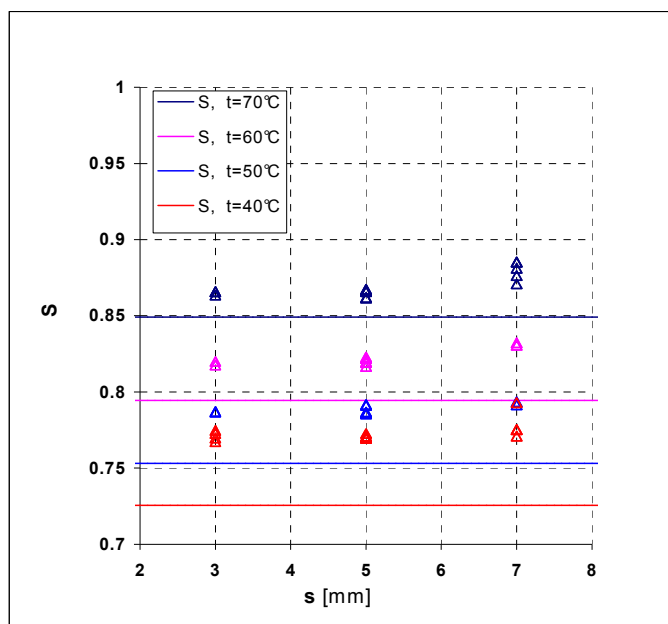


Rys. 3. Zależność strumienia od temperatury odparowania i wielkości szczeliny dla mieszaniny izopropanol(1)-woda(2)

Fig.3. The effect of evaporation temperature and gap width on molar flux for isopropanol(1)-water(2) mixture

Porównanie wyników eksperymentalnych (punkty) oraz wyników obliczeń według modelu uproszczonego (linia ciągła) dla temperatur odparowania 30-70 °C wskazuje na dobrą zgodność między zmierzonymi i obliczonymi wartościami strumieni molowych.

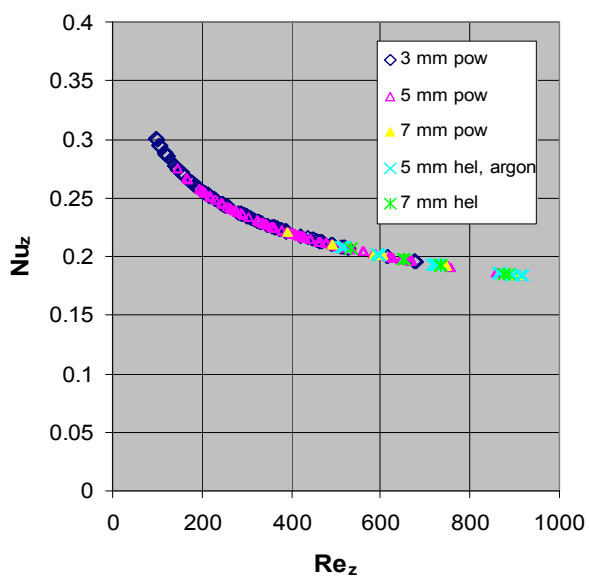
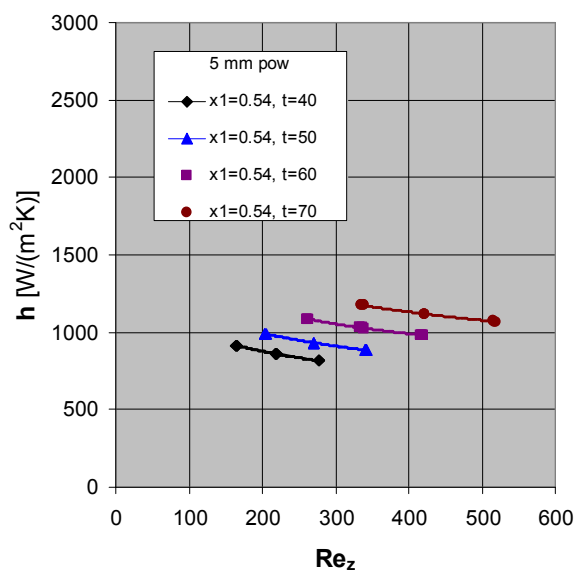
Zmierzone wartości selektywności (rys.5) dla szerokości szczeliny do 5 mm są praktycznie niezależne od szerokości szczeliny. Dla $s=7$ mm można dostrzec pewien wpływ konwekcji naturalnej w szczelinie. Teoretycznie obliczone wartości selektywności są nieco niższe niż wartości zmierzone. Wyliczone wartości stężeń mogą być określone z dokładnością 2% ułamka molowego z powodu niepewności danych równowagowych oraz wyliczanych wartości binarnych współczynników dyfuzji.



Rys. 4. Zależność selektywności od temperatury odparowania i wielkości szczeliny dla mieszaniny izopropanol(1)-woda(2)

Fig.4. The effect of evaporation temperature and gap width on selectivity for isopropanol(1)-water(2) mixture

Na rys.5-6 przedstawiono zależność współczynnika wnikania ciepła od liczby Re_z , temperatury odparowania oraz rodzaju gazu inertyjnego dla mieszaniny ciekłej izopropanol-woda. Wartości współczynników wnikania ciepła dla spływu filmowego wyznaczono na podstawie danych eksperymentalnych korzystając z równania Chuna-Sebana [14] dla spływu laminarnego.



Rys. 5, 6. Wpływ liczby Re_z na wnikanie ciepła przy odparowaniu filmu cieczy dwuskładnikowej izopropanol(1)-woda(2)

Rys. 5, 6. The effect of Reynolds number Re_z on heat transfer at film evaporation of binary mixture isopropanol(1)-water (2)

Jak można zauważyć wraz ze wzrostem liczby Re_z maleją mierzone wartości współczynnika wnikania ciepła dla spływającego laminarnie filmu odparowującej mieszaniny dwuskładnikowej izopropanol(1)-woda(2). Współczynniki wnikania ciepła rosną wraz ze wzrostem temperatury odparowania (rys.5). Brak jest wyraźnego wpływu rodzaju gazu inertnego oraz szerokości szczeliny na mierzone wartości współczynników wnikania ciepła (rys.6).

WNIOSKI

- Zintegrowany proces filmowego odparowania i kondensacji pozwala na efektywny rozdział mieszanin ciekłych w obecności inertu, który działa jako selektywny filtr, różnicujący szybkości przejścia dyfundujących składników mieszaniny, także w punkcie azeotropowym.
- Wyniki obliczeń numerycznych na podstawie opracowanych modeli matematycznych dobrze zgadzają się z danymi eksperymentalnymi w szerokim zakresie stężeń i temperatur odparowania badanej mieszaniny dwuskładnikowej (rys.4-5).
- Selektywność w procesie destylacji dyfuzyjnej zależy od równowagi ciecz-para oraz dyfuzyjności składników czynnych w gazie inertnym. Efekt rozdziału mieszanin ciekłych wynikający tylko z dyfuzji jest praktycznie niezależny od składu mieszaniny w szerokim zakresie stężeń molowych.
- Przy stałej temperaturze odparowania selektywność nie zależy od szerokości szczeliny, podczas gdy strumienie dyfundujących składników są odwrotnie proporcjonalne do szerokości szczeliny.
- Wpływ szerokości szczeliny wypełnionej gazem inertnym na wymianę ciepła przy odparowaniu filmu cieczy jest nieznaczny.

OZNACZENIA - SYMBOLS

c_p	– ciepło właściwe, $J\ kmol^{-1}\ K^{-1}$ – specific heat at constant pressure, $J\ kmol^{-1}\ K^{-1}$
d	– średnica rury, m – diameter of the tube, m
F	– powierzchnia wymiany ciepła, m^2 – heat transfer area, m^2
G	– strumień molowy, $kmol\ h^{-1}$ – molar flux, $kmol\ h^{-1}$
h	– współczynnik wnikania ciepła, $W\ m^{-2}\ K^{-1}$ – heat transfer coefficient, $W\ m^{-2}\ K^{-1}$
h_M	– współczynnik wnikania ciepła wg. Modiny, $W\ m^{-2}\ K^{-1}$ – heat transfer coefficient according to Modine, $W\ m^{-2}\ K^{-1}$
ΔH	– ciepło parowania $J\ kmol^{-1}$ – enthalpy of vaporization, $J\ kmol^{-1}$

N	– gęstość molowa strumienia, $\text{kmol m}^{-2} \text{s}^{-1}$
	– molar mass flux density, $\text{kmol m}^{-2} \text{s}^{-1}$
p	– ciśnienie, Pa
	– pressure, Pa
s	– szerokość szczeliny, m
	– gap width, m
T	– temperatura K
	– temperature, K
x	– ułamek molowy w fazie ciekłej
	– molar fraction in liquid phase
y	– ułamek molowy w fazie gazowej
	– molar fraction in vapor phase
λ	– współczynnik przewodzenia $\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$
	– thermal conductivity $\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$

NDEKSY DOLNE I GÓRNE – SUBSCRIPTS AND SUPERSSCRIPTS

f	– na powierzchni międzyfazowej
	– condition at the gas liquid interface
g	– gaz
	– gas
I	– inert
	– inert
i,j	– składnik i,j ,
	– refer to component i,j
l	– ciecz
	– liquid
m	– średnia logarytmiczna
	– logarithmic mean
w	– ściana
	– wall
$'$	– po stronie kondensacji
	– refer to condensation side
$-$	– wartość średnia
	– average value
$*$	– równowaga
	– refer to equilibrium condition

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE - REFERENCES

- [1] KING C.J., *Separation Processes*. Mc Graw-Hill Book Company, N.Y., 1971.
- [2] FULLARTON D., SCHLÜNDER E.U., *Diffusion distillation-a new separation process for azeotropic mixtures* Part I: *Selectivity and Transfer Efficiency*. Chem. Eng. Process., 1986, 20, 255.
- [3] PALEN J.W., WANG QI., CHEN J.C., *Falling film evaporation of binary mixtures*. AIChE Journal, 2004, vol. 40, 207.

- [4] ZIOBROWSKI Z., KRUPICZKA R., *Separation of liquid mixtures by diffusion distillation*. Chem. Process Eng., 2007, 28, 413.
- [5] KRUPICZKA R, ROTKEGEL A., ZIOBROWSKI, Z., *The influence of mass transport on the heat transfer coefficients during the boiling of multicomponent mixture*. Int. J. Therm. Sci., 2000, 39, 667.
- [6] ZIOBROWSKI Z., KRUPICZKA R., *Wpływ ruchu masy na wymianę ciepła przy grawitacyjnym filmowym spływie cieczy dwuskładnikowej*. Inż. Chem. Proc., 2001, 22, 3E, 1561.
- [7] KRUPICZKA R, ROTKEGEL A., ZIOBROWSKI Z., *Heat transfer to evaporating liquid films within a vertical tube*. Chem. Eng. Process., 2002, 41, 23.
- [8] BURGHARDT A., KRUPICZKA R., *Convective mass transfer in multicomponent systems analysis and relationships defining mass transfer coefficients, separation of volatile materials by gas membranes*. Inż. Chem., 1975, 5, 487.
- [9] KRISHNA R , *Ternary mass transfer in a wetted wall column – significance of diffusional interactions. I-Stefan diffusion*. Trans. Inst. Chem. Engng, 1981, 59, 35.
- [10] TAYLOR R., SMITH L., W., *On some explicit approximate solutions of the Maxwell – Stefan equations for the multicomponent film model*. Chem. Engng. Commun., 1982, 14, 361.
- [11] KRISHNA R, STANDART G., L., *A multicomponent film model incorporating an exact matrix method of solution to Stefan-Maxwell equations*. AIChE J., 1976, 22, 383.
- [12] TOOR H., L., *Solution of the linearized equations of multicomponent mass transfer*. AIChE J., 1964, 10, 448.
- [13] TAYLOR R., *On exact solution of the Maxwell-Stefan equations for the multicomponent film model*. Chem. Eng. Commun., 1981, 10, 61.
- [14] CHUN, K. R., SEBAN R. A., J. *Heat Transfer*. Trans ASME, 1971, 391.
- [15] MODINE A.D., PARRISH E.B., TOOR H.L., *Simultaneous heat and mass transfer in a falling laminar film*. AIChE J., 1963, 9, 348.
- [16] ROHSENOV W. M., HARTNETT I. P., *Handbook of Heat Transfer*. NY, McGraw-Hill, 1973.
- [17] HOBLER T., KĘDZIERSKI S., *Wnikanie masy w fazie ciekłej przy spływie cieczy po ścianie*. Chem. Stos., 1968, V, 1B, 3.
- [18] SHAMPINE L. F., WATTS H. A., *ACM Trans. on Math. Software (TOMS)*, 1976, v.2 n.2, 172.

ZENON ZIOBROWSKI, ROMAN KRUPICZKA

EFFECT OF GAP WIDTH WITH INERT GAS ON HEAT AND MASS TRANSFER IN DIFFUSION DISTILLATION PROCESS

Separation of liquid mixtures is of great importance in many industrial processes. Conventional separation methods like distillation, absorption, adsorption are very expensive and in many cases troublesome from an ecological point of view. In the studied process of diffusion distillation [1-3] the liquid mixture is evaporated at a temperature below the boiling point, diffuses through an inert gap and condenses at a lower temperature. Due to the different resistances of heat and mass transfer of individual components of the mixture separation effect takes place. This process eliminates the necessity of adding toxic substances (like benzene, toluene) used to break an azeotrop.

The main part of the experimental setup, shown schematically in Fig.1., is a wetted wall column consisting of two concentric tubes (1). The liquid film is introduced on the inside of the heated outer tube (26 mm, $l=0.6\text{m}$) and partially evaporated through the annular inert gap. Vapour is condensed on the

outside surface of the inner tube (20 mm) cooled with water and collected in a vessel (2). The liquid mixture is gathered in a vessel (3) from which by means of a pump (4) and heater (5) is returned to the wetted wall column (1). The temperature of liquid film is thermostated. The experiments were performed in isobaric conditions. The temperatures were measured by NiCr-Ni thermocouples. The flow rates were measured by flow meter and rotameter. The composition of liquid film and condensate were measured with a gas chromatograph Varian Star 3400 equipped with J&W DB-5 30 m long column and TCD detector was used for GC component analysis. Isopropanol-water mixture was investigated in the presence of air as an inert gas.

In general model both diffusional and thermal resistances for evaporating liquid film and condensate film were taken into account. In simplified model diffusional resistances in liquid film and non diagonal elements of reciprocal matrix of diffusion coefficient $\mathbf{D}^{-1}$ in gas phase were omitted.

In numerical calculation the heat transfer coefficient in the evaporating liquid film was determined from Chun-Seban correlation (h_{1l}) [14] and Modina correlation (h_{12}) [15]. On condensation side Nusselt correlation for laminar film was applied [16]. Mass transfer coefficient in liquid film was calculated from Hobler - Kędzierski correlation [17].

To solve the system of four differential equations (Eqs. 1, 2, 5, 6) the GERK method was used. It is a modification of Runge-Kutta-Fehlberg method proposed by Shampine and Watts [18].

The comparison of separation by distillation and diffusion distillation of isopropanol(1)-water(2) mixture is presented in Fig.2. As can be seen the azeotropic point is shifted in the process of diffusion distillation and azeotropic mixture can be separated. In Fig.3-4 the effect of evaporation temperature and gap width on mass flux and selectivity for isopropanol(1)-water(2)-air system is shown. The experimental data are compared with calculation result for simplified model in which diffusional resistances in liquid film and non diagonal elements of reciprocal matrix of diffusion coefficients $\mathbf{D}^{-1}$ in gas phase were omitted. The measured and calculated values of mass fluxes rise with evaporation temperature and are inversely proportional to the gap width (Fig.3). Selectivity of the process depends on evaporation temperature. The effect of gap width on selectivity is negligible (Fig.4).

In Figs.5-6 the effect of Reynolds number (Re_Z) and gap width on heat transfer is presented. Calculated values of heat transfer coefficient rise with evaporation temperature and for laminar flow are lowering with Reynolds number (Fig.5). There is slight effect of gap width on heat transfer for evaporating liquid film (Fig.6). The calculated and measured data show good agreement.

JOLANTA JASCHIK, KRZYSZTOF WARMUZIŃSKI, MANFRED JASCHIK

BADANIA MOŻLIWOŚCI ZASTOSOWANIA TALKU W PROCESIE MINERALNEJ KARBONATYZACJI

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

Przedstawiono wyniki badań rozpuszczalności talku w roztworach wybranych związków organicznych. Badania prowadzono w reaktorze o pojemności 1 dm³, dla zmiennych wartości stężenia rozpuszczalnika (1-3,8 M), temperatury (30-90 °C) oraz prędkości obrotowej mieszadła (300-1100 1/min). Oznaczano stężenia jonów Mg⁺² i Ca⁺² w roztworze. Na podstawie wyznaczonych wartości stężeń określono stopień ekstrakcji metalu z minerału do roztworu.

Results are presented of experimental investigations on dissolution of talc in selected organic compounds. The measurements were done in a 1 dm³ reactor, for different values of solvent concentration (1-3.8 M), temperature (30-90 °C) and stirrer speed (300-1100 1/min). The concentration of Mg⁺² and Ca⁺ in solution was analyzed. Based on the determined ion concentration the fraction of extracted metal from talc to the solution was calculated.

1. WPROWADZENIE

Proces karbonatyzacji, polegający na reakcji ditlenku węgla z tlenkami metali, rozważany jest jako jeden ze sposobów wiązania i unieszkodliwiania CO₂, uważanego za głównego sprawcę zmian klimatycznych [1]. W wyniku reakcji karbonatyzacji powstają trwałe geologicznie i całkowicie nieszkodliwe dla otoczenia węglany, które mogą być następnie składowane. Naturalnym źródłem tlenków metali są minerały zawierające krzemiany wapnia i magnezu, np. wolastonit, serpentyn, oliwin lub talk [2-4].

Do niewątpliwych zalet procesu karbonatyzacji należy trwałe i bezpieczne wiązanie CO₂ oraz możliwość gospodarczego wykorzystania uzyskanego materiału (np. jako materiału budowlanego). Największą wadą tego procesu jest długi czas reakcji, ogromne ilości minerałów potrzebne do wiązania ditlenku węgla, jeśli redukcja emisji CO₂ ma być znacząca oraz wysokie koszty procesu karbonatyzacji, które ograniczają możliwości jego zastosowania na skalę przemysłową.

Opisane w literaturze badania pozwalają jednoznacznie stwierdzić, że w roztworze wodnym, w środowisku kwaśnym możliwe jest prowadzenie procesu karbonatyzacji z prędkością pozwalającą na jego praktyczne zastosowanie. Badania dowodzą także, że dla reakcji karbonatyzacji prowadzonej w roztworze wodnym procesem limitującym szybkość wiązania CO_2 jest szybkość rozpuszczania minerału [5-7]. Obecnie na świecie prowadzone są intensywne prace mające na celu określenie możliwości wykorzystania takich minerałów jak wolastonit, serpentyn czy oliwin w procesie przyspieszonej karbonatyzacji [5-14]. Poszukiwane są optymalne warunki rozpuszczania minerałów z zastosowaniem rozpuszczalników zarówno organicznych, jak i nieorganicznych. Najczęściej proponowane rozpuszczalniki to kwas octowy, kwas cytrynowy lub kwasy nieorganiczne: solny, siarkowy i azotowy.

W prezentowanej pracy przedstawiono wyniki badań rozpuszczalności talku w roztworach wybranych rozpuszczalników, prowadzonych w celu określenia możliwości wykorzystaniu talku w procesie mineralnej karbonatyzacji. Wyniki badań rozpuszczalności tego minerału w roztworach kwasu octowego, kwasu siarkowego(IV) i chlorku amonowego, prowadzone w ICh PAN w Gliwicach, przedstawiono pracy [15].

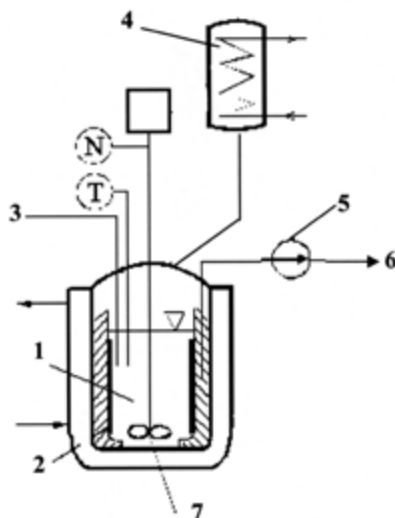
2. BADANIA DOŚWIADCZALNE

Badania szybkości rozpuszczania talku wykonano w laboratoryjnej instalacji badawczej, której podstawowym elementem jest reaktor z płaszczem grzejnym o objętości 1 dm^3 , wykonany ze szkła borokrzemowego, zaopatrzony w rurę cyrkulacyjną z 4 przegrodami oraz mieszadło śmigłowe. Schemat instalacji badawczej przedstawiono na rysunku 1.

