

**Instytut Inżynierii Chemicznej
Polskiej Akademii Nauk**

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

Zeszyt 17

Gliwice 2013

Rada Redakcyjna

**Krzysztof Warmuziński, Julita Mrowiec-Białoń,
Adam Rotkegel, Mieczysław Jaroszyński**

Redaktor

Grażyna Bartelmus

Sekretarz Redakcji

Bożena Janus

Copyright © by Instytut Inżynierii Chemicznej PAN
Gliwice 2013

PL ISSN 1509-0760

Nakład: 100 egz. Ark. wyd. 6,3

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, Manfred Jaschik, Krzysztof Warmuziński, Aleksandra Janusz-Cygan
Równowaga adsorpcji pary wodnej na adsorbentach zeolitowych stosowanych w procesach wydzielania ditlenku węgla ze strumieni spalin 5
2. Grażyna Bartelmus, Anna Szczotka, Rafał Sarzyński, Mieczysław Jaroszyński, Hanna Kolarczyk
Analiza możliwości oczyszczania powietrza z par ksylenu 17
3. Katarzyna Maresz, Janusz Malinowski, Klaudia Odrozek, Agnieszka Koreniuk, Julita Mrowiec-Białoń, Andrzej B. Jarzębski
Kinetyka reakcji estryfikacji kwasu octowego metanolem w obecności katalizatora MCF funkcjonalizowanego grupami kwasowymi 35
4. Adam Rotkegel, Zenon Ziobrowski, Roman Krupiczka
Badania doświadczalne pojemności absorpcji ditlenku węgla w cieczy jonowej [bmim][Ac] 47
5. Marzena Iwaniszyn, Joanna Łojewska, Andrzej Kołodziej
Modelowanie numeryczne wymiany ciepła i oporów przepływu w krótkich kanałach: szczegółowy opis 59
6. Anna Pawlaczyk, Krzysztof Gosiewski
Podsumowanie badań kinetyki niekatalitycznego spalania niskostężonych mieszanin metan-powietrze w wypełnieniu monolitycznym 81
7. Marcin Piątek, Marzena Iwaniszyn, Anna Gancarczyk, Bożena Janus, Tadeusz Kleszcz, Joanna Kryca, Franciszek Owczarek, Joanna Łojewska, Andrzej Kołodziej
Opory przepływu i zjawiska transportu dla piany metalowej: wyniki badań eksperymentalnych 93
8. Klaudia Odrozek, Katarzyna Maresz, Agnieszka Koreniuk, Julita Mrowiec-Białoń
Nanocząstki złota jako aktywne katalizatory utleniania glukozy 105
9. Anna Gancarczyk, Marcin Piątek, Mieczysław Jaroszyński
Zawieszenie cieczowe dla dwufazowego przepływu przez złoża pian stałych 117

CONTENTS

1. Marek Tańczyk, Manfred Jaschik, Krzysztof Warmuziński, Aleksandra Janusz-Cygan <i>Adsorption isotherms of water vapour over zeolite adsorbents used in the separation of CO₂ from flue gases</i>	5
2. Grażyna Bartelmus, Anna Szczotka, Rafał Sarzyński, Mieczysław Jaroszyński, Hanna Kolarczyk Capability analysis of air purification from xylene in bioreactors	17
3. Katarzyna Maresz, Janusz Malinowski, Klaudia Odrozek, Agnieszka Koreniuk, Julita Mrowiec-Białoń, Andrzej B. Jarzębski Kinetics of acetic acid – methanol esterification reaction over sulfonic acid-functionalized mcf catalyst.....	35
4. Adam Rotkegel, Zenon Ziobrowski, Roman Krupiczka <i>Experimental investigation of carbon dioxide absorption in ionic liquid [bmim][Ac]</i>	47
5. Marzena Iwaniszyn, Joanna Łojewska, Andrzej Kołodziej <i>Computational fluid dynamics modeling of heat transfer and flow resistance in short channels: detailed description</i>	59
6. Anna Pawlaczyk, Krzysztof Gosiewski <i>Summary of homogeneous combustion kinetic studies of lean methane-air mixtures in monolith bed</i>	81
7. Marcin Piątek, Marzena Iwaniszyn, Anna Gancarczyk, Bożena Janus, Tadeusz Kleszcz, Joanna Kryca, Franciszek Owczarek, Joanna Łojewska, Andrzej Kołodziej <i>Flow resistance, transport phenomena for metallic foam: experiments</i> ...	93
8. Klaudia Odrozek, Katarzyna Maresz, Agnieszka Koreniuk, Julita Mrowiec-Białoń <i>Gold nanoparticles as active catalyst of glucose oxidation</i>	105
9. Anna Gancarczyk, Marcin Piątek, Mieczysław Jaroszyński <i>Liquid holdup for two phase flow through solid foams bed</i>	117

MAREK TAŃCZYK, MANFRED JASCHIK, KRZYSZTOF WARMUZIŃSKI,
ALEKSANDRA JANUSZ-CYGAN

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

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

Przedstawiono wyniki badań równowagi adsorpcji pary wodnej na zeolitowych sitach molekularnych 13X (Molsiv i Grace), które mogą być stosowane w adsorpcyjnych procesach wydzielania CO₂ ze strumieni spalin. Stwierdzono, że para wodna jest najsilniej adsorbującym się gazem, spośród głównych składników spalin. Stwierdzono także, że izotermy pary wodnej są silnie nieliniowe, co oznacza, że nawet niewielka jej ilość w rozdzielanym strumieniu spalin może znacząco ograniczać pojemność adsorpcyjną obu sorbentów dla ditlenku węgla.

Experimental results are presented of the adsorption equilibria of water vapour over zeolite molecular sieves 13X (Molsiv and Grace) which may be used in the separation of CO₂ from flue gas streams. It is found that water vapour is the strongest adsorbing species among the main components of the flue gas. It is also concluded that the H₂O isotherms are strongly non-linear, so that even very small amounts of water vapour in a separated flue gas stream may significantly reduce CO₂ sorption capacity of the two adsorbents studied.

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

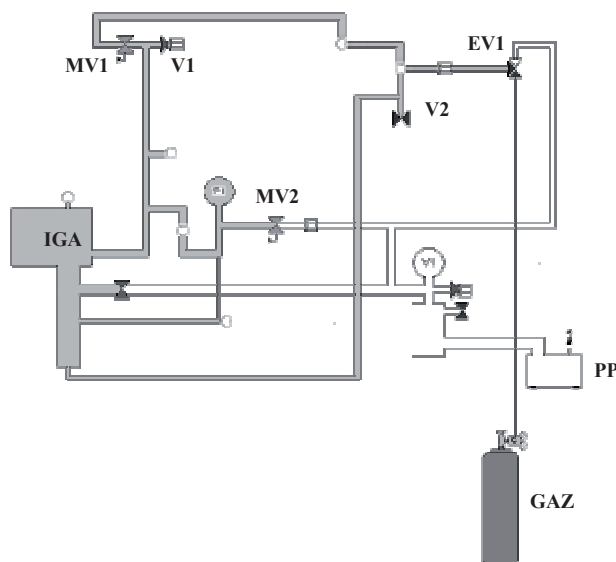
w Raporcie Specjalnym IPCC „Carbon Dioxide Capture and Storage” [1] do przyszłościowych technik wydzielania CO₂ ze strumieni spalin energetycznych. Kluczowym problemem przy projektowaniu takiego procesu jest dobór odpowiedniego adsorbentu, który z jednej strony będzie posiadał dużą pojemność adsorpcyjną dla CO₂, 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 CO₂ 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 powinno się uwzględniać wszystkie składniki rozdzielanej mieszaniny. W związku z tym w pracy [3] przedstawiono wyniki badań równowagi adsorpcji tlenu, a w niniejszej pracy wyniki badań równowagi adsorpcji pary wodnej na zeolitowych sitach molekularnych 13X firm Molsiv i Grace.

2. METODYKA BADAŃ

Badania adsorpcji pary wodnej 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. 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. próbka znajduje się na szalce w reaktorze rurowym. Mikrowaga oraz układ kontroli ciśnienia są w pełni termostатовane 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 – komora analizatora, 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

Izotermy adsorpcji w zadanej temperaturze wyznaczano zmieniając skokowo ciśnienie w zakresie od 0 do 30 mbar. 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 izotermy kończył się, gdy zmierzona zmiana masy próbki osiągała 99,5 % prognozowanej wartości asymptotycznej lub czas pomiaru dla danego punktu przekroczył 60 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 zadanym krokiem. Rejestrowane były jednocześnie krzywe desorpcji oraz odpowiednie wartości równowagowe. Dla każdej temperatury przeprowadzono 1 cykl podwyższania ciśnienia i jeden cykl obniżania ciśnienia.

3. WYNIKI BADAŃ DOŚWIADCZALNYCH

Wyznaczone w badaniach izotermy adsorpcji pary wodnej zostały w przypadku każdej próbki przedstawione na rysunkach 2 i 3 za pomocą krzywej charakterystycznej. Krzywą charakterystyczną [4, 5] nazywa się ogólną zależność między wypełniającą mikropory objętością substancji zaadsorbowanej, odniesioną do jednostki masy adsorbentu, a potencjałem adsorpcji (równanie 1).

$$W = f(A) \quad (1)$$

Potencjał adsorpcji jest wyrażony przez pracę niezależnych od temperatury sił dyspersyjnych:

$$A = RT \ln \frac{p_0}{p} \quad (2)$$

natomiast objętość zaadsorbowana może być wyznaczona z następującej zależności:

$$W = q^* \cdot V \quad (3)$$

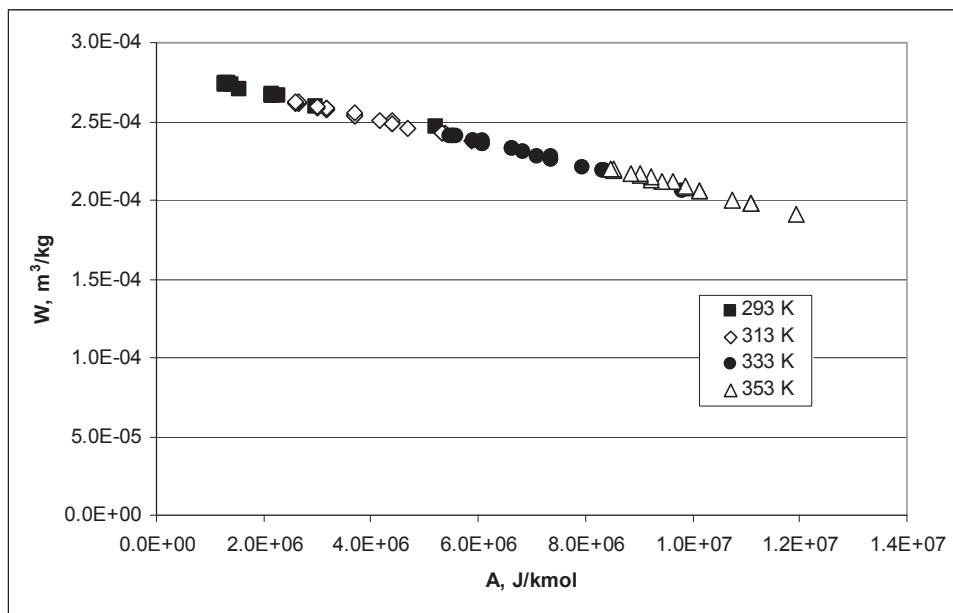
Według Dubinina i Astakhova [6] funkcja (1) może być wyrażona konkretną, następującą zależnością:

$$W = W_0 \exp \left[- \left(\frac{A}{E} \right)^m \right] \quad (4)$$

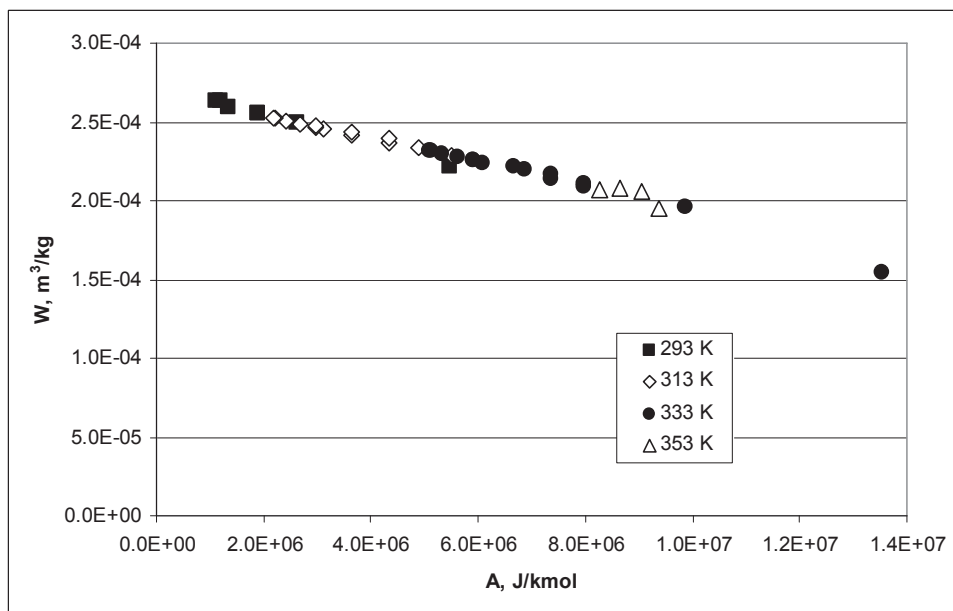
Współczynniki funkcji (4) przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1. Współczynniki krzywej charakterystycznej
Table 1. Coefficients of the characteristic equation

Adsorbent	$W_0 \cdot 10^4$ [m ³ /kg]	$E \cdot 10^{-6}$ [J/kmol]	m
ZSM 13X Grace	2,799	27,734	1,17
ZSM 13X Molsiv	2,609	21,364	1,53

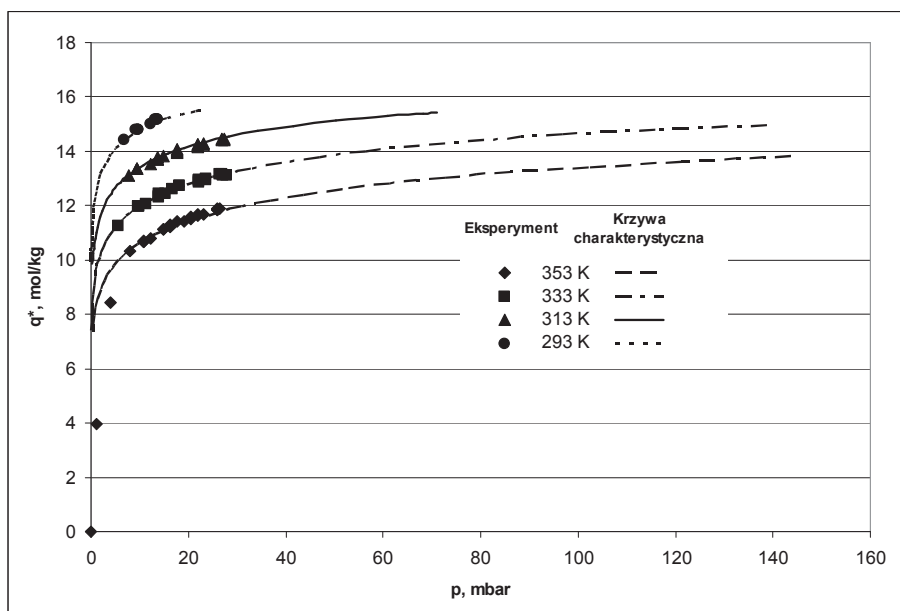


Rys. 2. Krzywa charakterystyczna dla pary wodnej na ZSM 13X Grace
Fig. 2. Characteristic curves for H_2O over ZMS 13X Grace



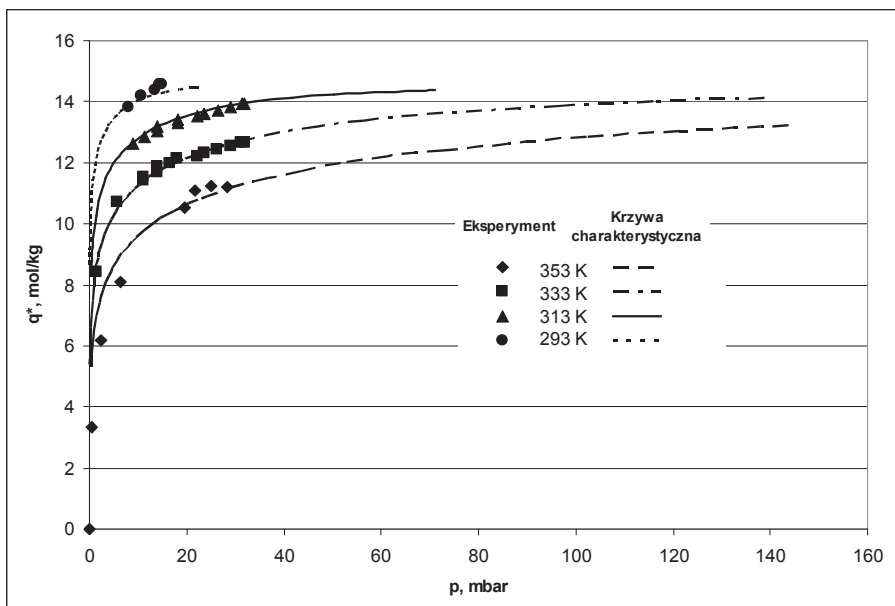
Rys. 3. Krzywa charakterystyczna dla pary wodnej na ZSM 13X Molsiv
Fig. 3. Characteristic curves for H_2O over ZMS 13X Molsiv