Badania kinetyki rozpuszczania prowadzone były w następujący sposób.

Roztwór o określonym stężeniu rozpuszczalnika wprowadzany jest do reaktora. Po osiągnięciu zadanej wartości temperatury (reaktor ogrzewany jest za pomocą oleju grzewczego), do roztworu dodawana jest porcja minerału o znanej masie. Zawiesina jest mieszana za pomocą mieszadła śmigłowego, zaopatrzonego w regulator prędkości obrotowej. Z reaktora, w równych odstępach czasu, pobierane są próbki zawiesiny (ok. 20 ml), za pomocą pompy perystaltycznej. Zawiesina jest natychmiast filtrowana. W otrzymanym przesączu oznaczane są stężenia jonów Ca^{+2} i Mg^{+2} metodą miareczkowania kompleksometrycznego, z wykorzystaniem roztworu EDTA. W trakcie badań regulowana jest temperatura zawiesiny w reaktorze oraz prędkość obrotowa mieszadła. Reaktor zaopatrzony jest w chłodnicę zwrotną, aby zapobiec utracie rozpuszczalnika na skutek odparowania.

Wyznaczone wartości stężeń jonów pozwalały określić stopień ekstrakcji wapnia i magnezu z ciała stałego do roztworu, rozumiany jako stosunek stężenia jonów w roztworze do hipotetycznego maksymalnego stężenia jonów przy całkowitym rozpuszczeniu talku. Proces rozpuszczania prowadzony był przez ok. 4 godziny.



Rys. 1. Schemat aparatury badawczej: 1 – reaktor, 2 – płaszcz grzewczy, 3 – dozowanie roztworu i ciała stałego, 4 – chłodnica, 5 – pompa perystaltyczna, 6 – pobór próbek do analizy, 7 – mieszadło mechaniczne, T – kontrola temperatury, N – regulator prędkości obrotowej mieszadła

Fig. 1. Schematic diagram of the laboratory installation. 1 – reactor, 2 – heating jacket, 3 – inlet of solution and solid phase, 4 – cooler, 5 – peristaltic pump, 6 – sample withdrawal, 7 – mixer, T – temperature control, N – mixer speed control

Badania doświadczalne rozpuszczalności talku wykonano z wykorzystaniem następujących rozpuszczalników: kwasu cytrynowego, kwasu propionowego, kwasu szczawiowego oraz heksametafosforanu sodu, dla zmiennych wartości temperatury (30-90 °C), stężenia rozpuszczalnika ($C=1,0-3,8 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$), liczby obrotów mieszadła (300-1100 1/min) i stałej wartości stężenia fazy stałej w zawiesinie (9,1 % wag.).

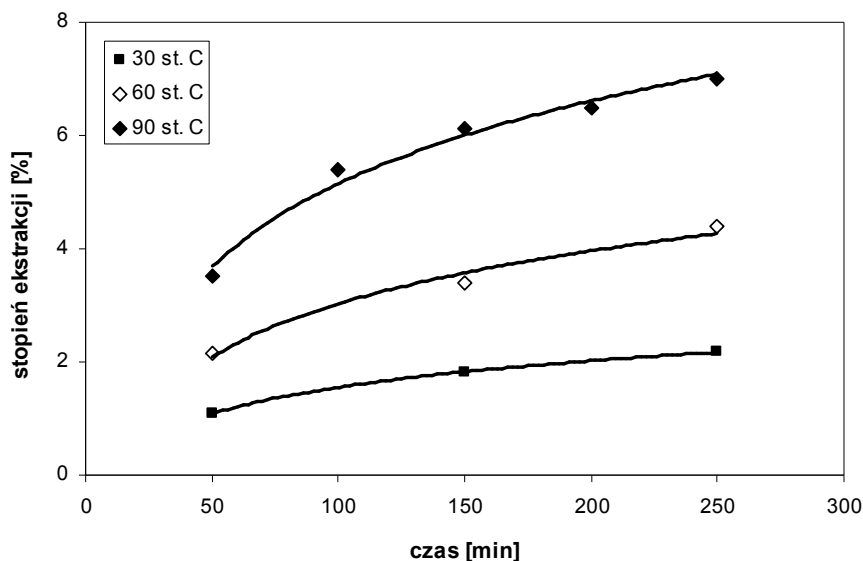
W badaniach wykorzystano talk techniczny (TALK 325 MESH dostarczony przez Przedsiębiorstwo Przemysłowo Handlowe „STANDARD” sp. z o.o.), którego skład można przybliżyć wzorem $3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, zawierający 30 % wag. tlenku magnezu. Na podstawie wykonanych badań rozkładu ziarnowego minerału stwierdzono, że wartość mediany objętościowego rozkładu rozmiarów cząstek badanego minerału jest równa ok. 12 μm .

3. OMÓWIENIE WYNIKÓW BADAŃ

Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że stopień ekstrakcji magnezu z minerału do roztworu po ok. 4 godzinach prowadzenia procesu rozpuszczania

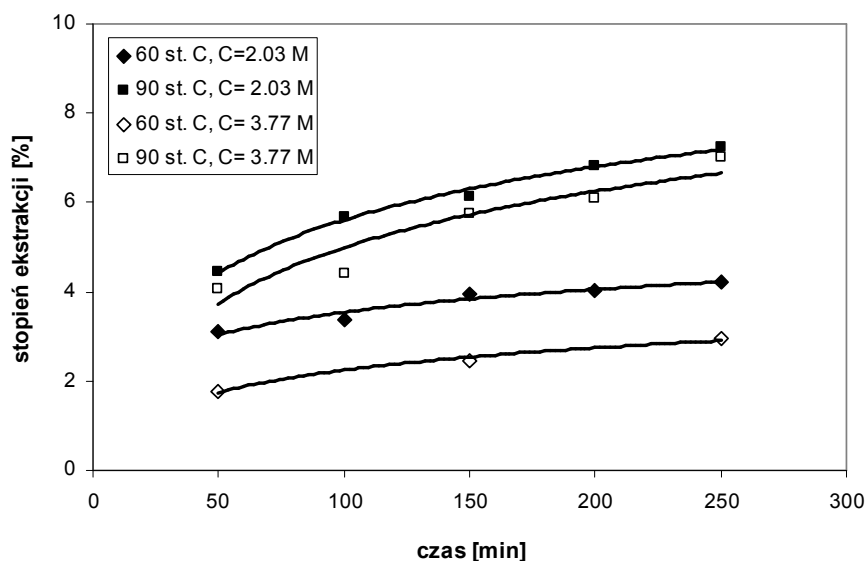
wynosi od ok. 0,8 % dla roztworu heksametafosforanu sodu, do 1,5-4,3 % dla kwasu propionowego, 2-7,3 % dla kwasu cytrynowego i 5,2-8,2 % dla kwasu szczawiowego.

Dla wszystkich badanych rozpuszczalników stwierdzono bardzo wyraźny wpływ temperatury na szybkość rozpuszczania i wartość stopnia ekstrakcji magnezu. Np. dla kwasu cytrynowego wzrost temperatury od 30 °C do 90 °C spowodował wzrost stopnia ekstrakcji magnezu od 2,2 % do 7 %. Ogólnie stwierdzono, że wzrost temperatury z 30 °C do 60°C powoduje prawie dwukrotny (1,5-2) wzrost stopnia ekstrakcji. Wpływ temperatury na szybkość rozpuszczania i stopień ekstrakcji magnezu w roztworach kwasu cytrynowego i propionowego przedstawiono na rysunkach 2-4. Podobny wyraźny wpływ temperatury na rozpuszczalność talku obserwowano we wcześniejszych pomiarach, prowadzonych z zastosowaniem kwasu octowego, siarkowego i chlorku amonowego [15].



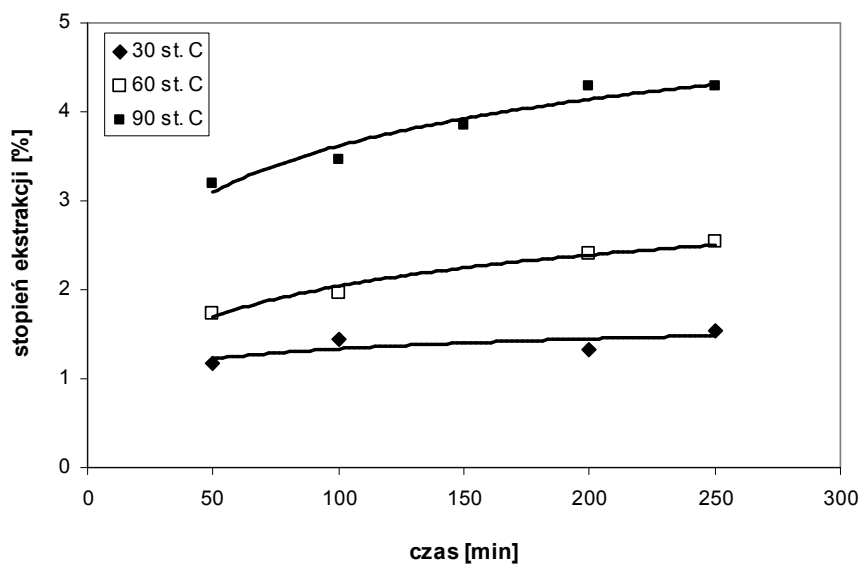
Rys. 2. Wpływ temperatury na stopień ekstrakcji magnezu w 1,03 M roztworze kwasu cytrynowego (N=600 l/min)

Fig. 2. The effect of temperature on extraction of Mg in 1.03 M citric acid solution (N=600 l/min)



Rys. 3. Wpływ temperatury na stopień ekstrakcji Mg w roztworach kwasu cytrynowego (N=600 l/min)

Fig. 3. The effect of temperature on extraction of Mg from talc in citric acid solutions (N=600 l/min)



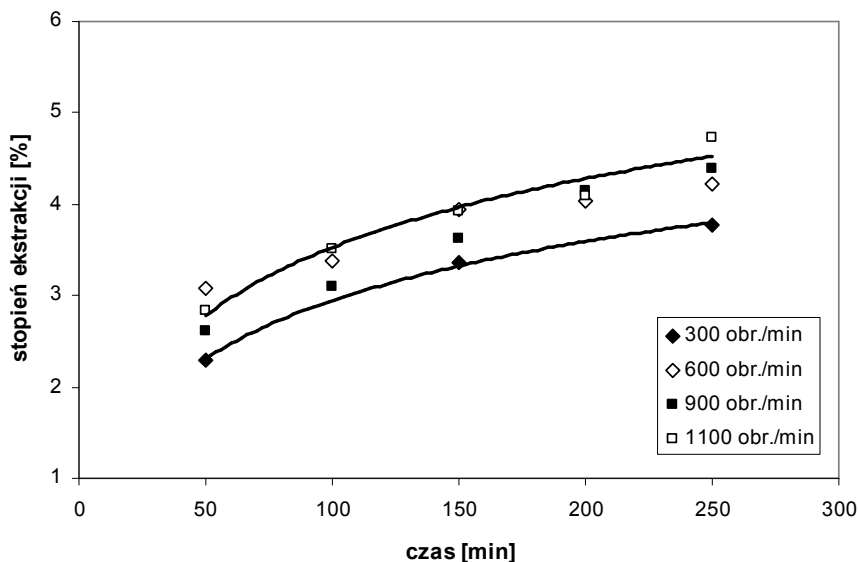
Rys. 4. Wpływ temperatury na stopień ekstrakcji magnezu w 1,02 M roztworze kwasu propionowego (N=600 l/min)

Fig. 4. The effect of temperature on extraction of Mg from talc in 1.02 M propionic acid (N=600 l/min)

W badaniach stwierdzono także niewielki wpływ stężenia rozpuszczalnika i prędkości obrotowej mieszadła na szybkość rozpuszczania talku. Wpływ prędkości obrotowej mieszadła na rozpuszczalność talku pokazano na rysunkach 5 i 6. Z uwagi na niewielki wpływ prędkości obrotowej mieszadła powyżej 600 obr./min na stopień ekstrakcji magnezu, na rysunku 4 przedstawiono krzywe dotyczące skrajnych wartości prędkości obrotowej stosowanych w badaniach, tzn. 300 i 1100 obr./min.

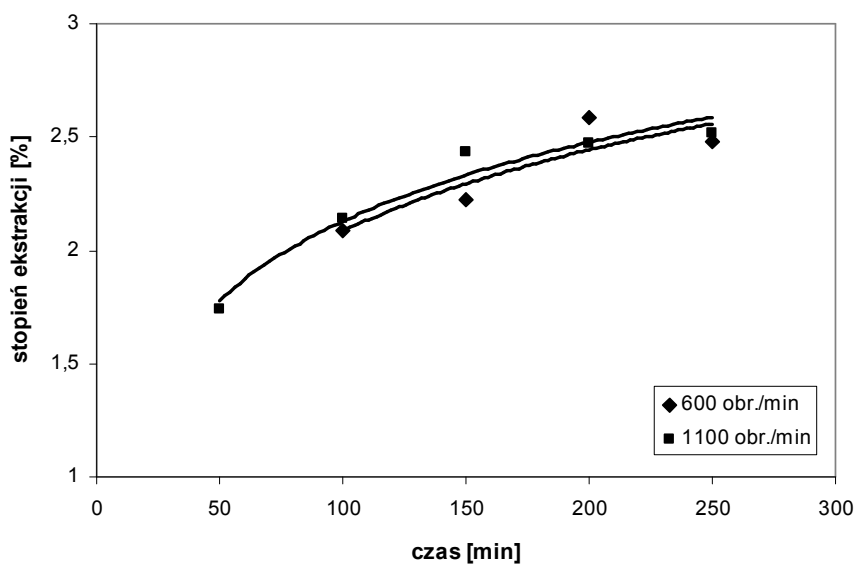
Dla większości badanych rozpuszczalników zwiększenie stężenia z 2 do 3,8 M powodowało spadek uzyskiwanych wartości stopnia ekstrakcji magnezu, co widać wyraźnie na rysunkach 7-9, a także na rysunku 3. Jednocześnie dla stężenia ok. 2 M obserwowano największe uzyskiwane w badaniach wartości stopnia ekstrakcji Mg.

Spśród wszystkich rozpuszczalników stosowanych w badaniach prezentowanych w niniejszej pracy największe wartości stopnia ekstrakcji, dla porównywalnych warunków prowadzenia procesu rozpuszczania, uzyskano w roztworach kwasu szczawowego. Porównanie wyników badań doświadczalnych prowadzonych z zastosowaniem różnych rozpuszczalników przedstawiono na rysunkach 10 i 11.



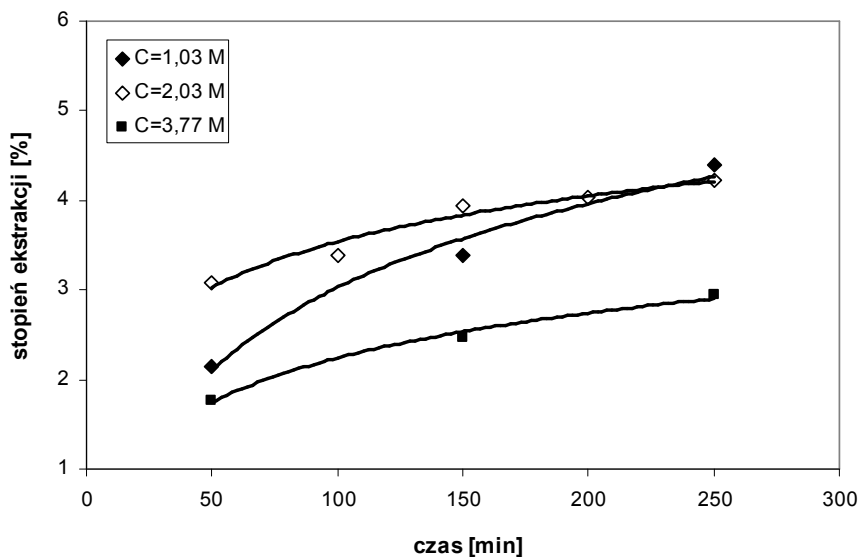
Rys. 5. Wpływ prędkości obrotowej mieszadła na stopień ekstrakcji magnezu z talku w 2,03 M roztworze kwasu cytrynowego ($t=60\text{ }^{\circ}\text{C}$)

Fig. 5. The effect of stirrer speed on the extraction of Mg from talc in 2.03 M citric acid for $t=60\text{ }^{\circ}\text{C}$



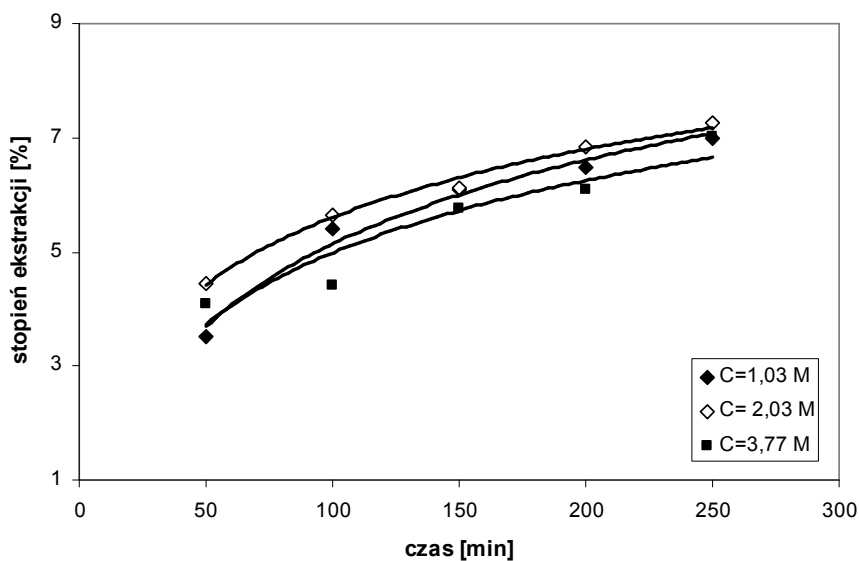
Rys. 6. Wpływ prędkości obrotowej mieszadła na stopień ekstrakcji Mg z talku w 2,04 M roztworze kwasu propionowego ($t=60\text{ }^{\circ}\text{C}$)

Fig. 6. The effect of stirrer speed on the extraction of Mg from talc in 2.04 M propionic acid for $t=60\text{ }^{\circ}\text{C}$



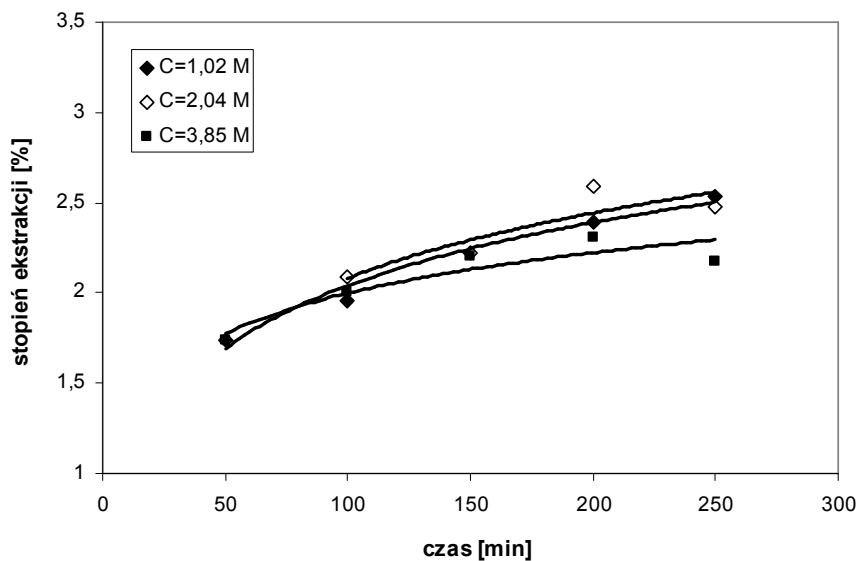
Rys. 7. Wpływ stężenia roztworu kwasu cytrynowego na stopień ekstrakcji magnezu z talku w temperaturze $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($N=600\text{ 1/min}$)