Przedstawienie danych równowagowych w postaci krzywej charakterystycznej pozwala w prosty sposób sprawdzić, czy mamy do czynienia z adsorpcją fizyczną, oraz czy punkty doświadczalne pozbawione są dużych błędów pomiarowych [7]. Ponadto, w przypadku ograniczonej liczby punktów doświadczalnych, pozwala na dokonanie fizycznie uzasadnionej ekstrapolacji dla niskich wartości potencjału adsorpcji w przypadku wyższych temperatur (60-80 °C) lub dla wysokich wartości potencjału adsorpcji w przypadku niższych temperatur (20-40 °C). Na rysunkach 4 i 5 przedstawiono doświadczalne i teoretyczne izotermy adsorpcji pary wodnej na sitach 13X Grace i Molsiv w temperaturach 20, 40, 60 i 80 °C. Równowagowe stężenia H₂O na sitach 13X Grace są nieco wyższe niż w przypadku adsorbentu firmy Molsiv. Izotermy są silnie nieliniowe, co oznacza że nawet niewielka ilość pary wodnej w strumieniu rozdzielanych spalin może znacząco ograniczać pojemność adsorpcyjną obu sorbentów dla ditlenku węgla; zobrazowano to na rysunku 6.

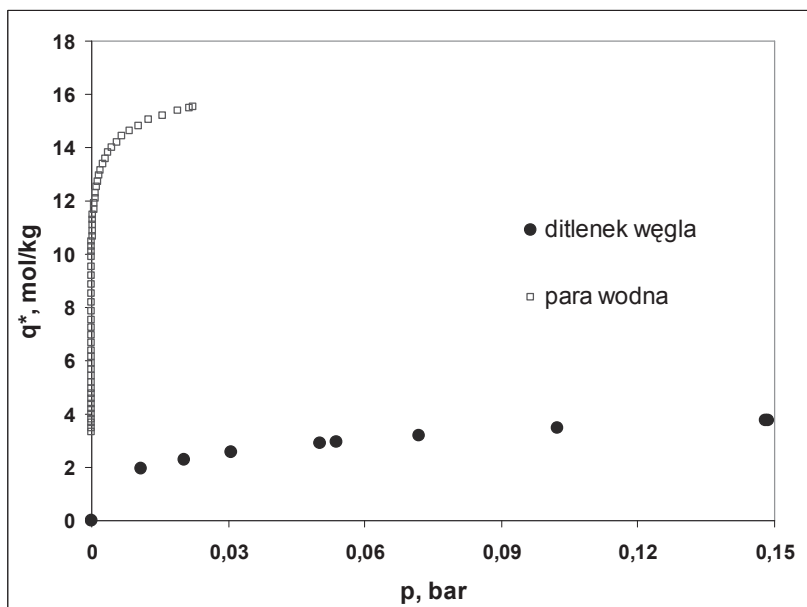


Rys. 4. Izotermy adsorpcji pary wodnej na ZSM 13X Grace

Fig. 4. Adsorption isotherms for H₂O over ZMS 13X Grace



Rys. 5. Izotermy adsorpcji pary wodnej na ZSM 13X Molsiv

Fig. 5. Adsorption isotherms for H_2O over ZSM 13X MolsivRys. 6. Izotermy adsorpcji H_2O i CO_2 w temperaturze 20 °C na ZSM 13X GraceFig. 6. Adsorption isotherms for H_2O and CO_2 at 20 °C over ZSM 13X Grace

4. TEORETYCZNY OPIS RÓWNOWAGI ADSORPCJI

Izotermy adsorpcji pary wodnej na badanych adsorbentach zeolitowych są typu I według klasyfikacji Brunauera, przedstawionej w pracy [5]. Zatem podobnie jak w przypadku danych równowagowych azotu i ditlenku węgla [2] oraz tlenu [3] doświadczalne dane równowagowe opisano przy pomocy izotermy Langmuira-Freundlicha [8]:

$$q^* = q_s \frac{b p^n}{1 + b p^n} \quad (5)$$

Zależność parametru b izotermy od temperatury jest zdefiniowana zależnością:

$$b = b_0 \exp(Q/T) \quad (6)$$

Wartości współczynników (q_s , b_0 , Q) równania Langmuira-Freundlicha podano w Tab. 2. Jego zaletą jest to, że można je w prosty sposób przekształcić do opisu równowagi adsorpcji mieszanin gazowych [8, 9].