Fig. 7. The effect of concentration of citric acid solution on the extraction of Mg in $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($N=600\text{ 1/min}$)



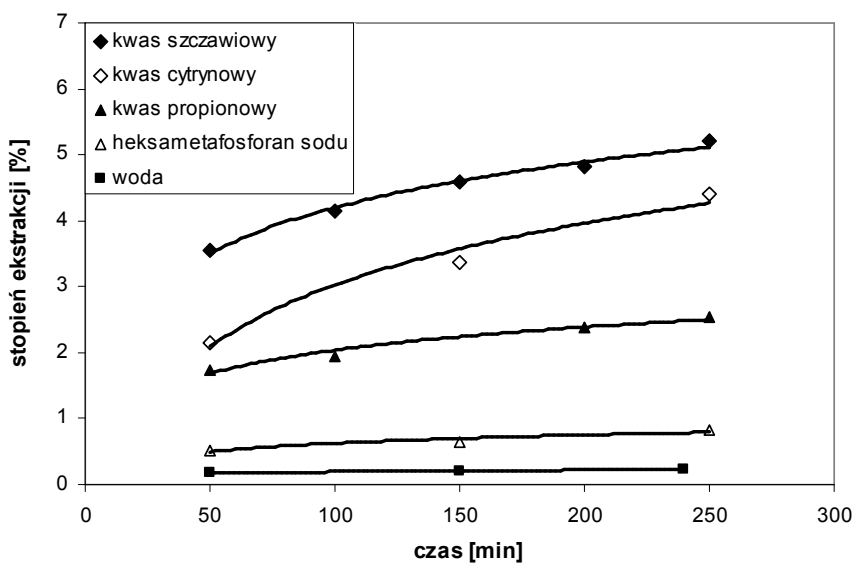
Rys. 8. Wpływ stężenia roztworu kwasu cytrynowego na stopień ekstrakcji magnezu z talku w temperaturze 90 °C (N=600 1/min)

Fig. 8. The effect of concentration of citric acid solution on the extraction of Mg in 90 °C (N=600 1/min)



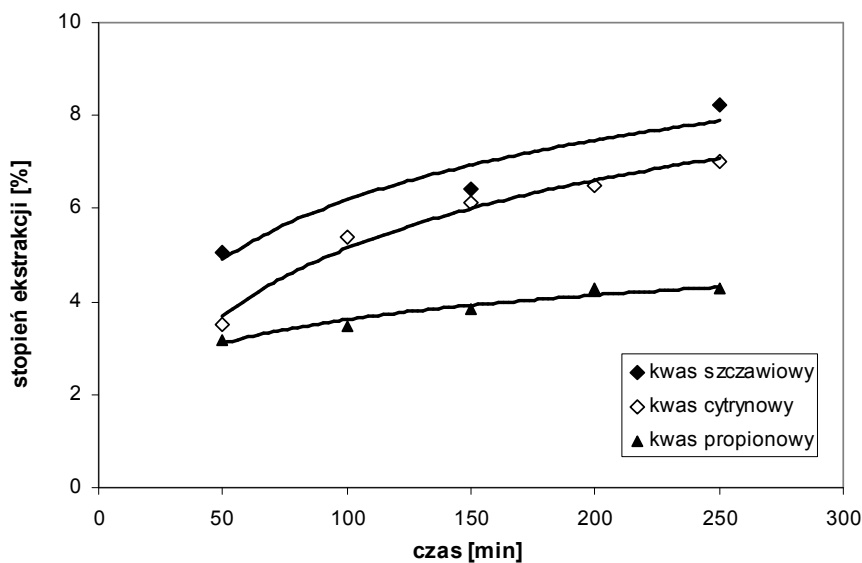
Rys. 9. Wpływ stężenia roztworu kwasu propionowego na stopień ekstrakcji magnezu z talku w temperaturze 60 °C (N=600 1/min)

Fig. 9. The effect of concentration of propionic acid solution on the extraction of Mg in 60 °C (N=600 1/min)



Rys. 10. Stopień ekstrakcji magnezu z talku w 1 M roztworach rozpuszczalników, w temperaturze 60 °C, dla prędkości obrotowej mieszadła N=600 1/min

Fig. 10. Fraction of Mg extraction from talc in 1 M concentration of solvents in 60°C (N=600 1/min)



Rys. 11. Stopień ekstrakcji magnezu z talku w 1 M roztworach rozpuszczalników, w temperaturze 90 °C, dla prędkości obrotowej mieszadła N=600 1/min

Fig. 11. Fraction of Mg extraction from talc in 1 M concentration of solvents in 90°C (N=600 1/min)

Uzyskane w badaniach wartości stopnia ekstrakcji magnezu z talku w roztworach kwasu szczawiowego są porównywalne do wartości uzyskanych we wcześniejszych badaniach w roztworach kwasu siarkowego, a więc silnego kwasu nieorganicznego [15]. Jednak wartości stopnia ekstrakcji Mg otrzymane zarówno we wcześniejszych jak i obecnie prowadzonych badaniach są nadal niewystarczające z punktu widzenia możliwości wykorzystania talku w procesie mineralnej karbonatyzacji.

Zastosowanie talku w procesie mineralnej karbonatyzacji możliwe jest jedynie po termicznej obróbce tego minerału, prowadzącej do zmiany struktury krystalograficznej [16, 17].

WNIOSKI

- Na podstawie przeprowadzonych badań rozpuszczalności talku z zastosowaniem wybranych rozpuszczalników organicznych stwierdzono wyraźny wpływ temperatury na szybkość rozpuszczania i stopień ekstrakcji magnezu z minerału do roztworu. Wniosek ten dotyczy wszystkich badanych rozpuszczalników.
- Jednocześnie stwierdzono niewielki wpływ prędkości obrotowej mieszadła i stężenia roztworu na rozpuszczalność talku. W przypadku kwasu cytrynowego i propionowego wzrost stężenia roztworu z 2 M do 3,8 M powodował zmniejszenie stopnia ekstrakcji Mg. Podobny wpływ stężenia obserwowano w przypadku chlorku amonowego [15].
- Najwyższe wartości stopnia ekstrakcji magnezu uzyskano w przypadku kwasu szczawiowego. Po 4 godzinach prowadzenia procesu rozpuszczania w temperaturze 90 °C, z zastosowaniem 1 M roztworu kwasu szczawiowego, filtrat zawierał 8,2 % magnezu zawartego w mineralu. Uzyskane wartości stopnia ekstrakcji magnezu z talku w roztworach kwasu szczawiowego są porównywalne do wartości uzyskanych w roztworach kwasu siarkowego, silnego kwasu nieorganicznego [15].
- Otrzymane wartości stopnia ekstrakcji Mg są niewystarczające z punktu widzenia możliwości wykorzystania talku w procesie mineralnej karbonatyzacji. Zastosowanie talku w procesie mineralnej karbonatyzacji wymaga wcześniejszego procesu termicznej konwersji minerału.

OZNACZENIA - SYMBOLS

C	– koncentracja, mol·dm ⁻³ concentration
N	– prędkość obrotowa mieszadła, 1/min, obr./min stirrer speed
t	– temperatura, °C temperature

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE - REFERENCES

- [1] Praca zbiorowa z udziałem WARMUZIŃSKI K., JASCHIK M., TAŃCZYK M., red. METZ B., DAVIDSON O., DE CONINCK H., LOOS M., MEYER L., *Carbon Dioxide Capture and Storage. Special Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*, Chapter 3: Capture. Cambridge University Press, Cambridge, 2005.
- [2] HUIJGEN W.J.J., COMANS R.N.J., *Carbon dioxide sequestration by mineral carbonation. Literature Review*. ECN-C-03-016, Report ECN-Clean Fossil Fuels Environmental Risk Assessment, February, 2003.
- [3] LACKNER K.S., WENDT C.H., BUTT D.P., JOYCE JR. E.L., SHARE D.H., *Carbon Dioxide Disposal in Carbonate Minerals*. Energy, 1995, 20, 1153.
- [4] LACKNER K.S., BUTT D.P., WENDT C.H., *Progress on Binding CO₂ in Mineral Substrates*. Energy Convers. Mgmt., 1997, 38, S259.
- [5] HÄNCHEN M., KREYER S., MAZZOTTI M., LACKNER K.S., *Validation of a population balance model for olivine dissolution*. Chem. Eng. Sci., 2007, 62, 6412.
- [6] PRIGIOBBE V., COSTA G., BACIOCCHI R., HÄNCHEN M., MAZZOTTI M., *The effect of CO₂ and salinity on olivine dissolution kinetics at 120°*. Chem. Eng. Sci., 2009, 64, 3510.
- [7] HUIJGEN W.J.J., WITKAMP G-J., COMANS R.N.J., *Mechanisms of aqueous wollastonite carbonation as a possible CO₂ sequestration process*. Chem. Eng. Sci., 2006, 61, 4242.
- [8] HÄNCHEN M., PRIGIOBBE V., STORTI G., SEWARD T.M., MAZZOTTI M., *Dissolution kinetics of forsteritic olivine at 90-150°C including effects of the presence of CO₂*. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2006, 70, 4403.
- [9] PARK A-H.A., FAN L-S., *CO₂ mineral sequestration: physically activated dissolution of serpentine and pH swing process*. Chem. Eng. Sci., 2004, 59, 5241.
- [10] TEIR S., KUUSIK R., FOGELHOLM C-J., ZEVENHOVEN R., *Production of magnesium carbonates from serpentinite for long-term storage of CO₂*. Int. J. Miner. Process., 2007, 85, 1.
- [11] MAROTO-VALER M.M., FAUTH D.J., KUCHTA M.E., ZHANG Y., ANDRESEN J.M., *Activation of magnesium rich minerals as carbonation feedstock materials for CO₂ sequestration*. Fuel Process. Technol., 2005, 86, 1627.
- [12] BALDYGA J., HENCZKA M., SOKOLNICKA K., *Sekwestracja ditlenku węgla metodą przyspieszonej karbonatyzacji mineralów*. Inż. Ap. Chem., 2009, Nr 5, 17.
- [13] TEIR S., REVITZER H., ELONEVA S., FOGELHOLM C-J., ZEVENHOVEN R., *Dissolution of natural serpentinite in mineral and organic acids*. Int. J. Miner. Process., 2007, 83, 36.
- [14] KAKIZAWA K., YAMASAKI A., YANAGISAWA Y., *A new CO₂ disposal process via artificial weathering of calcium silicate accelerated by acetic acid*. Energy, 2001, 26, 341.
- [15] JASCHIK J., WARMUZIŃSKI M., JASCHIK M., *Wykorzystanie talku w procesie mineralnej karbonatyzacji – badania doświadczalne rozpuszczalności*. Inż. Ap. Chem., 2010, Nr 4, 28.
- [16] Patent US2007/0261947 A1: *Process for Sequestration of Carbon Dioxide by Mineral Carbonation*.
- [17] Patent US2010/0196235 A1: *Process for Sequestration of Carbon Dioxide by Mineral Carbonation*.

JOLANTA JASCHIK, KRZYSZTOF WARMUZIŃSKI, MANFRED JASCHIK

EXPERIMENTAL INVESTIGATIONS ON DISSOLUTION OF TALC IN MINERAL CARBONATION PROCESS

The process of mineral carbonation, based on reaction of CO₂ with metal oxides, is regarded as one of the options for the abatement of carbon dioxide. The reaction leads to stable and environmentally neutral carbonates which can then be stored or used. The drawbacks of mineral carbonation are due to slow kinetics, large amounts of minerals that have to be employed and high cost, which severely limit the

application of this process on a large scale. A natural source of alkali metal oxides are minerals containing silicates of calcium and magnesium, e.g. wollastonite, serpentine, olivine and talc.

The studies presented so far in literature lead to a conclusion that, in aqueous solutions, it is possible to realize the carbonation at rates that may enable practical implementation of the process. As the dissolution of minerals is the rate limiting step for the whole process, the solubility of various minerals, including wollastonite, serpentine and olivine in a number of solvents (mainly organic and inorganic acids) has been extensively studied. Most often acetic and citric acids are proposed.

In the present paper the dissolution of mineral talc in selected organic compounds was investigated. The measurements were made in a laboratory installation whose principal element was a 1 dm³ reactor equipped with a heating jacket, a draft tube with 4 baffles and a propeller mixer. The experimental investigations were done for different values of temperature (30-90 °C), solvent concentration (1-3.8 M) and stirrer speed (300-1110 1/min). The solutions of citric acid, propionic acid, oxalic acid and sodium heksametaphosphate were used.

The dissolution process was carried out for about 4 hours. During the experiments, the samples of the suspension were withdrawn using a pump. The suspension was immediately filtered and the concentrations of Ca²⁺ and Mg²⁺ ions were determined in the filtrate by complexometric titration using EDTA. Then the degree of extraction of calcium and magnesium from the solid to the solution was evaluated.

Based on the experiments a clear effect was found of temperature on the solubility of talc for all studied solvents. It was also concluded that the fraction of Mg extraction was only weakly affected by concentration of solution and the stirrer speed. In the case of citric acid and propionic acid solutions, the increase in solvent concentration from 2 M to about 3.8 M leads to the decrease in the extraction degree. The highest values of the degree of Mg extraction was found for the oxalic acid. After the dissolution process carrying out in 90 °C using 1 M oxalic acid, about 8.2 % of mass of magnesium was released from talc to the solution. The values obtained for the oxalic acid are similar to that for the sulphuric acid, which was presented in [15].

The values of fraction of Mg extraction found in the present paper: 0.8 % for sodium heksametaphosphate, 1.5-4.3 % for propionic acid, 2-7.3 % for citric acid and 5.2-8.2 % for oxalic acid and the values obtained in the studies presented in [15] are insufficient for the carbonation process.

ANNA GANCARCZYK, GRAŻYNA BARTELMUS

WPŁYW SZYBKOZMIENNEGO PRZEPŁYWU 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 złożo 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 cieczonego, 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 przesuwana 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:

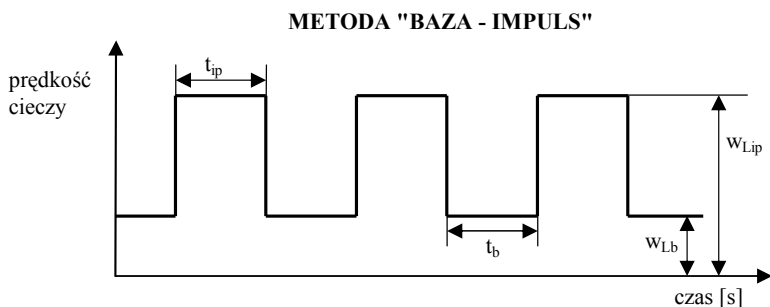
– współczynnika podziału (ang. split, S), definiowanego jako:

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

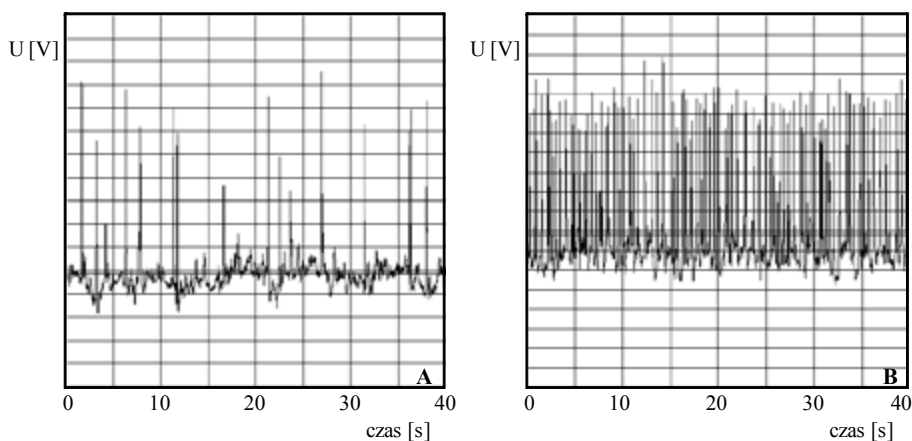
– średniej prędkości cieczy:

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

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 złożę, 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 zapobiegnięcie niepożądaney reakcji następcej, 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].

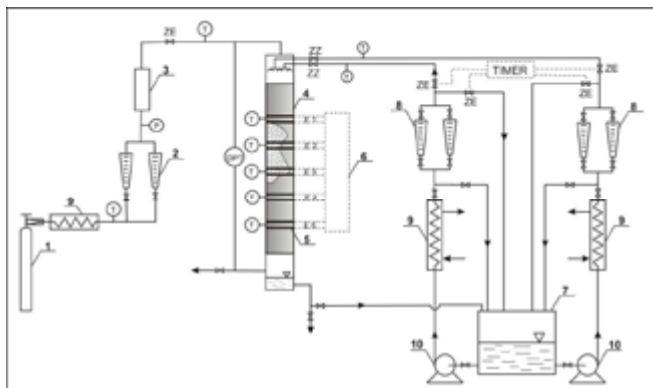
Dlatego celem pracy była szczegółowa analiza parametrów hydrodynamicznych reaktora pracującego w reżimie LIPF FAST prowadzonym metodą BAZA-IMPULS. Fazę ciekłą stanowiły roztwory różniące się właściwościami fizykochemicznymi. Bazę porównawczą dla danych uzyskanych w reżimie LIPF FAST stanowiły eksperymenty 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 ciekłą 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 pulsy 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 ($t = 21^{\circ}\text{C}$)

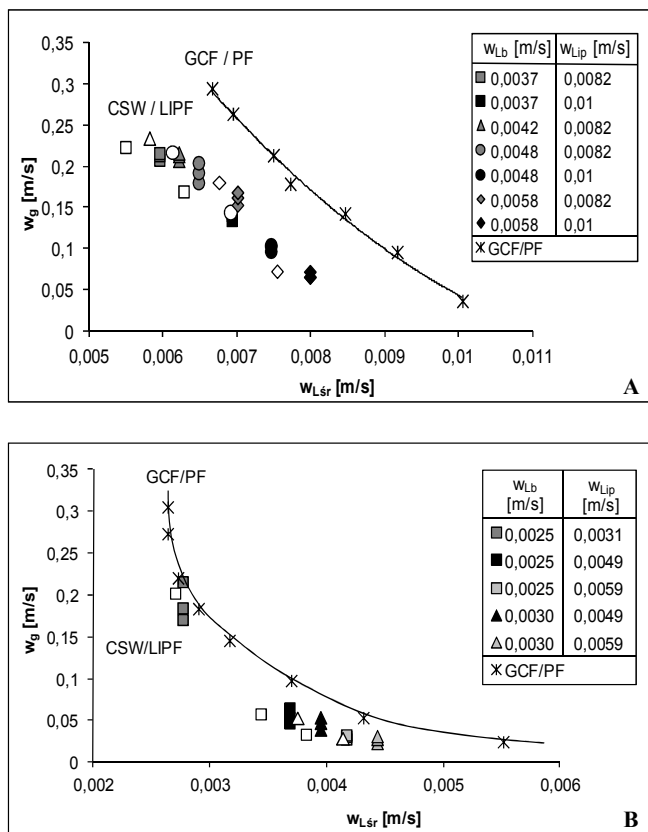
Nr	Faza ciekła	Gęstość [kg/m^3]	Lepkość $\cdot 10^3 [\text{Pa}\cdot\text{s}]$	Napięcie powierzchniowe $\cdot 10^3 [\text{N/m}]$
1	woda	999,8	1,04	72,4
2	r-r gliceryny (ok. 30% wag.)	1072,2	2,5	72,0
3	r-r gliceryny (ok. 45% wag.)	1111,8	4,14	68,8
4	r-r metanolu (ok. 24% wag.)	960,1	1,64	45,8

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.



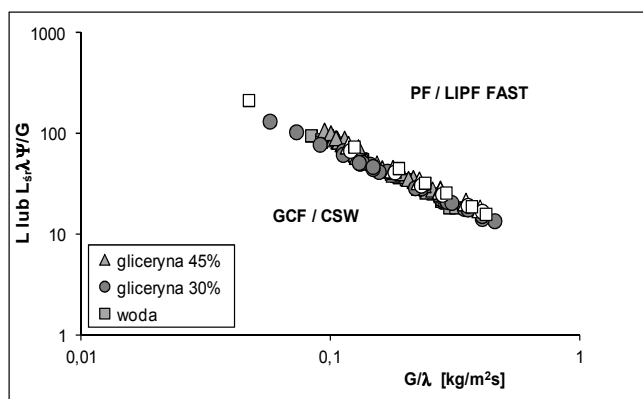
Rys. 4. Wpływ zmiany prędkości cieczy w bazie i w impulsie na położenie linii zmiany reżimu CSW/LIPF FAST dla cykli symetrycznych – punkty pełne oraz niesymetrycznych – punkty puste. Układy: azot – woda (A), azot – metanol 24% (B)

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 przesuwają się ku mniejszym prędkościom fazy gazowej. Podobną zależność można zaobserwować dla stałej prędkości impulsu cieczy: ze wzrostem prędkości cieczy w bazie granica zmiany reżimu przesuwają 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 zbliżne 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).



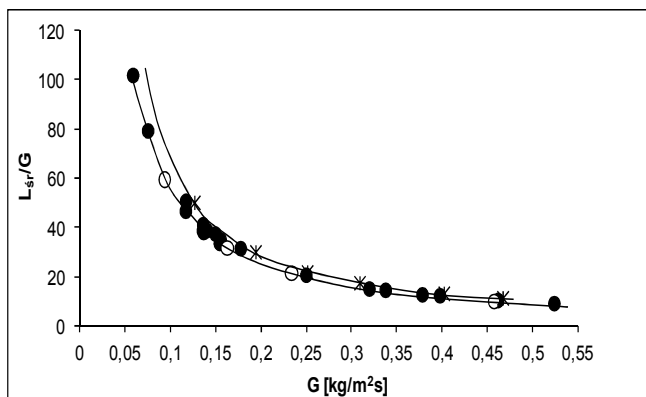
Rys. 5. Mapa przepływu dla szybkich cykli zmian zraszania (GCF/PF – punkty puste, CSW/LIPF FAST – punkty pełne)

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.

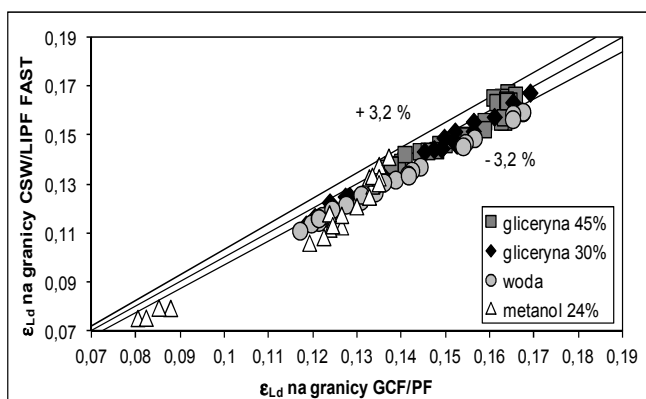
Jak już wspomniano wcześniej, wymuszony przepływ pulsacyjny, otrzymany metodą szybkozmiennych cykli, traktowany jest jako rozszerzenie naturalnego przepływu pulsacyjnego na obszar niskich częstotliwości pulsacji. Można wysunąć zatem

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.



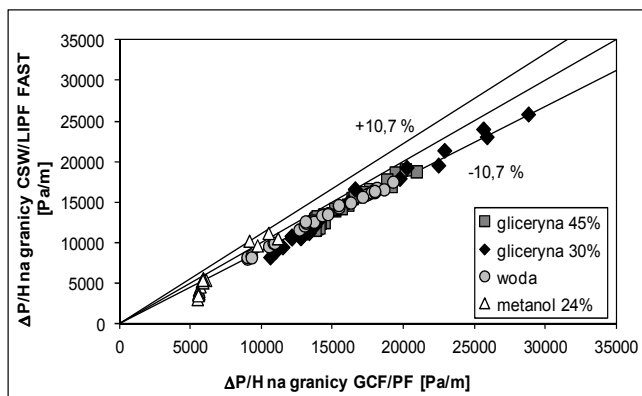
Rys. 6. Linie zmiany reżimów hydrodynamicznych GCF/PF (krzyżyki) i CSW/LIPF FAST (cykle symetryczne – punkty pełne, cykle niesymetryczne – punkty puste); układ: azot – roztwór gliceryny 30%
Fig. 6. Transition lines GCF/PF (crosses) and CSW/LIPF FAST regime (symmetrical – solid points and nonsymmetrical 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

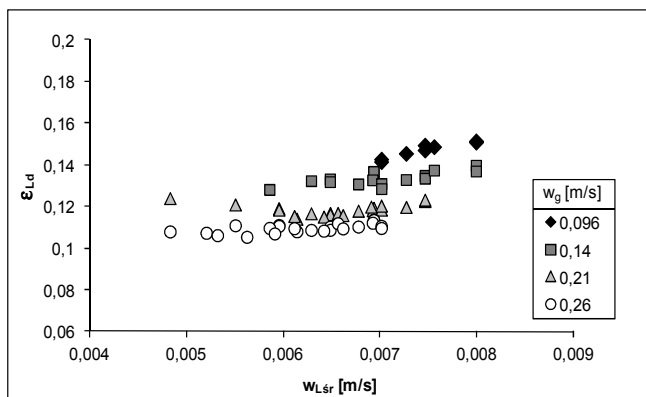
Fig. 8. Comparison between the pressure drop on the transition GCF/PF and the CSW/LIPF FAST regimes for systems used

Wpływ właściwości fizykochemicznych cieczy stosowanych w badaniach na położenie linii zmiany reżimu z przepływu stróżkowego 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 przesuwana się ku mniejszym średnim prędkościom fazy ciekłej, natomiast obniżenie napięcia powierzchniowego (roztwór metanolu 24%) przesuwana tę granicę ku jeszcze mniejszym średnim prędkościom zraszania, przy ekwiwalentnych prędkościach fazy gazowej.

3.2. ZAWIESZENIE CIECZOWE I SPADEK CIŚNIENIA GAZU W ZŁOŻU

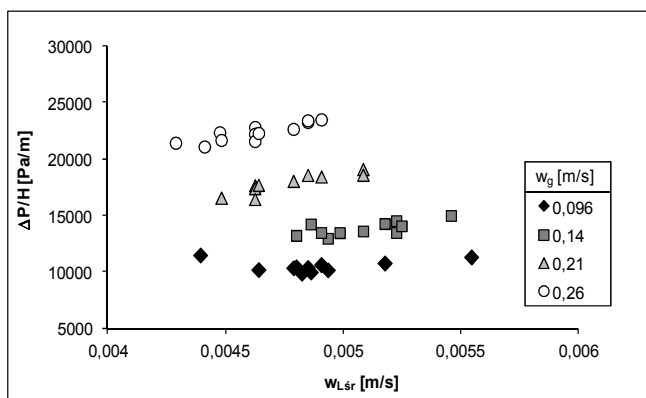
Zawieszenie cieczone i spadek ciśnienia gazu w złożu to dwa kluczowe parametry hydrodynamiczne, których znajomość jest niezbędna przy projektowaniu i przenoszeniu skali aparatu. Wielkość $\Delta P/H$ jest nierozdzielnie związana z ilością cieczy zatrzymanej w złożu, bowiem im większa jest wartość ϵ_{Ld} 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 cieczonego 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

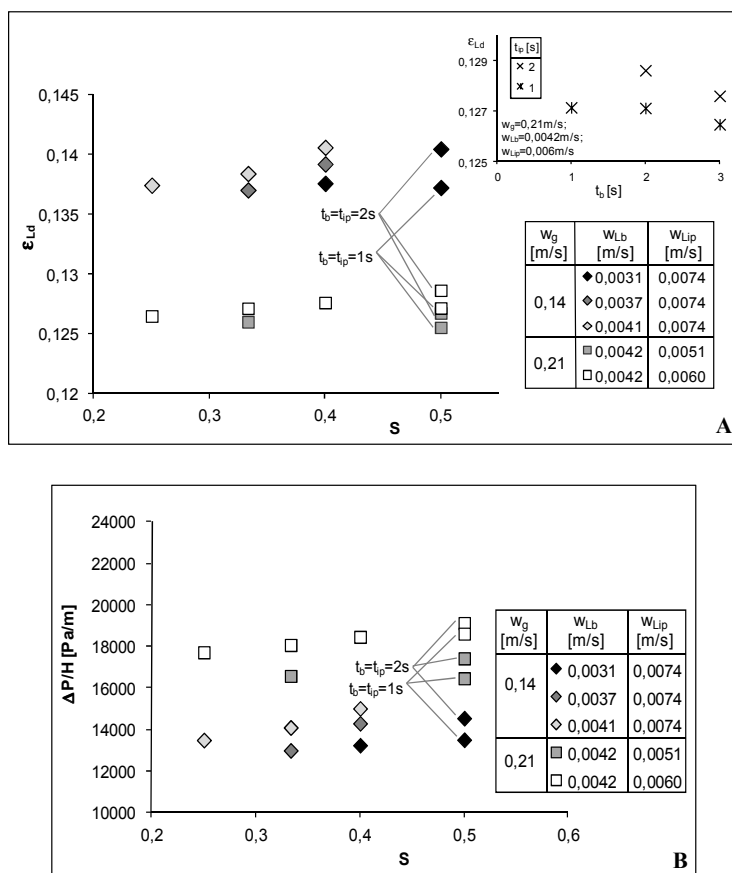


Rys. 10. Wpływ prędkości gazu i cieczy na wysokość spadków ciśnienia gazu w złożu w reżimie LIPF FAST; układ: azot – gliceryna 30%

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.

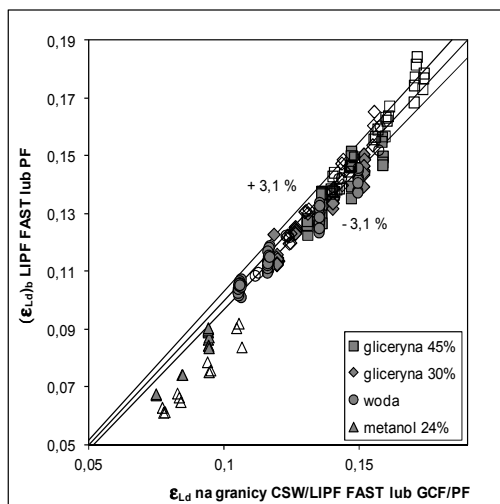


Rys. 11. Wpływ parametrów opisujących cykliczny przepływ cieczy przez złożę na wartość zawieszenia cieczowego (A) i spadku ciśnienia gazu w złożu (B) dla układu azot – gliceryna 30%

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.



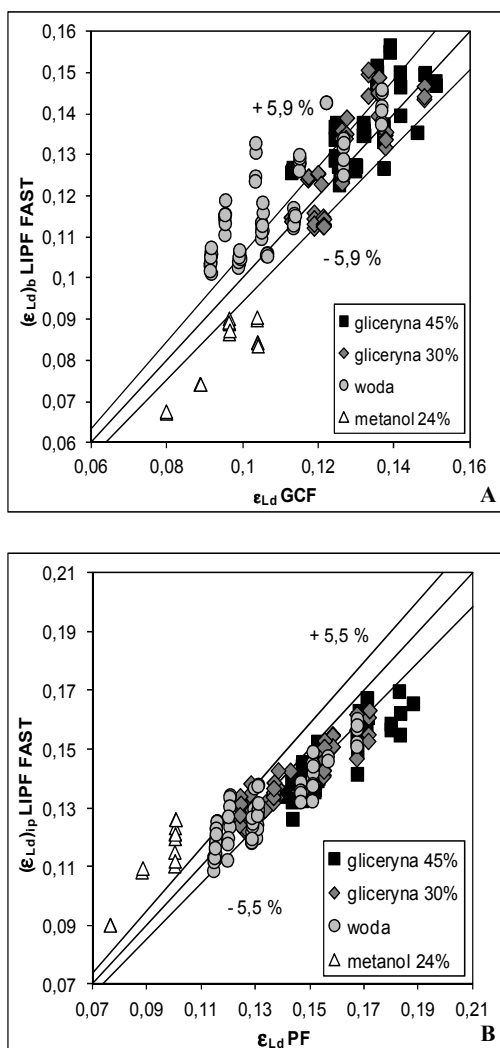
Rys. 12. Porównanie bazowego zawieszenia cieczowego w reżimie LIPF FAST (punkty pełne) oraz PF (punkty puste) z zawieszeniem cieczowym na granicy zmiany reżimów odpowiednio CSW/LIPF FAST i GCF/PF

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 szybkosmiennych, 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 $(w_L)_{GCF}=(w_L)_{LIPF}$ oraz $(w_L)_{PF}=(w_L)_{LIPF}$. 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 zbieżne 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.

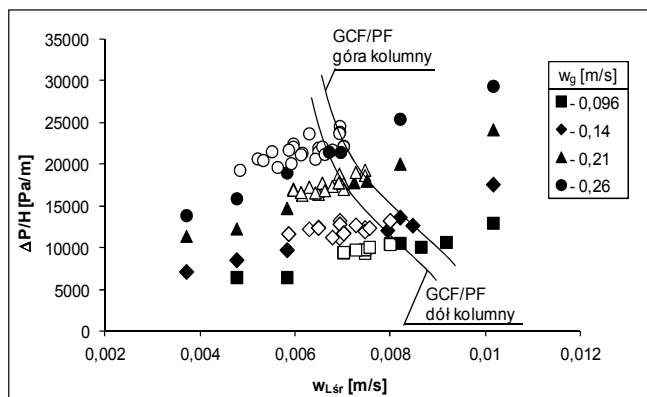


Rys. 13. Porównanie wartości zawieszenia ciekowego w bazie (A) oraz w impulsie (B) otrzymanych w reżimie LIPF FAST z otrzymanymi odpowiednio w reżimach GCF i PF

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

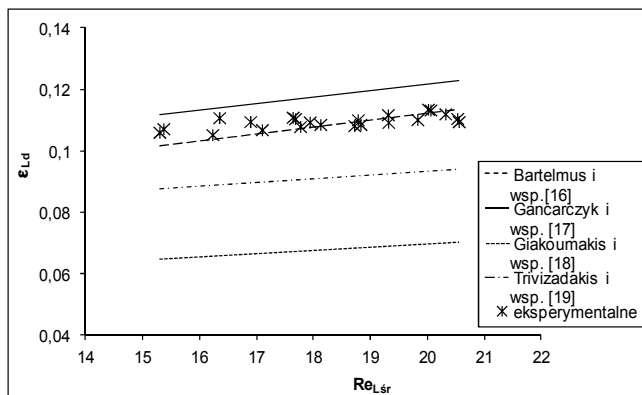
Wpływ właściwości fizykochemicznych cieczy na wartość zawieszenia cieczowego oraz spadku ciśnienia gazu w złożu w reżimie LIPF FAST jest taki sam jak dla reżimu LIPF SLOW czy naturalnego reżimu pulsacyjnego, tzn. zarówno wartość ϵ_{Ld} jak i $\Delta P/H$ rośnie ze wzrostem lepkości roztworu. Obniżenie 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:

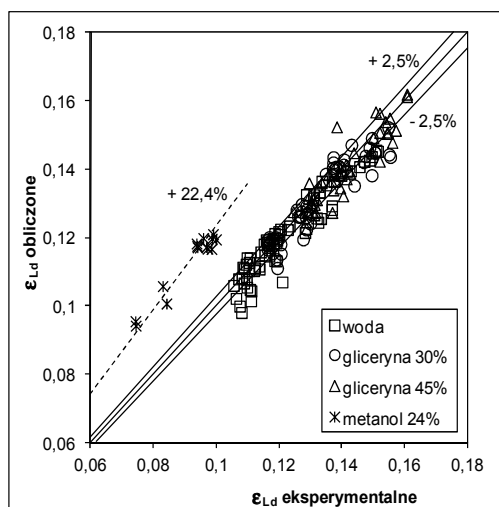
$$S_{Ld} = 3,304 \cdot (Re_{Lsr})^{0,5} \cdot (Ga'_{Lsr})^{-0,396} \cdot \left(\frac{ad_p}{\epsilon} \right)^{0,65} \quad (3)$$

z największą dokładnością koreluje dane eksperymentalne ($\epsilon_y=2,5\%$ i $\sigma_{st}=1,2\%$) (rys. 16). Wyjątkiem są wartości ϵ_{Ld} otrzymane dla roztworu metanolu 24%, który w warunkach pomiarów pienił 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

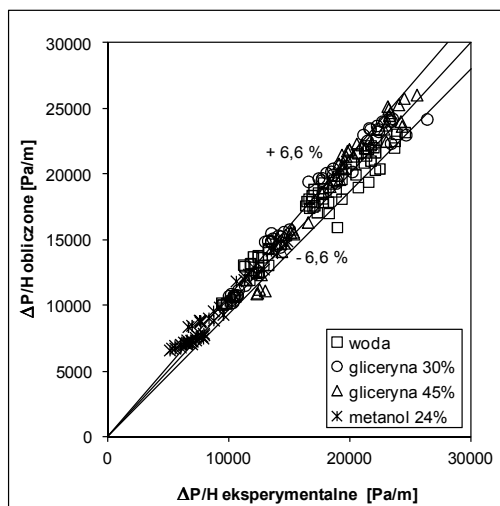
Jedynie w pracach Bartelmus i wsp. [16, 20] oraz Gancarczyk i wsp. [17] znaleźć można równanie korelujące wartości $\Delta P/H$, które proponowane jest zarówno dla cykli szybko- jak i wolnozmiennych. Równanie to, mające postać:

$$F = 12231 \cdot \left(\frac{\text{Re}_g}{\text{Re}_{Lsr}} \right)^{0,7} \cdot \left(\frac{\sigma_w}{\sigma_L} \right)^{0,05} \quad (4)$$

gdzie

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

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, $kg \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}$
$Ga' = \frac{d_p^3 \rho (\rho_g \ddot{\gamma} + \Delta P_{Lg})}{\mu^2}$	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, $\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$

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

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 SUPERSSCRIPTS

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., MECHEIJSSEN 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, Republika 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., KOSTOGLIOU 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.

MARZENA IWANISZYN¹, JOANNA OCHOŃSKA², JOANNA ŁOJEWSKA², BOŻENA JANUS¹,
TADEUSZ KLESZCZ¹, ANDRZEJ KOŁODZIEJ^{1,3}

OPORY PRZEPŁYWU, TRANSPORT CIEPŁA I MASY DLA TRÓJKĄTNYCH WYPEŁNIEŃ KRÓTKOKANAŁOWYCH. BADANIA EKSPERYMENTALNE

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

2 - Uniwersytet Jagielloński, Wydział Chemii, ul. Ingardena 3, 30-060 Kraków

3 - Politechnika Opolska, Wydział Budownictwa, ul. Katowicka 48, 45-061 Opole

Trójkątne struktury krótkokanałowe są bardzo krótkimi monolitami o kształcie przekroju poprzecznego kanału zbliżonym do trójkąta równobocznego. Długość kanału struktury jest na tyle krótka, że w przeważającej jego części, występuje rozwijający się przepływ laminarny. Zjawisko to powoduje znaczny wzrost współczynników wnikania ciepła i masy, ale też wzrost oporów przepływu w porównaniu z klasycznymi monolitami o długich kanałach. Podczas pomiarów wnikania ciepła struktury krótkokanałowe były ogrzewane płynącym przez nie prądem elektrycznym. W celu uzyskania rozwiązania dla transportu masy zastosowano analogię transportu ciepła i masy dla przepływu laminarnego. Opory przepływu mierzono przy pomocy mikromanometru Recknagla i miernika elektronicznego. Wyniki otrzymane dla struktur trójkątnych porównano z najczęściej używanymi monolitami ceramicznymi i złożem ziaren usypanych.

Triangular short-channel structures are very short monoliths of triangular cross-sectional channel shape. The length of the channel structure is so short, that for the most part of the channel, the developing laminar flow occurs. This phenomenon leads to highly enhanced heat and mass transfer, but the flow resistance is increased as well compared with classic long channel monoliths. During the heat transfer experiments the structures were heated by strong electric current flowing directly through them. The heat transfer experimental results were transformed to the mass transfer representation using heat and mass transfer analogy for the laminar flow. The flow resistance was measured using the Recknagel micromanometer and electronic indicator. The results obtained for the triangular structures were compared with the commonly used ceramic monolith and packed bed.