Tabela. 2. Współczynniki izotermy Langmuira-Freundlicha
Table 2. Parameters of the Langmuir-Freundlich isotherm

q_s [mol/kg]	b_0 [bar ⁻ⁿ]	Q [K]	n [-]
ZSM 13X HP 8x12 Molsiv			
18,17	$1,59 \cdot 10^{-2}$	2008,4	0,305
ZSM 13X Grace			
29,547	$6,39 \cdot 10^{-2}$	1028,6	0,157

5. KINETYKA TRANSPORTU MASY PARY WODNEJ

W omówionych wyżej badaniach równowagowych, w przypadku każdego punktu izotermy rejestrowana była krzywa sorpcji, obrazująca zmianę masy próbki w czasie przy dochodzeniu do stanu równowagi. Krzywa sorpcji może posłużyć do określenia ogólnej szybkości transportu masy w porach ziarna adsorbentu pod warunkiem, że obrazuje ona przejście między dwoma stanami równowagi przy skokowej zmianie ciśnienia w fazie gazowej [10-13].

Do opisu krzywych sorpcji wykorzystano szczegółowe rozwiązanie modelu Ruckensteina i Lee dla przypadku dyfuzji w mikroporach i długich czasów kontaktu ($Dt/r^2 \geq 0,1$) [13]:

$$\ln\left(1 - \frac{m}{m_s}\right) \approx \ln\left(\frac{6}{\pi^2(1 + 3\alpha/\beta)}\right) - \frac{\pi^2 Dt}{r^2} \quad (7)$$

Krzywe sorpcji przedstawione w układzie współrzędnych $\ln(1-m/m_s) - f(t)$ są liniami prostymi, których współczynniki kierunkowe służą do wyznaczania stałych czasowych dyfuzji D/r^2 . Stwierdzono, że zmienność stałych czasowych dyfuzji z ciśnieniem nie jest znacząca. Założono zatem, że do obliczeń symulacyjnych procesu wydzielania ditlenku węgla będą przyjmowane ich wartości średnie, które przedstawiono w tabelach 3 i 4. W tabelach tych zamieszczono też dla porównania wyznaczone uprzednio stałe czasowe dyfuzji CO_2 , N_2 i O_2 . Jak można zauważyć, wartości uzyskane w przypadku pary wodnej są od nich o rząd wielkości niższe.

Tabela 3. Stałe czasowe dyfuzji CO_2 , N_2 i H_2O na ZSM 13X HP 8x12 MolsivTable 3. Diffusional time constants for CO_2 , N_2 and H_2O over ZSM 13X HP 8x12 Molsiv

Gaz	$D/r^2, \text{s}^{-1}$			
	20 °C	40 °C	60 °C	80 °C
CO_2	$8,13 \cdot 10^{-4}$	$1,08 \cdot 10^{-3}$	$1,42 \cdot 10^{-3}$	$1,71 \cdot 10^{-3}$
N_2	$4,67 \cdot 10^{-3}$	$4,53 \cdot 10^{-3}$	$4,32 \cdot 10^{-3}$	$4,84 \cdot 10^{-3}$
H_2O	$2,83 \cdot 10^{-4}$	$3,30 \cdot 10^{-4}$	$3,85 \cdot 10^{-4}$	-

Tabela 4. Stałe czasowe dyfuzji CO_2 , N_2 , O_2 i H_2O na ZSM 13X GraceTable 3. Diffusional time constants for CO_2 , N_2 , O_2 and H_2O over ZSM 13X ZSM 13X Grace

Gaz	$D/r^2, \text{s}^{-1}$			
	20 °C	40 °C	60 °C	80 °C
CO_2	$9,06 \cdot 10^{-4}$	$1,07 \cdot 10^{-3}$	$1,33 \cdot 10^{-3}$	$1,59 \cdot 10^{-3}$
N_2	$4,08 \cdot 10^{-3}$	$4,79 \cdot 10^{-3}$	$4,65 \cdot 10^{-3}$	$4,86 \cdot 10^{-3}$
O_2	$5,06 \cdot 10^{-3}$	$6,45 \cdot 10^{-3}$	$6,71 \cdot 10^{-3}$	-
H_2O	$3,05 \cdot 10^{-4}$	$3,72 \cdot 10^{-4}$	$4,38 \cdot 10^{-4}$	$5,39 \cdot 10^{-4}$

WNIOSKI

- W wyniku badań przeprowadzonych na zeolitowych sitach molekularnych 13X stwierdzono, że para wodna adsorbuje się najsilniej spośród głównych składników spalin. Obserwowana silna nieliniowość izoterm oznacza, że nawet niewielka ilość pary wodnej w spalinach może znacząco ograniczać pojemność adsorpcyjną adsorbentu dla ditlenku węgla podczas separacji.
- Przedstawione w niniejszej pracy izoterm adsorpcji pary wodnej na sitach 13X, opisane za pomocą równania Langmuira-Freundlicha, mogą być wykorzystane w modelowaniu i optymalizacji procesu PSA do usuwania ditlenku węgla z gazów odlotowych.

OZNACZENIA - SYMBOLS

- A — potencjał adsorpcji, $\text{J} \cdot \text{kmol}^{-1}$
adsorption potential

- b — współczynnik izotermu Langmuira-Freundlicha, bar^{-n}
coefficient of the Langmuir-Freundlich isotherm
- b_0 — współczynnik w równaniu (6), bar^{-n}
coefficient in Eq. (6)
- E — energia charakterystyczna adsorpcji, $\text{J}\cdot\text{kmol}^{-1}$
characteristic energy of adsorption
- m — współczynnik w równaniu (4)
coefficient in Eq. (4)
- n — współczynnik izotermu Langmuira-Freundlicha
coefficient of the Langmuir-Freundlich isotherm
- p — ciśnienie, bar
pressure
- p_0 — ciśnienie nasycenia, bar
saturation pressure
- Q — współczynnik w równaniu (6), K
coefficient in Eq. (6)
- q^* — stężenie równowagowe fazy zaadsorbowanej, $\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ lub $\text{kmol}\cdot\text{kg}^{-1}$
equilibrium adsorbed phase concentration
- q_s — stężenie równowagowe fazy zaadsorbowanej przy $p \rightarrow \infty$, $\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ lub $\text{kmol}\cdot\text{kg}^{-1}$
equilibrium adsorbed phase concentration for $p \rightarrow \infty$
- R — uniwersalna stała gazowa, $\text{J}\cdot\text{kmol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
gas constant
- T — temperatura, K
temperature
- y — udział molowy
mole fraction
- V — objętość molowa cieczy, $\text{m}^3\cdot\text{kmol}^{-1}$
liquid molar volume
- W — objętość adsorbatu w mikroporach, $\text{m}^3\cdot\text{kg}^{-1}$
volume of adsorbate in micropores
- W_0 — maksymalna pojemność adsorpcyjna, $\text{m}^3\cdot\text{kg}^{-1}$
maximum sorption capacity