1. WPROWADZENIE

Powszechnie używane reaktory ze złożem ziaren usypanych są raczej konserwatywnym rozwiązaniem. Przy intensywnej wymianie masy wykazują znaczne opory

przepływu, a współczynnik efektywności katalizatora jest niewielki, co prowadzi do jego słabego wykorzystania. Z drugiej strony reaktory monolityczne zapewniają niewielkie opory przepływu, jednak transport masy jest w nich mało intensywny, co może ograniczać ogólną szybkość procesu, szczególnie dla szybkich reakcji katalitycznych. Dlatego powszechnie badane są nowe struktury o bardziej intensywnym transporcie masy, niż ma to miejsce w przypadku monolitów, i o stosunkowo małych oporach przepływu.

Struktury krótkokanałowe zostały zaproponowane przez Kołodzieja i Łojewską [1,2,3]. Struktury te definiuje się jako krótkie monolity o różnych kształtach przekrojów poprzecznych kanałów. Wewnątrz krótkich kanałów występuje tzw. rozwijający się przepływ laminarny. Krótkie kanały o różnych kształtach przekrojów poprzecznych zostały porównane w pracach Kołodzieja i Łojewskiej [1,2] pod kątem współczynników wnikania ciepła i masy oraz oporów przepływu. Stwierdzono, że struktury trójkątne i sinusoidalne mogą być bardziej efektywne niż monolity czy złoża ziaren usypanych.

Prezentowane badania są kontynuacją prac Kołodzieja i wsp. [3,4].

2. PODSTAWOWE DEFINICJE

Przepływ płynów w kanałach kapilarnych jest zazwyczaj przepływem laminarnym. Po przebyciu pewnej drogi w kanałach o niewielkich rozmiarach (średnicach ekwiwalentnych) w kanale formuje się określony, zależny od kształtu przekroju poprzecznego profil prędkości; dla kanału okrągłego jest to profil paraboliczny. Przepływ taki nazywany jest przepływem laminarnym rozwiniętym lub przepływem Hagen-Poiseuille'a. W tym zakresie bezwymiarowe wielkości opisujące transport pędu (współczynniki Fanninga – bezwymiarowy opór przepływu), liczba Nusselta (bezwymiarowy współczynnik wnikania ciepła) i liczba Sherwooda (bezwymiarowy współczynnik wnikania masy) są stałe, w szczególności nie zależą od prędkości płynu, liczby Reynoldsa i właściwości fizyko-chemicznych płynu; zależą natomiast od kształtu kanału. Natomiast w pobliżu wlotu do kanału, w tzw. odcinku wlotowym (rozbiegowym), występuje laminarny przepływ rozwijający się (nieuformowany). W tym zakresie wymienione wielkości (współczynniki Fanninga oraz liczby Nusselta i Sherwooda) zależą silnie od liczby Reynoldsa; są one zazwyczaj znacznie większe niż ich wartości w zakresie przepływu rozwiniętego.

W prezentowanej pracy stosowane jest konsekwentnie podejście prezentowane przez Shaha i Londona [5]. Oporo przepływu są wyrażone w postaci współczynników Fanninga zdefiniowanych jako:

$$f = \frac{\Delta P}{L} \frac{\varepsilon^2 D_h}{2w_0^2 \rho} \quad (1)$$

i wyrażone w funkcji bezwymiarowej hydrodynamicznej długości kanału dla przepływu rozwijającego się [5]:

$$L^+ = \frac{L}{D_h \text{Re}} \quad (2)$$

Średnica hydrauliczna D_h wyrażona jest wzorem:

$$D_h = \frac{4A_c}{O} = \frac{4\epsilon}{a} \quad (3)$$

odpowiednio dla pojedynczego kanału i struktury wypełniającej reaktor.

Rozwiązanie teoretyczne Fleminga i Sparowa [6] dla rozwijającego się przepływu laminarnego w krótkich kanałach trójkątnych ma postać:

$$(f \cdot \text{Re}) = 13,333 + 0,8031 \cdot (L^+)^{-0,731} \quad (4)$$

Dla w pełni rozwiniętego przepływu laminarnego w kanałach trójkątnych Shah [7] podaje wartość $(f \cdot \text{Re}) = 13,333$.

Korelacja przedstawiona w pracy Kołodzieja [4] jest opisana zależnością:

$$(f \cdot \text{Re}) = 13,333 + 0,124 \cdot (L^+)^{-1,01} \quad (5)$$

Liczba Nusselta jest funkcją bezwymiarowej cieplnej długości kanału L^* , która z kolei jest odwrotnością liczby Graetza [5]:

$$L^* = \frac{L}{D_h \text{Re Pr}} = \frac{\pi}{4} \frac{1}{Gz} \quad (6)$$

Rozwiązania teoretyczne równania Fouriera-Kirchhoffa (F-K) dla kanału trójkątnego przedstawione przez Wibulswasa [8] dla warunków brzegowych $\langle T \rangle$ (stała temperatura ściany) i $\langle H \rangle$ (stały strumień ciepła) mają postać:

$$Nu_T = 2,47 + 0,299 \cdot (L^*)^{-0,598} \quad (7)$$

$$Nu_H = 3,111 + 0,448 \cdot (L^*)^{-0,608} \quad (8)$$

Dla w pełni rozwiniętego przepływu laminarnego $Nu_T = 2,47$ i $Nu_H = 3,111$.

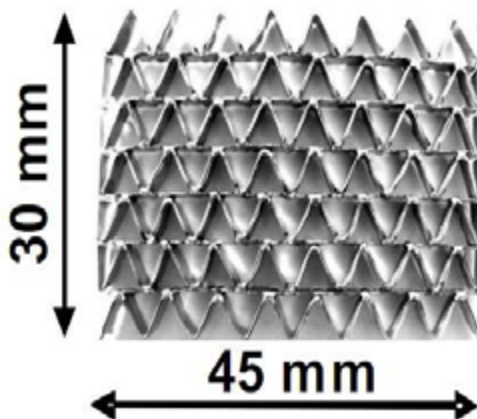
Korelacja sporządzona w pracy Kołodzieja [4] składa się z dwóch członów: pierwszy to równanie (8), a drugi to poprawka wyprowadzona na podstawie wyników eksperymentalnych:

$$Nu = (3,111 + 0,448 \cdot L^{*-0,608}) \cdot 0,978 \cdot \exp(-9,96 \cdot \text{Pr} \cdot L^*) \quad (9)$$

3. METODA POMIARÓW EKSPERYMENTALNYCH

W prezentowanej pracy wykonano badania dla struktur trójkątnych o długościach kanałów 15 i 10 mm, podczas gdy w pracy Kołodzieja [4] długość kanału wynosiła 3 mm. W trakcie dalszych badań zostaną wykonane eksperymenty dla struktur trójkątnych o długościach kanałów 5 i 20 mm.

Strukturę trójkątną, która została poddana badaniom, przedstawia rys. 1. Struktura trójkątna została wykonana z metalu – Kanthalu. Struktura składała się z trójkątów równobocznych, przy czym kąty trójkątów były lekko zaokrąglone. Podstawa każdego trójkąta wynosiła 5,5 mm, wysokość – 4,5 mm, powierzchnia właściwa – $1314,4 \text{ m}^{-1}$, wolna objętość – 0,945, średnica hydrauliczna – 2,876 mm. Ze względu na fakt, iż struktura była ogrzewana prądem elektrycznym, paski zygzakowate były dwa razy grubsze (0,10 mm) i dwa razy dłuższe niż paski proste, co zapewniało w przybliżeniu jednakowy opór elektryczny każdego z pasków tworzących strukturę.



Rys.1. Krótkokanałowa struktura trójkątna
Fig.1. Triangular short-channel structure

Metoda prowadzenia pomiarów była taka sama, jak w pracy Kołodzieja i Łojewskiej [3,9]. Podczas pomiarów struktura trójkątna była umieszczona w reaktorze o przekroju prostokątnym, 45 x 30 mm. W trakcie pomiarów wnikania ciepła struktura krótkokanałowa była ogrzewana płynącym przez nią prądem elektrycznym o natężeniu dochodzącym do 150 A. Uzyskane liczby Reynoldsa obejmowały zakres od 32 do 2860. Temperatury płynącego powietrza i powierzchni kanałów były mierzone kilkoma małymi termoparami. Różnica temperatury pomiędzy powierzchnią struktury i strumieniem powietrza wynosiła od 15 do 55 K. Opory przepływu mierzono przy pomocy mikromanometru Recknagla i miernika elektronicznego.

4. WYNIKI POMIARÓW

4.1. OPORY PRZEPŁYWU

Podczas pomiarów oporów przepływu dla struktury trójkątnej 15 mm uzyskano 156 punktów pomiarowych, które skorelowano zależnością:

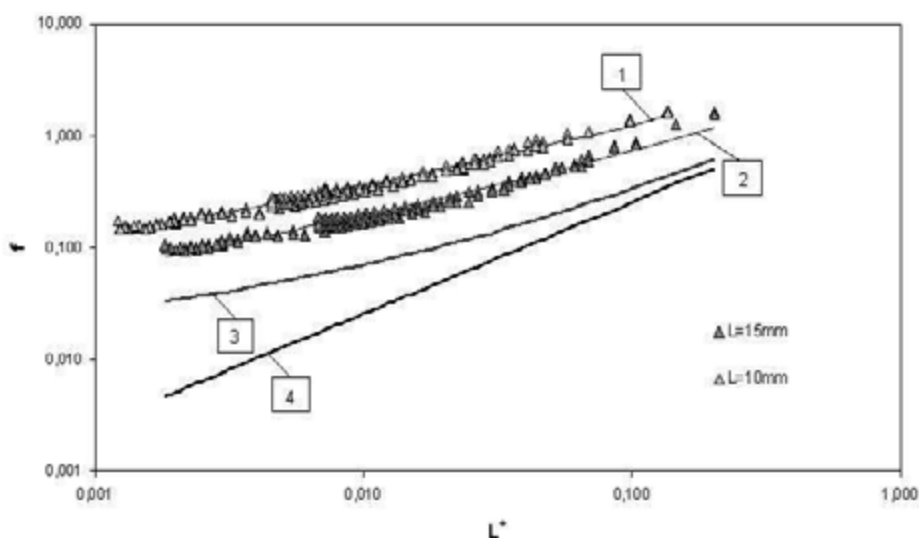
$$(f \cdot Re) = 13,333 + 7,122 \cdot (L^+)^{-0,545} \quad (10)$$

Błąd średni wynosi 9,6%, błąd maksymalny 38%, współczynnik korelacji $R^2=0,95$. Dla struktury trójkątnej 10 mm uzyskano 156 punktów pomiarowych, które skorelowano zależnością:

$$(f \cdot Re) = 13,333 + 8,237 \cdot (L^+)^{-0,568} \quad (11)$$

Błąd średni wynosi 16,6%, błąd maksymalny 29%, współczynnik korelacji $R^2=0,98$.

Rys. 2 przedstawia wyniki doświadczalne wraz z opracowanymi korelacjami. Na rysunku umieszczono również dla porównania rozwiązania teoretyczne.



Rys.2. Wyniki pomiarów oporów przepływu dla struktur krótkokanałowych trójkątnych – zależność współczynników Fanninga od bezwymiarowej hydrodynamicznej długości kanału L^+ . Linia 1 – równanie (10), linia 2 – równanie (11), linia 3 – rozwiązanie teoretyczne Fleminga i Sparowa [6], linia 4 – w pełni rozwinięty przepływ laminarny (Shah [7])

Fig.2. Pressure drop experimental results for the triangular short-channel structures – Fanning friction factor vs. dimensionless hydrodynamic channel length L^+ . Line 1 – eq. (10), line 2 – eq. (11), line 3 – theoretical solution of Fleming and Sparow [6], line 4 – fully developed laminar flow (Shah [7])

Z wykresu na rys.2 wynika, że eksperymentalnie uzyskane współczynniki Fanninga leżą powyżej przewidywań teoretycznych Fleminga i Sparowa [6] oraz wartości dla w pełni rozwiniętego przepływu laminarnego [7]. Jednakże rozkład punktów pomiarowych dla struktur jest identyczny z przewidywaniami Fleminga i Sparowa [6]. Powodem rozbieżności punktów eksperymentalnych z teorią mogą być zaokrąglone rogi i nierówne boki trójkątów, a także nieuwzględnienie powierzchni czołowej struktury powodującej opór czołowy oraz poprzeczne składowe wektora prędkości na wlocie do kanału.

Współczynniki Fanninga dla struktury trójkątnej 10 mm leżą nieco powyżej struktury trójkątnej 15 mm. Wynika to z długości kanałów obu struktur. Udział powierzchni czołowej struktury w całkowitych oporach przepływu jest dla kanałów krótszych większy, niż dla dłuższych.

4.2. TRANSPORT CIEPŁA

Podczas pomiarów wnikania ciepła dla struktury trójkątnej 15 mm uzyskano 252 punkty pomiarowe, które skorelowano zależnością:

$$Nu = (3,111 + 0,448 \cdot L^{*-0,608}) \cdot 0,582 \cdot (Pr \cdot L^*)^{-0,17} \quad (12)$$

Błąd średni wynosi 4,8%, błąd maksymalny 23,9%, współczynnik korelacji $R^2=0,96$. Pierwszy człon to teoretyczne równanie (8) dla warunku brzegowego $\langle H \rangle$, a drugi to poprawka eksperymentalna.

Dla struktury trójkątnej 10 mm uzyskano 246 punkty pomiarowe, które skorelowano zależnością:

$$Nu = (3,111 + 0,448 \cdot L^{*-0,608}) \cdot 0,488 \cdot (Pr \cdot L^*)^{-0,18} \quad (13)$$

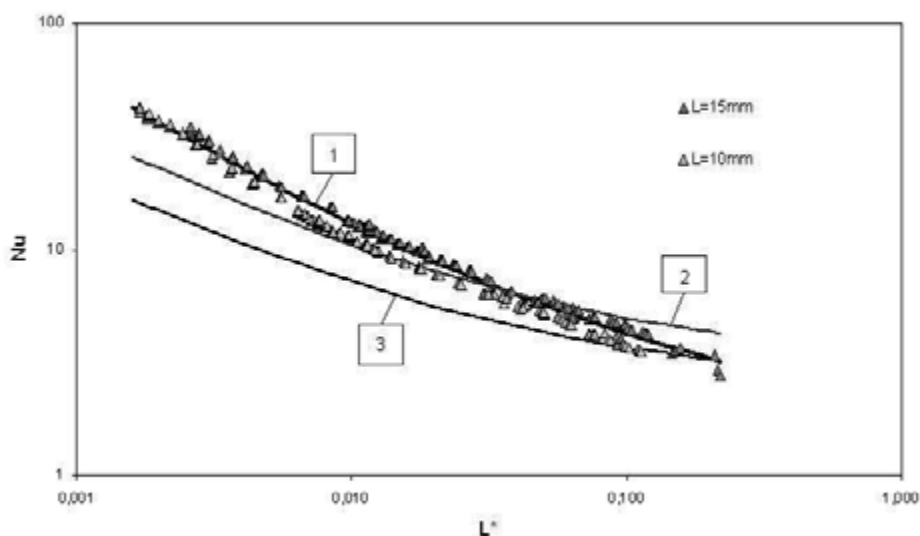
Błąd średni wynosi 7%, błąd maksymalny 15,1%, współczynnik korelacji $R^2=0,94$. Ponownie, pierwszy człon to równanie (8), a drugi to poprawka.

Rys. 3 przedstawia wyniki doświadczalne wraz z opracowanymi korelacjami. Na rysunku umieszczono również dla porównania rozwiązania teoretyczne.

Z uwagi na uzyskanie zbliżonych wyników dla obu badanych struktur zdecydowano się opisać je wspólnym równaniem korelacyjnym:

$$Nu = (3,111 + 0,448 \cdot L^{*-0,608}) \cdot 0,561 \cdot (Pr \cdot L^*)^{-0,16} \quad (14)$$

Błąd średni wynosi 8,1%, błąd maksymalny 19,3%, współczynnik korelacji $R^2=0,84$.



Rys.3. Wnikanie ciepła dla struktur krótkokanałowych trójkątnych – zależność liczb Nusselta od bezwymiarowej cieplnej długości kanału dla przepływu rozwijającego się L^* . Linia 1 – równanie (14), rozwiązanie teoretyczne Wibulswasa [8]; linia 2 – warunek $\langle H \rangle$, linia 3 – warunek $\langle T \rangle$

Fig.3. Heat transfer for the triangular short-channel structures – Nusselt number vs. dimensionless channel length L^* . Line 1 – eq. (14), theoretical solution of Wibulswasa [8]; line 2 – boundary condition $\langle H \rangle$, line 3 – boundary condition $\langle T \rangle$

Z wykresu na rys. 3 wynika, że zależność liczby Nusselta od bezwymiarowej cieplnej długości kanału dla obu badanych struktur trójkątnych jest niemalże identyczna. Eksperymentalnie uzyskane liczby Nusselta dla obu struktur dla dużych wartości liczb Reynoldsa (małych wartości L^*) leżą blisko rozwiązań teoretycznych Wibulswasa [8] dla warunku brzegowego $\langle H \rangle$, a nawet są nieco większe dla $Re > 189$ ($L^* < 0,038$) w przypadku struktury trójkątnej 15 mm i dla $Re > 345$ ($L^* < 0,0136$) w przypadku struktury trójkątnej 10 mm. Jednakże dla małych liczb Reynoldsa (dużych L^*) punkty eksperymentalne leżą bliżej rozwiązań teoretycznych Wibulswasa [8] dla warunku brzegowego $\langle T \rangle$, a nawet są nieco mniejsze dla $Re < 34$ ($L^* > 0,21$) w przypadku struktury trójkątnej 15 mm. Powodem różnic pomiędzy eksperymentem a teorią poza wymienionymi wcześniej może być przewodzenie ciepła w strukturze powodujące wyrównywanie jej temperatury.

4.3. TRANSPORT MASY

Niezależnych pomiarów wnikania masy nie przeprowadzono. W celu uzyskania opisu wnikania masy wykorzystano analogię opisaną w pracy Kołodziej i Łojewskiej [9]. Zakładając taką samą geometrię kanałów, takie same warunki brzegowe i takie same pole prędkości przepływu, rozwiązania równań Fouriera-Kirchhoffa (F-K) dla

wnikania ciepła i masy mają identyczną postać. Jediną różnicą jest zamiana liczb kryterialnych Nu na Sh , Pr na Sc i L^* na L^{*M} , gdzie L^{*M} to bezwymiarowa masowa długość kanału dla przepływu rozwijającego się opisana zależnością:

$$L^{*M} = \frac{L}{D_h Re Sc} = \frac{\pi}{4} \frac{1}{Gz^M} \quad (15)$$

Analogia dla przepływu laminarnego opiera się na stosunku rozwiązań teoretycznych:

$$\frac{Sh_{exp}}{Nu_{exp}} = \frac{Sh_t}{Nu_t} = \frac{f(L^{*M}, Sc)}{f(L^*, Pr)} \quad (16)$$

Szerszą dyskusję problematyki analogii transportu ciepła i masy przedstawiono w pracy Iwaniszyn i wsp. [10].

Rozwiązania teoretyczne Wibulswasa [8] równań (7) i (8) dla opisu transportu masy przyjmą postać:

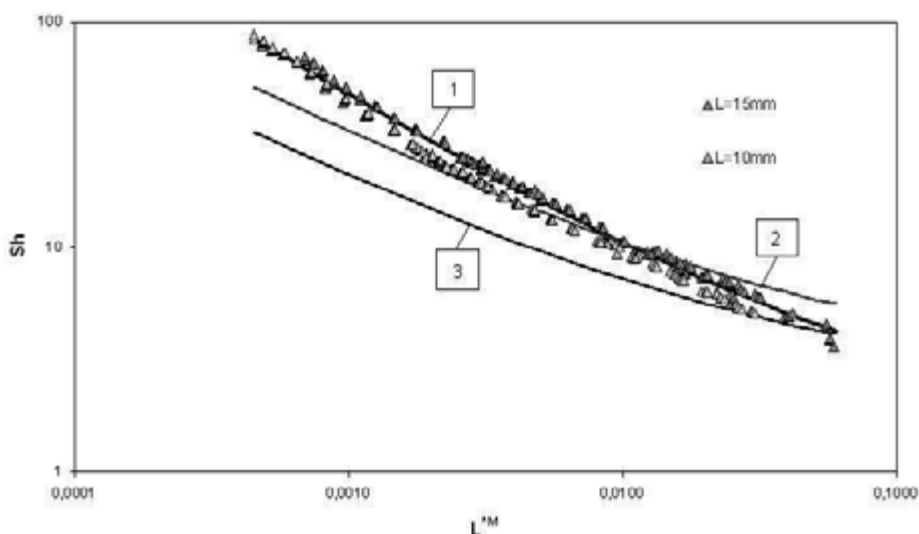
$$Sh_T = 2,47 + 0,299 \cdot (L^{*M})^{-0,598} \quad (17)$$

$$Sh_H = 3,111 + 0,448 \cdot (L^{*M})^{-0,608} \quad (18)$$

Korelacja opisująca transport ciepła (14) dla transportu masy przyjmie postać:

$$Sh = (3,111 + 0,448 \cdot L^{*M-0,608}) \cdot 0,561 \cdot (Sc \cdot L^{*M})^{-0,16} \quad (19)$$

Rys. 4 przedstawia wyniki eksperymentalne opisujące transport masy. Na rysunku umieszczono również dla porównania rozwiązania teoretyczne.

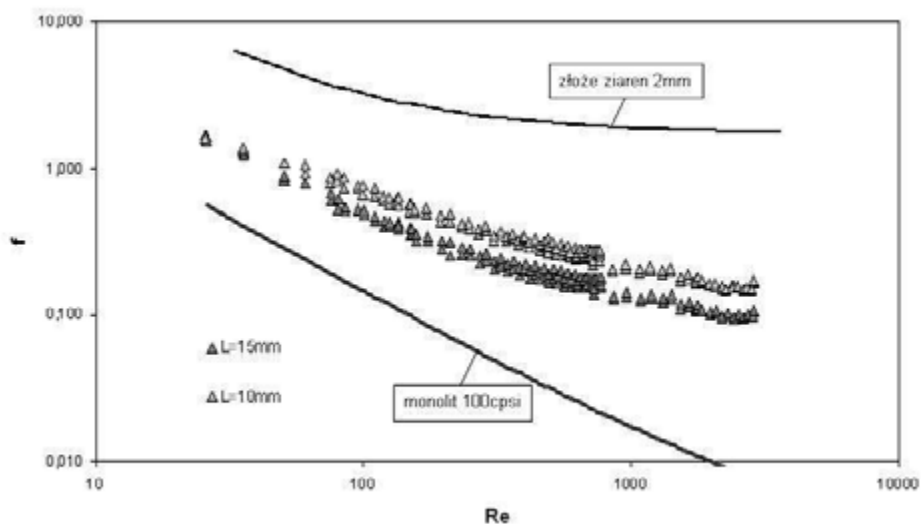


Rys.4. Wnikanie masy dla struktur krótkokanałowych trójkątnych – zależność liczby Sherwooda od bezwymiarowej masowej długości dla przepływu rozwijającego się L^{*M} . Linia 1 – równanie (19); rozwiązania teoretyczne Wibulswasa [8]; linia 2 – warunek $\langle H \rangle$, linia 3 – warunek $\langle T \rangle$

Fig.4. Mass transfer for the triangular short-channel structures – Sherwood number vs. dimensionless channel length L^{*M} . Line 1 – eq. (19); theoretical solutions of Wibulswas [8]; line 2 – boundary condition $\langle H \rangle$, line 3 – boundary condition $\langle T \rangle$

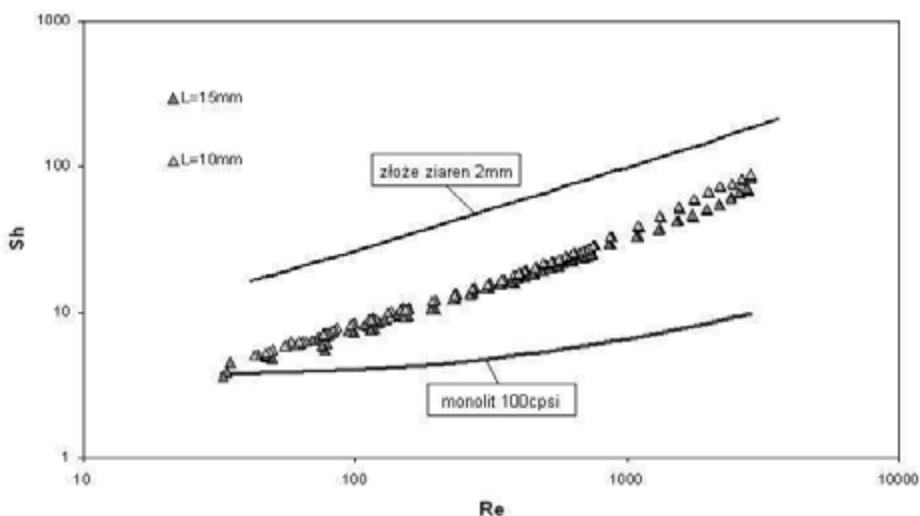
5. PORÓWNANIE Z INNYMI WYPEŁNIENIAMI REAKTORA

Wyniki uzyskane dla obydwu struktur trójkątnych zostały porównane z klasycznym monolitem 100 cpsi (channel per square inch - 100 kanałów na cal kwadratowy) i złożem ziaren usypanych o średnicy ziaren 2 mm. Rys. 5 prezentuje współczynniki Fanninga w funkcji liczb Reynoldsa dla struktur trójkątnych, monolitu i złoża ziaren. Natomiast na rys. 6 porównano liczby Sherwooda w funkcji liczb Reynoldsa. W celu obliczenia liczb Sherwooda i współczynników Fanninga dla monolitu zastosowano korelacje Hawthorna [11]. Liczby Sherwooda dla złoża ziaren obliczono z korelacji Wakao i Kagui [12], natomiast opory przepływu z równania Erguna.



Rys.5. Porównanie oporów przepływu dla struktur krótkokanałowych trójkątnych, klasycznego monolitu 100 cpsi i złoża ziaren 2mm – współczynniki Fanninga w funkcji liczb Reynoldsa

Fig.5. Comparison of flow resistance for triangular short-channel structure, classic 100 cpsi monolith and packed bed of 2 mm grains – Fanning friction factor vs. Reynolds number



Rys.6. Porównanie intensywności wnikania masy dla struktur krótkokanałowych trójkątnych, klasycznego monolitu 100 cpsi i złoża ziaren 2mm – liczby Sherwooda w funkcji liczb Reynoldsa

Fig.6. Comparison of mass transport for triangular short-channel structure, classic 100 cpsi monolith and packed bed of 2 mm grains – Sherwood vs. Reynolds number

Z wykresu na rys. 5 wynika, że opory przepływu dla obu struktur są znacznie mniejsze niż dla złoża ziaren, jednak są nieco większe niż w przypadku monolitu. Z wykresu na rys. 6 widać, że wnikanie masy jest mniej intensywne niż dla złoża ziaren, zwłaszcza dla mniejszych wartości liczb Re , ale bardziej intensywne niż dla monolitu. Stąd można wywnioskować, iż struktury trójkątne są rozwiązaniem pośrednim pomiędzy złożem ziaren usypanych a monolitem biorąc pod uwagę łącznie opory przepływu i intensywność wnikania masy.

6. WNIOSKI

W pracy zaproponowano równania opisujące opory przepływu oraz transport ciepła i masy dla struktur krótkokanałowych o przekroju trójkątnym. Dokładność uzyskanych korelacji wydaje się być zadowalająca. Korelacje opierają się na teoretycznych rozwiązaniach, do których dołączono poprawki wyprowadzone w oparciu o wyniki doświadczalne.

Korelacje opisujące transport masy uzyskano stosując analogię transportu ciepła i masy do wyników opisujących transport ciepła [10].

Struktury krótkokanałowe wydają się być interesującym rozwiązaniem jako wypełnienie reaktora. Porównując struktury trójkątne ze złożem ziaren i monolitem pod względem właściwości transportowych można wywnioskować, że są one rozwiązaniem pośrednim. Geometria struktur krótkokanałowych znacząco wpływa na ich charakterystyki transportowe i hydrodynamiczne. Co więcej, reaktor z wypełnieniem krótkokanałowym może być kilkakrotnie krótszy niż reaktor monolityczny, szczególnie w przypadku szybkich reakcji katalitycznych.

Podstawową zaletą struktur krótkokanałowych jest możliwość regulowania ich jednostkowych oporów przepływu i współczynników wnikania masy w relatywnie szerokim zakresie poprzez zmianę długości kanałów.

OZNACZENIA - SYMBOLS

a	– powierzchnia właściwa, m^{-1} reactor cross-sectional area
A_c	– przekrój poprzeczny kanału, m^2 channel cross-sectional area
c_p	– ciepło właściwe, $J\ kg^{-1}\ K^{-1}$ specific heat
D_A	– współczynnik dyfuzji, $m^2\ s^{-1}$ diffusivity
D_h	– średnica hydrauliczna, m hydraulic diameter
f	– współczynnik oporu hydrodynamicznego Fanninga, bezwymiarowy Fanning friction factor

G	– strumień masowy, kg s^{-1} mass stream
Gz	– liczba Graetza, $Gz = G c_p \lambda^{-1} L^{-1}$ Graetz number
k_C	– współczynnik wnikania masy, m s^{-1} mass transfer coefficient
L	– długość złoża, m bed length
L^+	– bezwymiarowa długość dla przepływu rozwijającego się (hydrodynamiczna) dimensionless length for the hydrodynamic entrance region
L^*	– bezwymiarowa długość dla przepływu rozwijającego się (termiczna) dimensionless length for the thermal entrance region
L^{*M}	– bezwymiarowa długość dla przepływu rozwijającego się (masowa) dimensionless length for the mass entrance region
Nu	– liczba Nusselta, $Nu = \alpha D_h \lambda^{-1}$ Nusselt number
O	– obwód kanału, m channel perimeter
Pr	– liczba Prandtla, $Pr = c_p \eta \lambda^{-1}$ Prandtl number
Re	– liczba Reynoldsa, $Re = w D_h \rho \eta^{-1}$ Reynolds number
Sc	– liczba Schmidta, $Sc = \eta \rho^{-1} D_A^{-1}$ Schmidt number
Sh	– liczba Sherwooda, $Sh = k_C D_h D_A^{-1}$ Sherwood number
w	– prędkość rzeczywista płynu, m s^{-1} interstitial fluid velocity
w_0	– prędkość średnia płynu (liczona na przekrój pustego aparatu), m s^{-1} superficial fluid velocity
ΔP	– opór przepływu, Pa pressure drop (flow resistance)
α	– współczynnik wnikania ciepła, $\text{W m}^{-2} \text{K}^{-1}$ heat transfer coefficient
ε	– wolna objętość void volume
η	– dynamiczny współczynnik lepkości, Pa s dynamic viscosity
λ	– współczynnik przewodzenia ciepła, $\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$ thermal conductivity
ρ	– gęstość, kg m^{-3} density

NDEKSY DOLNE I GÓRNE – SUBSCRIPTS AND SUPERSSCRIPTS

exp	– wartość eksperymentalna experimental
H	– warunek brzegowy $\langle H \rangle$ boundary condition $\langle H \rangle$ (constant heat flux)

- T – warunek brzegowy $\langle T \rangle$
boundary condition $\langle T \rangle$ (constant wall temperature)
- t – rozwiązanie teoretyczne równania Fouriera-Kirchhoffa
theoretical solution of the Fourier-Kirchhoff equation

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE - REFERENCES

- [1] KOŁODZIEJ A., ŁOJEWSKA J., *Short-Channel Structured Reactor for Catalytic Combustion: Design and Evaluation*. Chem. Eng. Process., 2007, 46, 637.
- [2] KOŁODZIEJ A., ŁOJEWSKA J., *Mass Prospect of compact afterburners based on metallic microstructures. Design and modelling*. Top. Catal., 2007, 42-43, 475.
- [3] KOŁODZIEJ A., ŁOJEWSKA J., ŁOJEWSKI T., IWANISZYN M., *Short-channel structures of triangular cross-section*. Int. J. Heat Mass Trans., 2011, 54, 3291.
- [4] KOŁODZIEJ A., *Strukturalne wypełnienia krótkokanałowe w reaktorach katalitycznych o intensywnym transporcie masy*. Prace Naukowe IIC PAN, 2009, Rozprawy Naukowe, Z. 3, dostępne w literaturze: www.iich.gliwice.pl.
- [5] SHAH R.K., LONDON A.L., *Laminar Flow Forced Convection in Ducts*. Academic Press, New York, 1978.
- [6] FLEMING D.P., SPAROW E.M., *Flow in the hydrodynamic entrance region of ducts of arbitrary cross section*. J. Heat Transf., 1969, 91, 345.
- [7] SHAH R.K., *Laminar flow friction and forced convection heat transfer in ducts of arbitrary geometry*. Int. J. Heat Mass Transfer 1975, 18, 849.
- [8] WIBULSWAS P., *Laminar-Flow Heat-Transfer in Non-Circular Ducts*. Ph. D. Thesis, London University, 1966. Cytowane za [5].
- [9] KOŁODZIEJ A., ŁOJEWSKA J., *Mass transfer for woven and knitted wire gauze substrates: Experiments and modelling*. Catal. Today, 2009, 147S (suppl.), S120.
- [10] IWANISZYN M., JAROSZYŃSKI M., OCHOŃSKA J., ŁOJEWSKA J., KOŁODZIEJ A., *Heat and mass transfer analogy: discussion of the problem*. Prace Naukowe IIC PAN, 2011, 15, 37.
- [11] HAWTHORN R.D., *Afterburner catalysis - effects of heat and mass transfer between gas and catalyst surface*. AIChE Symp. Ser., 1974, 70 (137), 428.
- [12] WAKAO N., KAGUEI S., *Heat and mass transfer in packed beds*. Girdon and Breach Science Publisher, New York, 1982.

MARZENA IWANISZYN, JOANNA OCHOŃSKA, JOANNA ŁOJEWSKA, BOŻENA JANUS, TADEUSZ KLESZCZ,
ANDRZEJ KOŁODZIEJ

FLOW RESISTANCE, HEAT AND MASS TRANSFER FOR TRIANGULAR SHORT-CHANNEL STRUCTURES. EXPERIMENTS

The heat transfer and flow resistance experiments were performed for the triangular short-channel structures. The idea of the short-channel structures was proposed by Kołodziej and Łojewska [1,2]. These structures are defined as very short monoliths of triangular cross-sectional channel shape. In a major part of the channels, the so-called developing laminar flow occurs leading to highly enhanced transfer properties. The study continues the research of Kołodziej [4] and are based on the approach of Shah and London [5].

The triangular structures that were experimentally tested are made from metal (Kanthal steel) and the channel lengths of the structures are 10 i 15 mm. During the heat transfer experiments, triangular structures were placed in a test reactor of a rectangular cross section, 45 mm x 30 mm. The structures were

heated by an electric current flowing directly through them. The air flow covered the range of Reynolds number of 32 until 2860. Finally, the heat transfer coefficients, then Nusselt numbers, were calculated (fig. 3). The heat and mass transfer analogy [9,10], developed for laminar flow, was used to transform the heat transfer results to the mass transfer representation (fig. 4). The flow resistance was measured using Recknagel micromanometer and electric meter/indicator and presented in terms of the Fanning friction factor (fig. 2).

The new models describing flow resistance (eq. 10, eq. 11), heat (eq. 14) and mass (eq. 19) transfer in triangular structure have been proposed. The accuracy of the derived correlations seems acceptable. The correlations are based on the theoretical solutions with an experimentally derived term attached.

The results obtained for the triangular structure were compared with the ceramic monolith and packed bed (fig. 5, fig. 6). These comparisons show that the triangular structure is situated between monolith and packed bed regarding both the flow resistance and the mass transfer.

RYSZARD PAWEŁCZYK, KRYSTIAN PINDUR, JOLANTA JASCHIK

INTENSYWNOŚĆ MIKROMIESZANIA REAGENTÓW PRZEZ ZDERZANIE ICH STRUMIENI W STREFIE REAKCJI

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

Badano intensywność mikromieszania substratów reakcji, gdy dwa strumienie reagentów uformowane w dyszach dystrybutora DSP zderzają się pod kątem prostym. Wyznaczano wartości wskaźnika intensywności mikromieszania X przy zmiennej konfiguracji dystrybutora i rosnącej prędkości strumieni reagentów. Stężenia produktów reakcji tworzące wskaźnik X mierzono spektrofotometrycznie.

The micromixing intensity of reacting substrates was investigated, when two streams of reactants, formed in distributor nozzles, collide with each other at straight angle (90°). The values of micromixing intensity index X were determined at change of distributor configurations and at increasing stream velocities of reactants. The values of concentrations of reaction products which create the index X were measured spectrophotometrically.

1. WSTĘP

Mieszanie odgrywa dominującą rolę w technologiach przemysłu chemicznego. Intensyfikacja mieszania spełnia jednak szczególnie istotną rolę podczas procesów z reaktywną krystalizacją, gdy wytrącane są drobne monokryształy, między innymi do zastosowań farmaceutycznych. Przeważająca ilość produktów przemysłu farmaceutycznego zawiera bowiem składniki aktywne w postaci krystalicznej [1]. Precypitacja i krystalizacja determinują czystość chemiczną tych aktywnych składników i ich cechy fizyczne jak rozmiar, kształt i stabilność termodynamiczną. Dlatego właściwe prowadzenie procesów precypitacji i krystalizacji stanowi jedno z ważniejszych zagadnień wytwarzania kryształów. W przemyśle farmaceutycznym procesy precypitacji i krystalizacji często jeszcze prowadzi się okresowo w zbiornikach z mieszadłem. Obecnie jednak ze względu na złożoność potrzeb, jak np. homogenizacja środowiska przed reakcją, metody klasyczne nie wytrzymują konkurencji nowszych metod. I tak w szczególności uwodnione i termodynamicznie niestabilne kryształy, stanowiące około

30% składników aktywnych farmaceutycznie [1-3], o pożądanym rozmiarach i właściwościach są predestynowane do wytwarzania jako drobne i monodispersyjne ciała stałe gotowego produktu już podczas ich wytrącania. Takie kryształy, o rozmiarach kilku mikrometrów [2] lub nawet nanokryształy, odpowiednie do terapii inhalacyjnych, są wytwarzane w warunkach, gdzie dominuje proces nukleacji [2] poprzedzony homogenizacją środowiska. Szybsze metody mikromieszania strumieni reagentów w wyniku ich ciągłego zderzania [4-6] spełniają potrzeby technologii lub są bliskie tych potrzeb. Jedną z takich metod może prezentować dystrybutor DSP (*Dwa Strumienie Prostopadle*) opracowany w ICh PAN. Dystrybutor ten został wykonany w skali dostosowanej do wielkości produkcji w przemyśle farmaceutycznym. Badania dystrybutora jako mieszalnika przeprowadzono stosując układy reakcji modelowych mających pewne odniesienia do reakcji rzeczywistych, z których powstaje składnik aktywny. Modelowymi były reakcje między naftolami i zdiazowanym kwasem sulfanilowym [7-10], w wyniku których wyznaczano skuteczność (intensywność) mikromieszania. Powyżej wymienione pomiary zostały wykonane z dystrybutorem DSP niezanurzonym („nz”) w cieczy, gdy zderzanie strumieni i przepływ złączonego strumienia odbywały się w otaczającym powietrzu. Analizując wyniki doświadczeń na tle danych z literatury znaleziono informacje oparte na doświadczeniach, stwierdzające, że zanurzenie dystrybutora w naczyniu z roztworem poreakcyjnym korzystnie wpływa na wyniki badań. Wykonano więc dla takiego dystrybutora zanurzonego („z”), doświadczenia analogiczne jak dla dystrybutora niezanurzonego „nz”. Otrzymane wyniki były rzeczywiście korzystniejsze dla pewnych parametrów dystrybutora DSP.