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] TAŃCZYK M., WARMUZIŃSKI K., JASCHIK M., *Równowaga adsorpcji tlenu na adsorbentach zeolitowych stosowanych w procesach wydzielania ditlenku węgla ze strumieni spalin*. Prace Naukowe Instytutu Inżynierii Chemicznej PAN, 2011, 15, 5.

- [4] YANG R. T., *Gas Separation by Adsorption Processes*, London, Imperial College Press, 1997.
- [5] RUTHVEN D.M., *Principles of Adsorption and Adsorption Processes*. New York, John Wiley & Sons, 1984.
- [6] SUZUKI M., *Adsorption Engineering*, Tokyo, Kodansha, Amsterdam, Elsevier, 1990.
- [7] WARMUZIŃSKI K., TAŃCZYK M., JASCHIK M., Characteristic curves for the adsorption of gases on the active layer of ceramic membranes. *Chem.Process.Eng.* 2009, 30, 3.
- [8] YANG R.T., *Adsorbents. Fundamentals and Applications*. Hoboken, New Jersey, John Wiley and Sons, 2003.
- [9] 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.
- [10] RUTHVEN D.M., DERRAH R.I., *Sorption in Davidson 5A molecular sieves*. *Can.J.Chem.Eng.* 1972, 50, 743.
- [11] REID C.R., THOMAS K.M., *Adsorption of gases on a carbon molecular sieve used for air separation: Linear adsorptives as probes for kinetic selectivity*. *Langmuir* 1999, 15, 3206.
- [12] O'KOYE I.P., BENHAM M., THOMAS K.M., Adsorption of gases and vapours on carbon molecular sieves. *Langmuir* 1997, 13, 4054.
- [13] RUTHVEN D.M., RAGHAVAN N.S., HASSAN M.M., *Adsorption and diffusion of nitrogen and oxygen in a carbon molecular sieve*. *Chem.Eng.Sci.* 1986, 41, 1325.

MAREK TAŃCZYK, MANFRED JASCHIK, KRZYSZTOF WARMUZIŃSKI

ADSORPTION ISOTHERMS OF WATER VAPOUR 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 other components of the flue gas. The present study shows the results of experimental studies concerning water vapour equilibria over zeolite molecular sieves 13X (Molsiv and Grace). The measurements were done using a gravimetric analyser (Intelligent Gravimetric Analyser, Hidden Isochema, UK) – Fig.1.

H₂O adsorption isotherms for the two adsorbents were measured over a range of pressures (0-30 mbars) and at temperatures of 20, 40, 60 and 80 °C (Figs. 2 and 3). All the isotherms are highly non-linear for the experimental conditions employed. Fig 6 shows the H₂O isotherm, alongside those of carbon dioxide [2], over ZMS 13X Grace at 20 °C. It is found that among the principal components of the flue gas, water vapour is the strongest adsorbing species on ZMS 13X. The experimental data are correlated using the Langmuir-Freundlich isotherm (equations 5 and 6); the values of the individual coefficients are given in Table 2.

GRAŻYNA BARTELMUS, ANNA SZCZOTKA, RAFAŁ SARZYŃSKI, MIECZYSLAW JAROSZYŃSKI, HANNA KOLARCZYK

ANALIZA MOŻLIWOŚCI OCZYSZCZANIA POWIETRZA Z PAR KSYLENU

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

W pracy przedstawiono krytyczny przegląd danych literaturowych dotyczących procesu biologicznego oczyszczania powietrza z par ksyleny, prowadzonego w reaktorze ze stałym złożem immobilizowanych mikroorganizmów. Omówiono wpływ takich parametrów jak obciążenie złoża zanieczyszczeniem, czas przebywania, natężenie zraszania, obecność innego zanieczyszczenia, skład pożywki na wydajność (RE) i sprawność (EC) procesu usuwania zanieczyszczenia. Dokonano zestawienia stosowanych mikroorganizmów, typów i wymiarów reaktora i wypełnienia oraz parametrów operacyjnych procesu.

Critical review of literature data concerning problem of xylenes removal from air by means of fixed bed bioreactor is presented. The influence of some important parameters (inlet pollutant load, residence time, liquid mass flow rate, presence of another pollutant, mineral medium composition) on elimination capacity (EC) or removal efficiency (RE) is described. For discussed literature studies operational parameters, bioreactor configuration and construction, type of packing material and type of microorganisms employed are provided.