Operacje mieszania występują w wielu przemysłach wytwarzających produkty chemiczne o podwyższonej wartości przetworzenia jak żywność, leki, kosmetyki, polimery, kleje, farby [15]. Ważną rolą mieszania jest zwiększanie kontaktu między reagującymi substancjami w celu optymalizacji procesów. Reakcje chemiczne (transformacje substancji) zachodzą na poziomie molekularnym i silnie zależą od grubości warstw kontaktujących się cząsteczek reagentów. To podnosi znaczenie tej skali mieszania ze względu na oczekiwane wyniki. Rezultat mieszania jest szczególnie ważny dla reakcji szybkich jak synteza organiczna, precypitacja chemiczna, krystalizacja i polimeryzacja. Kontrolowanie wielkości cząstek i kształtów rozkładu powinno dać korzyści, wyjątkowo ważne w przemyśle farmaceutycznym. W praktyce chemicznej precypitacji podkreśla się rolę mieszania strumieni reagentów w powstawaniu stanu przesycenia, które inicjuje nukleację i wzrost cząstek oraz aglomerację. Sposób w jaki reagenty są mieszane, jest czynnikiem decydującym o właściwościach produktu, rozmiarze cząstek i ich rozkładach. Jest też powodem, że kinetyki chemiczne precypitacji są kontrolowane przez przesycenie, pola koncentracji, przy czasach reakcji, które w wielu przypadkach, szczególnie w klasycznych zbiornikach z mieszałem, są mniejsze niż charakterystyczny czas mieszania, co może wiązać się z niejednorodnością kryształów. Ostatecznie cząsteczki reagentów są mieszane przez turbulentne wiry małej skali, których rozmiar i prędkość zależą od wkładu energii przekazywanej do skali tych najmniejszych turbulentnych wirów, gdzie mieszanie nazwano mikromie-

szaniem. Aby badać zjawiska mikromieszania w urządzeniach mieszających zostały opracowane testy chemiczne charakteryzujące mikromieszanie, oparte na śladach chemicznych. Te ślady to produkty reakcji chemicznych wykazujących czułość na mikromieszanie. W literaturze zostały opisane dwa systemy: reakcje konkurencyjno-następcze [7,9,10,12] i reakcje konkurencyjno-równoległe [8,11]. W tej pracy zastosowano najpierw pierwszy system, mianowicie wiązanie diazowe między 1-naftolem i zdiazowanym kwasem sulfanilowym (rys. 1), stosowane w mieszalnikach, w których szybkość dyssypacji energii nie przekraczała $200\text{--}400 \text{ Wkg}^{-1}$ [8]. Wiązanie diazowe między 1- i 2-naftolem i zdiazowanym kwasem sulfanilowym (rys. 2) było wykorzystane z zamiarem badania interakcji między mieszaniem i reakcją chemiczną jak w mieszalnikach o wysokiej intensywności mieszania, gdy szybkość dyssypacji energii może dochodzić do 10^5 Wkg^{-1} . Tak więc wiązanie między 1-naftolem i zdiazowanym kwasem sulfanilowym albo między 1- i 2-naftolem i zdiazowanym kwasem sulfanilowym było stosowane do badania skutku mieszania reagentów przez dystrybutor dwu prostopadłych strumieni zderzających się. Otrzymane wyniki skupiają się głównie na wartościach wskaźników intensywności mikromieszania otrzymanych w zakresie obu podanych powyżej szybkości dyssypacji energii, a ściślej w zakresie zastosowanych prędkości przepływu strumieni reagentów w dyszach dystrybutora DSP.

Zderzeniowe sposoby mieszania odznaczają się krótkim czasem mieszania niezbędnym w reakcjach szybkich. Różnią się one niekiedy skutecznością mikromieszania, czasem mikromieszania oraz możliwością powiększania skali procesu. Wymienione cechy były rozpatrywane także w badaniu dystrybutora DSP (rys. 3).

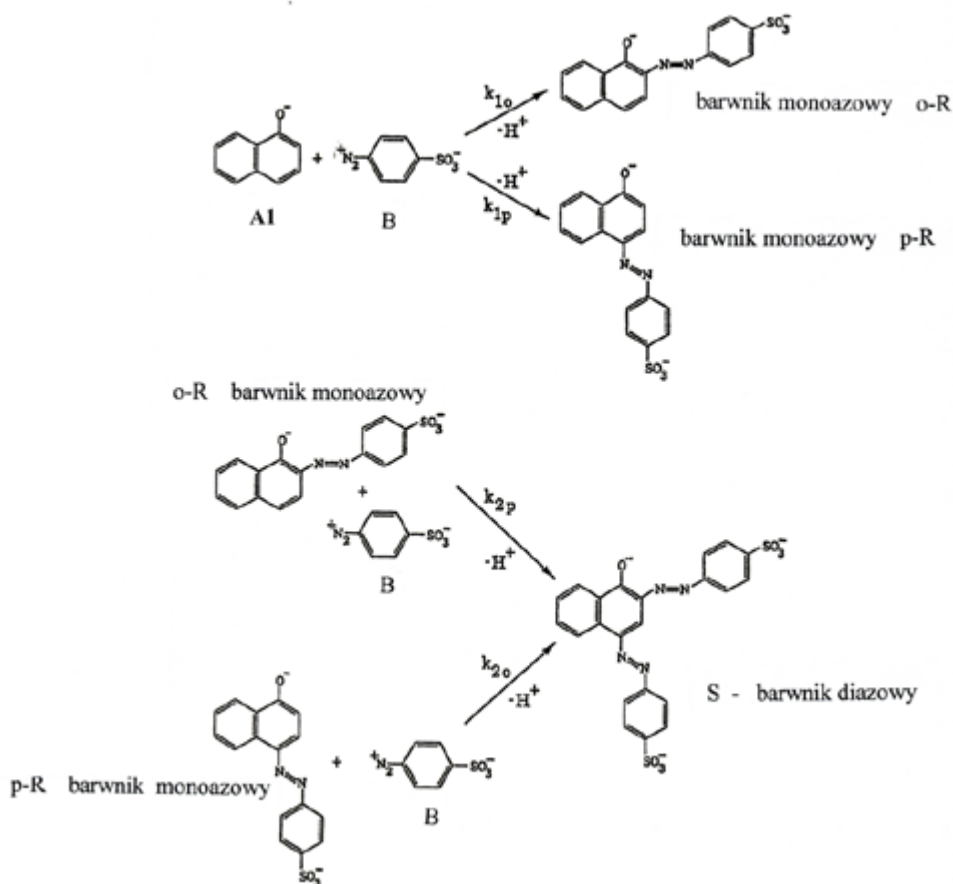
2. MODELOWE UKŁADY REAKCJI

Badania skuteczności mikromieszania wykonano niezależnie w obydwu wersjach dystrybutora: w dystrybutorze niezanurzonym, ze swobodnie przepływającym w powietrzu połączonym strumieniem reagentów, oraz zanurzonym, z ograniczonym ze względu na bliskość ściany przepływem połączonego strumienia. W obu przypadkach dystrybutor składał się z dwu niezależnych przedziałów, każdy zakończony płaską, prostokątną w przekroju dyszą, przez które w sposób ciągły wypływały strumienie z rozpuszczonymi reagentami.

W badaniach skuteczności mikromieszania stosowano chemiczne testy, tj. modelowe układy reakcji z 1-naftolem i zdiazowanym kwasem sulfanilowym oraz z 1- i 2-naftolami i zdiazowanym kwasem sulfanilowym [8-10,12,13]. Stężenia reagentów wynosiły odpowiednio: $7 \text{ mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$ oraz $5 \text{ mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$. Stężenia reagentów nie były równe, ponieważ zdiazowany kwas sulfanilowy (B) jest z założenia czynnikiem ograniczającym bieg reakcji. Roztwór naftoli buforowano węglanem sodu i kwaśnym węglanem sodu: $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaHCO}_3$, w celu podniesienia pH do wartości równej 10. Roztwór utrzymywano w temperaturze 25°C .

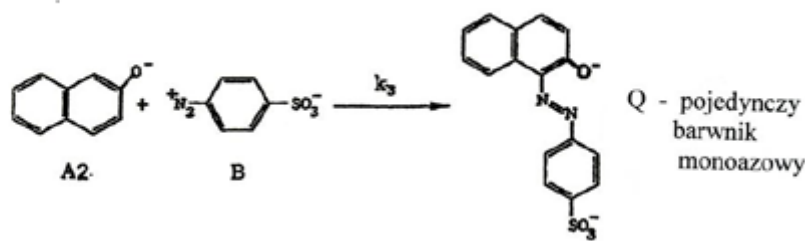
Podział substratu B (zdiazowany kwas sulfanilowy) między produkty reakcji jest definiowany jako wskaźnik intensywności mikromieszania X. Ten wskaźnik X zmie-

rzający do 0 oznacza szybkie i efektywne mikromieszanie, zaś X zmierzający do 1 odpowiada słabemu, nieefektywnemu mikromieszaniu. Stężenia produktów, których wartości tworzą wskaźnik X, otrzymywano z pomiarów spektrofotometrycznych ekstynkcji E mieszaniny wszystkich produktów [9] przy założeniu, że absorbują światło niezależnie i zachowane jest prawo Lamberta-Beera. Liniowa regresja dla eksperymentalnych wartości ekstynkcji całkowitej E i literaturowych wartości [8,9] molowych współczynników ekstynkcji poszczególnych produktów ϵ dla długości fali światła 400-600 nm, pozwoliła wyznaczyć stężenia produktów. Na ich podstawie wyznaczano wskaźniki intensywności mikromieszania.



Rys.1. Schemat reakcji wiązania diazowego między 1-naftolem (A1) i zdiazowanym kwasem sulfanilowym (B), tworzącego dwa barwniki monoazowe (o-R i p-R) oraz barwnik diazowy S wg [16]

Fig. 1. Reaction scheme for the diazo coupling between 1-naphtol (A1) and diazotized sulphanilic acid (B) to form two mono-substituted dyes (o-R and p-R) and bisazo dye (S) [16]



Rys. 2. Wiązanie diazowe między 2-naftolem (A2) i zdiazowanym kwasem sulfanilowym (B), tworzące pojedynczy barwnik monoazowy (Q) wg [16]

Fig. 2. The diazo coupling between 2-naphthol (A2) and diazotized sulphanilic acid (B) to form a single monoazo dye (Q) [16]

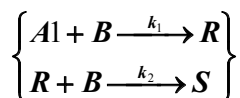
Dla ilustracji przygotowania powyższych obliczeń, przedstawiono jeden wiersz macierzy danych wprowadzanych do arkusza kalkulacyjnego przed obliczeniem stężeń produktów na drodze regresji liniowej, dla długości fali λ , dla układu 3. zawierającego 4 produkty i dla jednego pomiaru:

$$E(\lambda)/\delta = \varepsilon_{o-R}(\lambda) C_{o-R} + \varepsilon_{p-R}(\lambda) C_{p-R} + \varepsilon_S(\lambda) C_S + \varepsilon_Q(\lambda) C_Q \quad (1)$$

3. WSKAŹNIKI INTENSYWNOŚCI MIKROMIESZANIA

Do testowania wpływu mikromieszania na przebieg reakcji stosowano przedstawione poniżej 3 układy reakcji chemicznych. Skutki mikromieszania mogą być mierzone pośrednio przez ilość (stężenie) produktów reakcji [7,8]. Odpowiednio dobrane układy reakcji chemicznych konkurencyjno-następczych pokazują za pośrednictwem stężenia produktów tych reakcji, nazywanych śladami, skuteczność mikromieszania czyli intensywność kontaktu reagujących substancji. Kinetyka reakcji tego rodzaju powinna być wystarczająco szybka, aby mogła oddziaływać na różne warunki mikromieszania. Do takich reakcji należą wiązania przez azot 1-naftolu i 2-naftolu ze zdiazowanym kwasem sulfanilowym, które były badane przez Bourne'a i współpracowników m.in. [12,13]. Na początku stosowano układ dla dwóch reakcji:

Układ 1



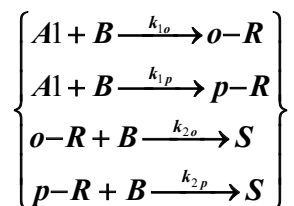
Stężenia produktów tego układu reakcji w postaci:

$$X_{S(2)} = \frac{2(S)}{2(S) + (R)} \quad (2)$$

nazwanej rozkładem produktów, przedstawiają wskaźnik intensywności mikromieszania. Reagent B jest składnikiem limitującym [7].

W dalszych badaniach nad testem [10,16] stwierdzono, że produkt R występuje w postaci izomerów o-R i p-R, zatem układ równań testu powinien zostać zmodyfikowany do:

Układ 2

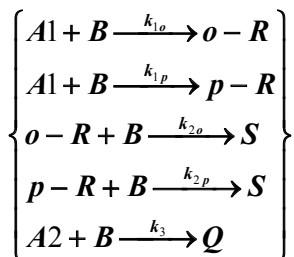


Dla tego układu rozkład produktów ma postać:

$$X_{S(3)} = \frac{2(S)}{2(S) + (o-R) + (p-R)} \quad (3)$$

Zdarza się, że reakcja wiązania między 1-naftolem i zdiazowanym kwasem sulfanilowym jest zbyt wolna, aby określić intensywność mikromieszania w badanym urządzeniu. W takim przypadku zachodzi konieczność powiększenia układu reakcji przez dodanie innego składnika np. 2-naftolu. Taki ulepszony układ, który został opracowany dla mieszalników o wysokiej intensywności mieszania [8, 11] można przedstawić jako:

Układ 3



Rozkład produktów $X_{S(4)}$ i X_Q jest następujący:

$$\left\{ \begin{array}{l} X_{S(4)} = \frac{2(S)}{(o-R)+(p-R)+(Q)+2(S)} \\ X_Q = \frac{(Q)}{(o-R)+(p-R)+(Q)+2(S)} \end{array} \right\} \quad (4)$$

(5)

Wskaźnik $X_{S(4)}$ charakteryzuje rozkład produktów części konkurencyjno-następczej układu reakcji, podczas gdy X_Q - rozkład produktów części konkurencyjno-równoległej tego układu. Podobnie jak w poprzednich układach składnik B jest reagentem ograniczającym. W każdym przypadku równań (2), (3), (4 i 5) gdy albo $X_S \rightarrow 0$, albo $X_Q \rightarrow 0$ oznacza to bardzo szybkie i skuteczne mieszanie, podczas gdy $X_S \rightarrow 1$, albo $X_Q \rightarrow 1$, oznacza to słabe mieszanie.

Nazwy związków w reakcjach wiązań azowych zestawione w Tabeli 1 zaczerpnięto z pracy [8].

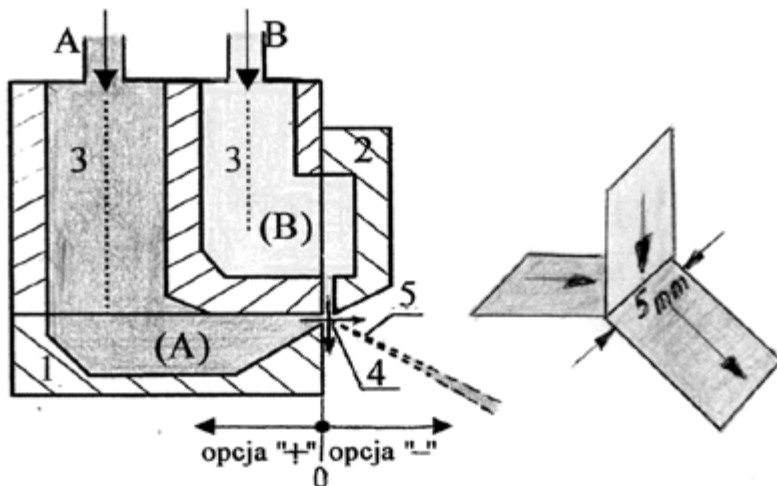
Tabela 1. Nazwy związków w reakcjach wiązań diazowych
Tabel 1. The formulae of compounds in diazo copuling reactions

Symbol	Nazwa
A1	1-naftol
A2	2-naftol
B	Zdiazowany kwas sulfanilowy
o-R	2-[(4'-sulfofenyl)azo]-1-naftol
p-R	4-[(4'-sulfofenyl)azo]-1-naftol
S	2,4-bis[(4'-sulfofenyl)azo]-1-naftol
Q	1-[(4'-sulfofenyl)azo]-2-naftol

5. DYSTRYBUTOR STRUMIENI REAGENTOW I INSTALACJA DOŚWIADCZALNA

Dystrybutor DSP (rys. 3) jest urządzeniem przepływowym, które wytwarza dwa strumienie reagentów rozpuszczonych w wodzie. Posiada dwa przedziały zasilane przez osobne pompy pobierające roztwór z dwóch zbiorników, 20 dm³ każdy, z przygotowanymi roztworami. Przedziały doprowadzają ciecze do wylotów z dystrybutora. Wyloty to dwie osobne dysze ustawione w ten sposób, że dwa wypływające z nich strumienie zderzają się pod kątem prostym. Dysze mają kształt szczeliny o przekroju prostokąta, co nadaje strumieniom kształt filmu cieczy. W wyniku zderzenia strumieni, natychmiast po wyjściu z dystrybutora, powstaje płaski strumień łączny, który pod kątem 45° do poziomu przemieszcza się do dna przezroczystego zbiornika. Na tym odcinku strumienia pobierane są próbki roztworu po reakcji. Szczelinowe dysze dys-

trybutora mają długość 5 mm i szerokość 0,5 mm lub 1 mm. Zmianę szerokości dysz umożliwiają dwa rozłączne elementy, przytwierdzone do korpusu. Pozwala to także oddalać szczeliny dysz od siebie na dystans - nazwany odstępem dysz, wynoszący „0” mm lub 1,3 mm dla szczeliny o szerokości 0,5 mm, albo na dystans „0” mm lub 1,8 mm dla szczeliny o szerokości 1 mm. Odstęp dysz „0” mm oznacza, że dysze mają wspólną krawędź o długości 5 mm.

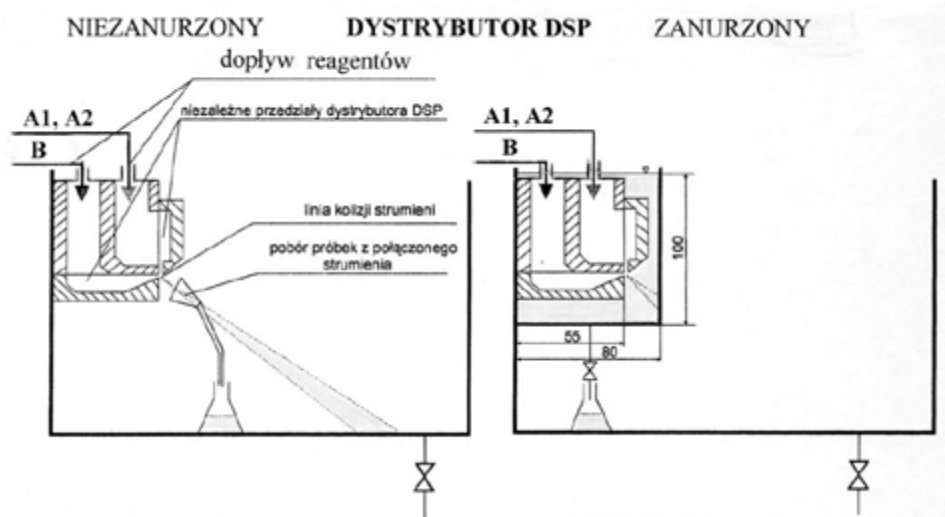


Rys. 3. Dystrybutor DSP; A i B – rozpuszczone reagenty, (A) i (B) – niezależne przedziały dystrybutora, 1, 2 – elementy rozłączne, 3 – korpus dystrybutora, 4 – miejsce kolizji wychodzących płaskich strumieni, 5 – strumień po kolizji

Fig. 3. TPJ (*Two Perpendicular Jets*) distributor; A, B – reagent streams, (A), (B) – independent compartments of distributor, 1, 2 – separable elements, 3 – body of distributor, 4 – site of collision of streams, 5 – stream after collision

Przygotowane do rozpoczęcia pomiaru: szerokość szczeliny (s) i odstęp dysz (d) nazwano konfiguracją dystrybutora DSP. Z ustawienia różnych konfiguracji dystrybutora spodziewano się uzyskać różniące się przepływy burzliwe o różnej skuteczności mieszania. W każdym przypadku zderzenie strumieni zwiększa kontakt między reagentami. Bezpośrednie i ciągle przekazywanie energii kinetycznej do płynu inicjuje i podtrzymuje lokalną burzliwość, szczególnie w miejscu zderzania, a więc w obszarze reakcji. Dystrybutor DSP, wykonany ze stali nierdzewnej był umocowany przy obrzeżu przezroczystego zbiornika - 0,6 m od dna i był użyty jako nie zanurzony „nz” oraz jako zanurzony „z” (rys. 4). W pierwszym przypadku wolny strumień łączny przepływał w środowisku powietrza, w drugim przypadku dystrybutor został zanurzony w okrągłym, otwartym od góry naczyniu o wymiarach: 80 mm (średnica) i 100 mm (wysokość). Przepływ strumienia łącznego jest wtedy ograniczony ścianami naczynia i utrzymuje w nim burzliwość, mieszający przepływ zawartości cieczy przelewającej się na obrzeżu. Wykonywano pomiary z obiema odmianami dystrybutora DSP. Na sche-

macie instalacji doświadczalnej (rys. 5) przedstawiono przewody połączeń, zbiorniki i urządzenia zasilające oraz punkty pomiaru parametrów procesowych, ciśnień i temperatur.



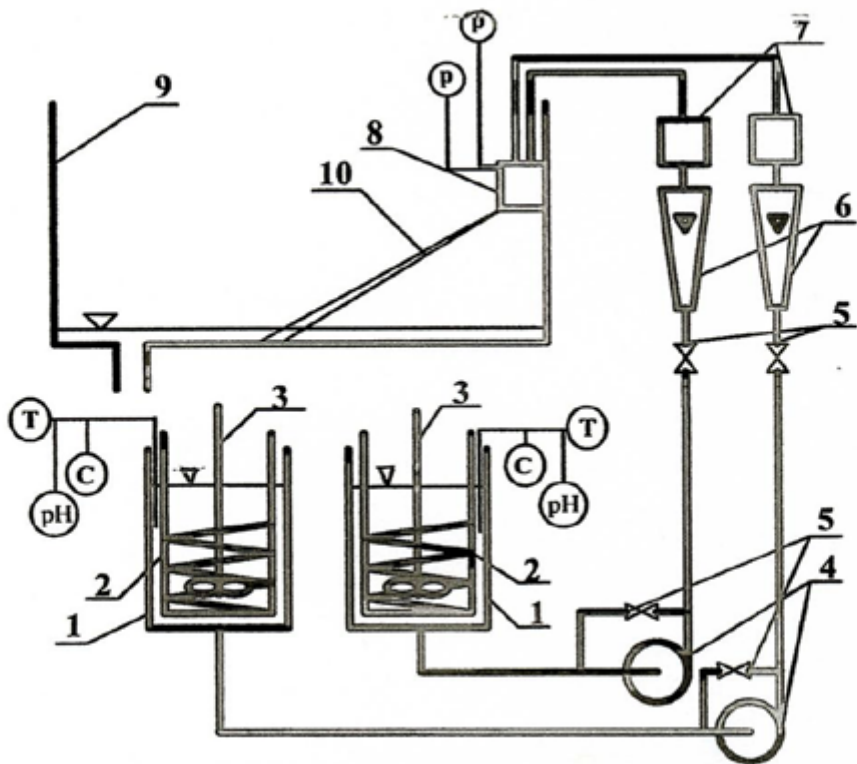
Rys. 4. Schemat ideowy dystrybutora DSP niezanurzonego (po lewej) i zanurzonego (po prawej)

Fig. 4. The idea scheme of unimmersed TPJ (left) and immersed TPJ (right) distributor

5. BADANIA DOŚWIADCZALNE

Obliczone ilości naftoli do stężenia $7 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$ i zdiazowanego kwasu sulfanilowego do stężenia $5 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$, rozpuszczano w destylowanej, dejonizowanej wodzie w celu sporządzenia roztworów reagentów [7]. Porcjowane naftole, ze względu na słabą rozpuszczalność, były mieszane kilka godzin w zbiornikach zasilających pod przykryciem z powodu wrażliwości na światło. Dla zapewnienia najwyższej szybkości pierwszej reakcji $A1 + B$ układu modelowego buforowano roztwór naftolu do $\text{pH} = 10$ przez dodanie mieszaniny $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaHCO}_3$ o stężeniu $10 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$ bezpośrednio przed pomiarem. Zdiazowany kwas sulfanilowy przygotowywano w temperaturze 275K przez diazowanie kwasu sulfanilowego azotynem sodu NaNO_2 w obecności stężonego kwasu solnego HCl i węglanu sodu Na_2CO_3 [12,13,17]. Do pomiaru sporządzano po 20 dm^3 każdego z roztworów. Stosunek koncentracji 1-naftolu i zdiazowanego kwasu sulfanilowego po zmieszaniu obu strumieni pozostawał stały w czasie eksperymentu i wynosił 1,4 [7]. Utrzymywano stałą temperaturę roztworów na poziomie 25°C . Po uruchomieniu pomp następował kontakt przez zderzenie strumieni reagentów i rozpoczynała się reakcja. Przy dystrybutorze niezanurzonym „nz” złączo-

ny strumień przepływał w środowisku powietrza do dna zbiornika. Próbkę roztworu do analizy pobierano z tego strumienia do zlewki w odległości 15 cm od wylotu z dystrybutora. W przypadku dystrybutora zanurzonego „z” złączony strumień wpływał do naczynia o pojemności $0,2866 \text{ dm}^3$, uderzał o ścianę, mieszał zawartość naczynia, która przelewała się przez obrzeże. Czas przebywania płynu w naczyniu wahał się, zależnie od natężenia przepływu przez dystrybutor, w granicach 2,6 – 25,8 s. Próbkę roztworu do analizy były pobierane do zlewki z odpływu w dnie naczynia mieszczącego dystrybutor (rys. 4).



Rys. 5. Schemat instalacji doświadczalnej; 1 – zbiorniki zasilające, 2 – wężownice grzejne, 3 – mieszadła, 4 – pompy, 5 – zawory regulujące, 6 – rotametry, 7 – filtry, 8 – dystrybutor DSP, 9 – zbiornik, 10 – strumień po kolizji, p – pomiar ciśnienia, C – kontrola stężenia, pH – kontrola pH, T – pomiar temperatury

Fig. 5. Scheme of experimental set-up; 1 – feed tanks, 2 – heating coils, 3 – mixers, 4 – pumps, 5 – control valves, 6 – rotameters, 7 – filters, 8 – TPJ disperser, 9 – tank, 10 – stream after collision, p – pressure measurement, C – concentration control, pH – pH control, T – temperature measurement

Tabela. 2. Wskaźniki intensywności mikromieszania dla dystrybutora niezanurzonego

Table 2. The micromixing intensity index for unimmersed distributor TPJ

Parametry dystrybutora DSP		Prędkość w dyszach (m/s)	Reagenty			
Szerokość dysz (mm)	Odstęp dysz (mm)		1 – naftol + zdiazowany kwas sulfanilowy		1-naftol + 2-naftol + zdiazowany kwas sulfanilowy	
			2 produkty	3 produkty	4 produkty	
			X _{S(2)}	X _{S(3)}	X _{S(4)}	X _Q
0,5	0	2,22	0,5166	0,4696	0,1272	0,5869
		3,33	0,5018	0,5013	0,1319	0,5657
		4,44	0,4939	0,4860	0,1381	0,5561
		5,56	0,4721	0,4666	0,1292	0,5957
		6,67	0,5025	0,4979	0,1363	0,5596
0,5	1,3	2,22	0,5182	0,5561	0,1289	0,5803
		3,33	0,4601	0,4881	0,1337	0,5668
		4,44	0,3938	0,4225	0,1395	0,55
		5,56	0,4206	0,4312	0,1369	0,5591
		6,67	0,3991	0,42555	0,1355	0,5712
1	0	1,67	0,5313	0,6046		
		2,22	0,2989	0,33705	0,1334	0,5201
		2,78	0,1399	0,3024	0,1331	0,5524
		3,33			0,1327	0,5516
		4,17	0,1185	0,2932		
		5,56	0,1677	0,3188	0,1326	0,5412
		7,22			0,1357	0,5592
1	1,8	1,67	0,4491	0,4272		
		2,22	0,4466	0,4392	0,1281	0,6181
		2,78	0,3584	0,3717	0,1313	0,5167
		3,89			0,1279	0,5799
		4,17	0,4185	0,4152		
		5,56	0,4773	0,4396	0,1281	0,5284
		7,22			0,1258	0,6265

Tabela. 3. Wskaźniki intensywności mikromieszania dla dystrybutora zanurzonego

Table 3. The micromixing intensity index for immersed distributor TPJ

Parametry dystrybutora DSP		Prędkość w dyszach (m/s)	Reagenty			
Szerokość dysz (mm)	Odstęp dysz (mm)		1 – naftol + zdiazowany kwas sulfanilowy		1-naftol + 2-naftol + zdiazowany kwas sulfanilowy	
			2 produkty	3 produkty	4 produkty	
			X _{S(2)}	X _{S(3)}	X _{S(4)}	X _Q
0,5	0	3,33	0,0384	0,1377	0,1661	0,3917
		5,56	0,0528	0,1336	0,1586	0,3662
		7,78	0,0325	0,1208	0,1205	0,3463
		11,11	0,0270	0,1097	0,1089	0,3563
		14,44	0,0193	0,0985	0,0821	0,2991
0,5	1,3	3,33	0,0309	0,1411	0,1415	0,3573
		5,56	0,0206	0,26	0,1205	0,3463
		7,78	0,0183	0,2327	0,1061	0,2658
		11,11	0,0180	0,2139	0,1106	0,2549
		14,44	0,0072	0,1879	0,0767	0,2426
1	0	3,33	0,0253	0,1218	0,1586	0,3662
		5,56	0,0270	0,1286	0,1415	0,3573
		6,67	0,0225	0,1237	0,1181	0,3522
		8,33	0,0130	0,1027	0,1089	0,3563
		11,11	0,0257	0,0968	0,0921	0,3154
1	1,8	3,33	0,0523	0,1419	0,1602	0,3665
		5,56	0,0206	0,0797	0,1467	0,3572
		6,67	0,0183	0,0907	0,1109	0,3488
		8,33	0,0181	0,0882	0,1006	0,3513
		11,11	0,0072	0,091	0,0865	0,3207

Z połączonego strumienia pobierano próbki do analizy w spektrofotometrze. Po rozcieńczeniu zgodnie z pracą [1] w stosunku 1ml próbki/ 100 ml wody oraz 1:50 lub

1:30 wprowadzano je wraz z odnośnikiem (woda) do podajnika sześciopozycyjnego. Wyznaczano ekstynkcję każdej z nich w zakresie długości fali światła 330 -600 nm, co 10 nm [1]. Stężenia wszystkich produktów w próbce wyznaczano zakładając, że każdy produkt absorbuje światło niezależnie i obowiązuje prawo Lamberta-Beera. Na podstawie wyznaczonych w ten sposób wartości stężeń reagentów obliczano następnie współczynniki intensywności mieszania wg równań (2)-(5). W tabelach 2 i 3 zestawiono otrzymane wartości współczynników intensywności mieszania.

PODSUMOWANIE I WNIOSKI

Przedmiotem badań było wyznaczenie wartości wskaźnika intensywności mieszania w dystrybutorze DSP, w którym formują się osobno w dyszach dwa płaskie strumienie z reagentami i następnie zderzają się pod kątem prostym. Pomiary wykonywano przy zmiennych prędkościach strumieni reagentów i przy różnych konfiguracjach dystrybutora. Badania prowadzono przy reakcjach chemicznych między 1-naftolem i 1- oraz 2-naftolami i zdiazowanym kwasem sulfanilowym. Reakcje te posłużyły jako test wpływu intensywności mieszania na kinetykę tych czułych reakcji pozostawiających ślady w postaci produktów. Stężenia, wyznaczone z całkowitej ekstynkcji (spektrofotometr UV) i literaturowych, molowych współczynników ekstynkcji produktów, pozwoliły obliczyć wskaźniki intensywności mieszania X dla wszystkich pomiarów dla dystrybutora niezanurzonego i zanurzonego w roztworze poreakcyjnym. Podsumowując wyniki pomiarów można stwierdzić:

- słaby wpływ konfiguracji obu wersji dystrybutora na wskaźnik intensywności mieszania X (Tabela 2 i 3),
- dostrzegalny wpływ prędkości strumieni reagentów na wskaźnik X dla dystrybutora zanurzonego; ze wzrostem prędkości strumieni obserwowano zmniejszenie wartości wskaźnika intensywności mieszania,
- dla dystrybutora zanurzonego trzy kolumny: $X_{S(2)}$, $X_{S(3)}$ i $X_{S(4)}$ wykazują niższe wartości wskaźników mieszania w stosunku do dystrybutora niezanurzonego. Można zatem stwierdzić, że dystrybutor zanurzony gwarantuje lepsze warunki mieszania aniżeli dystrybutor niezanurzony.

OZNACZENIA - SYMBOLS

C	- koncentracja, $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ concentration
E	- ekstynkcja całkowita, - extinction
X	- wskaźnik intensywności mikromieszania, - micromixing intensity factor

δ	- grubość próbki (kuwety), m thickness of sample (dish), m
ϵ	- molowy współczynnik ekstynkcji, $\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ molar extinction coefficient
λ	- długość fali światła, nm wavelength of light

NDEKSY DOLNE I GÓRNE – SUBSCRIPTS AND SUPERSSCRIPTS

o-R	- dotyczy produktu o-R denotes o-R product
p-R	- dotyczy produktu p-R denotes p-R product
Q	- dotyczy produktu Q denotes Q product
S	- dotyczy produktu S denotes S product
S(2)	- dotyczy produktu S w układzie 1 (dwa produkty reakcji) denotes S product in reaction scheme 1 (two products of reactions)
S(3)	- dotyczy produktu S w układzie 2 (trzy produkty reakcji) denotes S product in reaction scheme 2 (three products of reactions)
S(4)	- dotyczy produktu S w układzie 3 (cztery produkty reakcji) denotes S product in reaction scheme 3 (four products of reactions)

PIŚMIENICTWO CYTOWANE - REFERENCES

- [1] SHEKUNOV B.YU., YORK P., *Crystallization processes in pharmaceutical technology and drug delivery design*. J. Cryst. Growth 2000, 211, 122.
- [2] HACHERL J.M., PAUL E.L., BUTTER H.M., *Investigation of impinging-jet crystallization with a calcium oxalate model system*. AIChEJ., 2003, 49, 2352.
- [3] CONDON J.M., PAUL E.L., BUTTER H.M., unpublished results.
- [4] DAUNER R., MOKRAUER J.E., MCKEEL W.J., US Patent Nr 5,578,279 (1996).
- [5] MILDER M.JR. et al., US Patent Nr 5, 314, 506 (1994).
- [6] PINDUR K., PAWEŁCZYK R., *Mieszanie dwu strumieni rozpuszczonych reagentów drogą prostopadłego ciągłego zderzania i precypitacja szczawianu wapnia w reakcji modelowej*. Prace Naukowe IIC PAN, 2006, 8, 29.
- [7] MAHAJAN A.J., KIRWAN D.J., *Micromixing effect in a two-impinging-jets precipitator*. AIChEJ., 1996, 42, 1801.
- [8] GUICHARDON P., FALK L., ANDRIEU M., *Experimental comparison of the iodide-iodate and diazo coupling micromixing test reactions in stirred reactors*. Trans IChemE., 2001, 79, Part A, 906.
- [9] WENGER K.S., DUNLOP E.H., MACGILP ID., *Investigation of the chemistry of a diazo micromixing test reaction*. AIChEJ., 1992, 38, 1105.
- [10] BOURNE J.R., KUT O.M., LENZNER J., *An Improved Reaction System To Investigate Micromixing in High-Intensity Mixers*. Ind. Eng. Chem. Res., 1992, 312, 949.
- [11] ROUSSEAU J.M., FALK L., MUHR H., PLASARI E., *Micromixing Efficiency of a Novel Sliding-Surface Mixing Device*. AIChEJ., 1999, 45, 2203.
- [12] BOURNE J.R., KOZICKI F., RYS P., *Mixing and fast chemical reaction-I. Test reactions to determine segregation*. Chem.Eng.Sci., 1981, 36, 1643.
- [13] BOURNE J.R., HILBERT C., TOWSTIGA G., *Kinetics of the azo coupling reactions between 1-naphthol and diazotised sulphanilic acid*. Chem.Eng.Commun., 1985, 37, 293.

- [14]BOURNE J.R., KUT O.M., LENZNER J., *Kinetics of the diazo coupling between 1-naphtol and diazotized sulphanilic acid*. Ind. Eng. Che. Res., 1990, 29, 1761.
- [15]BEHR A., BREHME V.A., EWERS CH.L.J., GRÖN H., KIMMEL T., KÜPPERS S., SYMIETZ I., *New Developments in Chemical Engineering for the Production of Drug Substances*. Eng. Life Sci., 2004, 4, 15.
- [16]BALDYGA J., BOURNE J.R., *Turbulent Mixing and Chemical Reactions*. John Wiley&Sons (1999).
- [17]VOGEL A.I., *Preparatyka organiczna*. WNT Warszawa (1984).
- [18]BALDYGA J., BOURNE I.R., *Comparison of the engulfment and the interaction-by-exchange-with-the-mean micromixing models*. Chem. Engng J., 1990, 45, 25.

RYSZARD PAWELCZYK, KRYSZTIAN PINDUR, JOLANTA JASCHIK

INTENSITY OF REACTANTS MIXING THROUGH COLLIDING THEIRS STREAMS IN REACTION REGION

The TPJ (Two Perpendicular Jets) distributor was investigated, as a mixing device of two reactant streams, which collid with each other, at straight angle (90°). The aim of this investigation of TPJ is to know an opinion on its ability of effective mixing. For this reason the chemical test was applied to show an influence of mixing on the speed of special, sensitive reactions. Those reactions leave the traces in form of products concentrations in the solution. All product concentrations form an index X of intensity of mixing (equations (2) (3) (4) (5)) on each step of consideration of Groups 1, 2, 3 of reactions (page 6). Changing for this purpose the intensity of mixing with distributor is possible through the configuration alteration of the distributor and through variation of the velocity of streams in the nozzles. The test was carried out at non-equimolar concentrations of substrates. When the lower concentration of one substrate become exhausted, the reaction stops the run and the products quantity are ready to measure them in form of concentration, beginning from total extinction determination in the spectrophotometer. On the basis of concentrations, the index X of the intensity of mixing is calculated for each experiment.

As a chemical test the special reactions were applied between 1-naphtol, or 1 and 2- naphtols and the diazotized sulphanilic acid. Three groups of chemical equations were arranged (page 6), which differ as to kinetics. The test was applied to both versions of distributor : the unimmersed and the immersed one. As a result of experiments the lower values of index X were found for the immersed version of distributor (Table 3), what means: it is better mixing in this version. The immersed distributor version operated on higher level of the velocity of streams (Table 2 and 3).

LISTA RECENZENTÓW
opiniujących prace do publikacji
w Pracach Naukowych ICh PAN w latach 2006-2011

tytuł, stopień , imię i nazwisko	podstawowe miejsce pracy
1. prof.dr hab.inż. Jerzy Bałdyga	Politechnika Warszawska, Warszawa
2. prof.dr hab.inż. Grażyna Bartelmus	Uniwersytet Opolski, Opole
3. prof.dr hab.inż. Andrzej Burghardt	Instytut Inżynierii Chemicznej PAN, Gliwice
4. prof.dr hab.inż. Andrzej Jarzębski	Politechnika Śląska, Gliwice
5. dr inż. Jolanta Jaschik	Instytut Inżynierii Chemicznej PAN, Gliwice
6. dr inż. Manfred Jaschik	Instytut Inżynierii Chemicznej PAN, Gliwice
7. dr inż. Mieczysław Jaroszyński	Instytut Inżynierii Chemicznej PAN, Gliwice
8. dr hab.inż. Andrzej Kołodziej	Politechnika Opolska, Opole
9. dr hab.inż. Waldemar Krajewski	Instytut Inżynierii Chemicznej PAN, Gliwice
10. prof.dr hab.inż. Roman Krupiczka	Instytut Inżynierii Chemicznej PAN, Gliwice
11. dr hab.inż. Maria Kulawska	Instytut Inżynierii Chemicznej PAN, Gliwice
12. prof.dr hab.inż. Stanisław Ledakowicz	Politechnika Łódzka, Łódź
13. dr hab.inż. Julita Mrowiec-Białoń	Politechnika Śląska, Gliwice
14. dr hab.inż. Eugeniusz Molga	Politechnika Warszawska, Warszawa
15. dr hab.inż. Lech Nowicki	Politechnika Łódzka, Łódź
16. dr hab.inż. Ryszard Pawełczyk	Instytut Inżynierii Chemicznej PAN, Gliwice
17. prof.dr hab.inż. Roman Petrus	Politechnika Rzeszowska, Rzeszów
18. prof.dr hab.inż. Ryszard Pohorecki	Politechnika Warszawska, Warszawa
19. prof.dr hab.inż. Leon Troniewski	Politechnika Opolska, Opole
20. dr hab.inż. Honorata Walczyk	Uniwersytet Opolski, Opole
21. prof.dr hab.inż. Krzysztof Warmuziński	Instytut Inżynierii Chemicznej PAN, Gliwice
22. prof.dr hab.inż. Ireneusz Zbiciński	Politechnika Łódzka, Łódź