1. WPROWADZENIE

Emisja lotnych związków organicznych (VOCs, volatile organic compounds) ma znaczny udział w pogarszającej się jakości powietrza i zanieczyszczeniu środowiska. Spośród emitowanych VOCs, ksyleny (dimetylobenzeny), występujące w postaci trzech izomerów: orto-, meta- i para-, są szkodliwymi substancjami, które występują w wielu produktach takich jak farby, lakiery, kleje, spoiwa, tusze, środki czyszczące i odtłuszczające, benzyna. Są one również substancjami stosowanymi przy produkcji wielu tworzyw i włókien syntetycznych. Naturalnym źródłem ksylenów jest ropa naftowa i smoła węglowa, stąd praktycznie cała produkcja tych substancji jest zlokalizowana w przemyśle rafineryjnym i petrochemicznym. Ksyleny, ze względu na toksyczne działanie i obniżanie komfortu życia (przykry, drażniący zapach) umiesz-

czono zostały przez US EPA (Enviromental Protection Agency) – Clean Air Act 1990 – na liście 188 szkodliwych zanieczyszczeń powietrza. Zatrucia parami ksyleny występują przede wszystkim w miejscach, w których jest on stosowany jako rozpuszczalnik (lakiernie, poligrafia, budownictwo) oraz w przemyśle, w którym pary ksyleny mogą wydobywać się w wyniku nieszczelności, podczas przetłaczania surowców i produktów, odpowietrzania instalacji. Brak jest doniesień o mutagennym czy kancerogennym działaniu tego związku. Wiadomo jednak, że jego obecność we wdychanym powietrzu osłabia działanie centralnego układu nerwowego, powoduje nudności, wymioty, bóle głowy itp. [1]. Przemysłową emisję ksylenów do atmosfery szacuje się w USA na ~57000 ton/rok, w Kanadzie (dane z 1990r.) natomiast na 96000 ton/rok, z czego 58% było związane z użyciem rozpuszczalników, natomiast 39% z eksploatacją samochodów [2]. W Japonii przemysłowa emisja ksylenów do atmosfery szacowana jest na ~48000 ton/rok [3]. Około 10-22% produkowanego ksyleny wykorzystuje się do wzbogacania paliw. Jednak, ze względu na słabą rozpuszczalność w wodzie i słabą adsorpcję w glebie, jedynie ~1% ksylenów wprowadzanych do środowiska znajduje się w wodzie lub glebie, natomiast 99% przechodzi do atmosfery. Stąd podstawowym problemem jest dobór efektywnych metod oczyszczania powietrza zanieczyszczonego ksylenem. Zanieczyszczenie powietrza atmosferycznego ksylenem, określone przez wartość najwyższego dopuszczalnego stężenia (NDS), nie powinno przekroczyć $100 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ przy 60 minutowej emisji oraz $10 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ w skali roku (karty charakterystyk substancji niebezpiecznych CIOP PIB).

Dla usuwania VOCs z powietrza stosowane są różne technologie takie jak: spalanie, kondensacja, adsorpcja, absorpcja czy separacja membranowa. Wadą ich są wysokie koszty eksploatacyjne oraz wtórna depozycja zanieczyszczeń (zanieczyszczenie przenoszone jest z fazy gazowej do ciekłej (absorpcja) lub stałej (adsorpcja)). W ostatnich dekadach największą popularność zdobywają metody biologiczne, umożliwiające oczyszczanie dużych strumieni powietrza, zawierających nawet bardzo niewielkie i zmienne w czasie ilości substancji szkodliwych. Ponadto metody biologicznego oczyszczania wymagają najniższych nakładów finansowych związanych z utylizacją VOCs, w przeliczeniu na 1 m^3 oczyszczanego powietrza. Dla porównania, w zależności od stosowanej metody, koszty te wynoszą: 30-200 \$ - kondensacja, 40-190 \$ - absorpcja, 30-600 \$ - spalanie, 25-155 \$ - adsorpcja i 13-90 \$ - metody biodegradacji [4].

Najpopularniejszą techniką biooczyszczania gazów jest biofiltracja, wykorzystująca naturalną zdolność specyficznych populacji mikroorganizmów do degradacji określonych zanieczyszczeń. Biofiltr składa się ze stałego złoża porowatych cząstek, na powierzchni których immobilizowane są mikroorganizmy tworzące biofilm. Mogą być one wykonane z naturalnych materiałów, takich jak kompost, torf, węgiel aktywny bądź syntetycznych. Zanieczyszczone lotnymi związkami organicznymi strumienie powietrza, po nawilżeniu, tłoczone są przez złożo filtra, a gradient koncentracji pomiędzy fazą gazową a mokrym biofilmem generuje transport zanieczyszczenia do biofilmu, w którym jest on biodegradowany [5]. Poprawne zaprojektowanie biofiltra wymaga znajomości szeregu parametrów, spośród których kluczowymi są: efektyw-

ność i selektywność populacji mikroorganizmów, skład i wielkość strumienia zanieczyszczonego powietrza, biodegradowalność zanieczyszczenia, struktura i skład materiału wypełniającego biofiltr, parametry operacyjne biofiltra.

W ostatnich latach badana jest możliwość zastosowania w procesach oczyszczania powietrza współprądowych reaktorów trójfazowych ze stałym złożem, na powierzchni którego immobilizuje się mikroorganizmy (BTR - biotrickling reactor). W literaturze podkreśla się, że ciągle zraszanie złoża roztworem soli mineralnych ułatwia kontrolę i regulację parametrów procesowych (pH, skład pożywki, usuwanie toksycznych metabolitów oraz nadmiaru biomasy ze złoża. W obu przypadkach, tj. biofiltrów i złoż biologicznych zraszanych ciągłym strumieniem soli mineralnych, podkreśla się zalety biofilmu w stosunku do reaktorów zawieszinowych [6], [7]. Biofilm zapewnia duże stężenie mikroorganizmów a polimerowa matryca chroni mikroorganizmy przed niekorzystnymi czynnikami zewnętrznymi [8].

2. PRZEGLĄD DANYCH LITERATUROWYCH

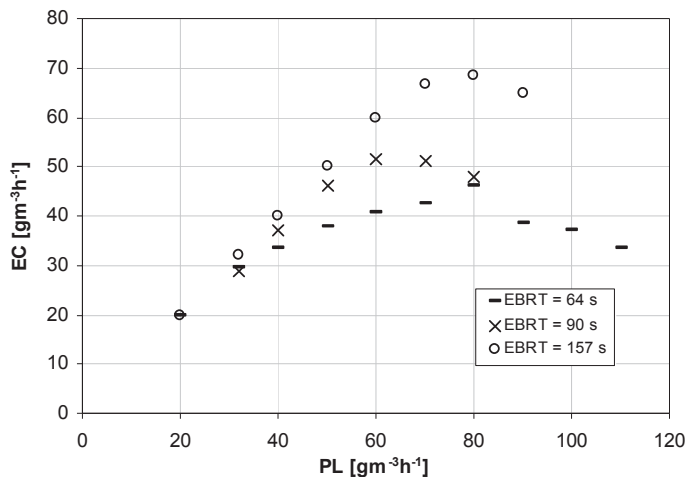
W literaturze znaleźć można wiele opracowań, w których autorzy przedstawiają wyniki badań procesu biodegradacji BTEX lub BTX, bowiem mieszanina tych związków jest charakterystyczna dla zanieczyszczenia ziemi i wód gruntowych przez wycieki benzyny i innych produktów ropopochodnych. Jako lotne związki organiczne substancje te obecne są również w powietrzu (np. okolice stacji benzynowych) oraz w gazach odlotowych instalacji przemysłowych, stąd zainteresowanie badaczy problemem ich usuwania z powietrza [9–11].

Aby zrozumieć biodegradację BTX trzeba zrozumieć interakcje pomiędzy substratami. Obecność danego składnika może bowiem stymulować degradację innych składników przez indukowanie wymaganych enzymów katabolicznych bądź też inhibować ich degradację działając toksycznie przez kataboliczną represję, inhibicję kompetycyjną enzymów lub usuwanie akceptorów elektronów [12]. Stąd należy poznać w pierwszej kolejności możliwości wybranego szczepu bakterii do rozkładu poszczególnych składników mieszaniny.

Przedmiotem analizy niniejszej pracy jest możliwość oczyszczania powietrza z par ksylenów, stąd temu zagadnieniu poświęcono uwagę analizując dostępne dane literaturowe.

Jorio i wsp. [2] stwierdzają, że w większości prac badawczych, w których skupiono uwagę na biodegradacji mieszanin BTX wykazano, że usunięcie ksyleny było najmniej efektywne w porównaniu z innymi składnikami. Powstaje więc pytanie czy usunięcie ksyleny jest możliwe tylko w obecności innego organicznego polutanta, takiego jak np. toluen, tj. przez kometabolizm. Dysponując wynikami pomyślnie zakończonych badań nad biodegradacją mieszaniny toluen-ksylen [13] skupiono uwagę nad biodegradacją powietrza zanieczyszczonego tylko parami ksyleny. Powietrze zanieczyszczone parami ksyleny płynęło w górę wypełnienia, którym były kulki

wzbogaconego torfu, na powierzchni których osadzono mieszaną populację bakterii. Przy przepływie gazu rzędu $0,4 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$, co odpowiada $EBRT = 157 \text{ s}$, 100% oczyszczenie powietrza osiągnięto dla $C_{g0} = 0,4\text{-}2,6 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$; ze wzrostem C_{g0} z $2,6$ do $4,2 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$ sprawność oczyszczania obniżyła się do 70%. Gdy przepływ gazu wzrósł do $0,7 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ ($EBRT \sim 90 \text{ s}$) wówczas RE obniżało się z 88% do 45%, przy C_{g0} zmieniającym się w granicach $1\text{-}2,4 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$. Dalszy wzrost natężenia przepływu gazu, do $1 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ ($EBRT \sim 64 \text{ s}$), obniżał RE z $\sim 100\%$ do 25% przy obciążeniu złoża zanieczyszczeniem wzrastającym od $0,4$ do $2 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$ (rys. 1).



Rys. 1. Wpływ czasu przebywania w złożu na efektywność oczyszczania powietrza wg [2]
Fig. 1. Effect of the residence time on the elimination capacity [2]

W procesie biofiltracji organiczne zanieczyszczenia są utleniane do wody i ditlenku węgla i użyte jako źródło węgla dla wzrostu mikroorganizmów. Dla całego zakresu zmian PL stężenie CO_2 na wylocie ze złoża było wyższe niż na wlocie. Na wykresie P_{CO_2} vs EC wyniki eksperymentów układają się wzdłuż prostej o współczynniku kierunkowym 2,5 wskazując, że $\sim 76\%$ dostępnego węgla jest utleniane do CO_2 [2]. Duży rozrzut danych eksperymentalnych można wytłumaczyć faktem, że wytworzony CO_2 może być również akumulowany w biofilmie w postaci HCO_3^- , H_2CO_3 czy CO_3^{2-} .

Spośród izomerów ksylenu przy $V_g^* = 1 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ najskuteczniej usuwany był z powietrza m-ksylen natomiast izomery p- i o- były degradowane z taką samą wydajnością, niższą o kilkanaście/kilkadziesiąt % od RE m-ksylenu. Dla wyższego $EBRT$, równego 157 s , do wartości $C_{g0} = 2,4 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$ wszystkie izomery usuwane były z taką samą, prawie 100% wydajnością. Wzrost PL upośledzał głównie usuwanie o-ksylenu.

Bibeau i wsp. [14] badali efektywność biofiltracji powietrza ($V_g^* = 0,9 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$) zanieczyszczonego ksylenem ($PL = 25\text{-}195 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{h}^{-1}$) w wypełnionym kulkami kompostu biofiltrze, pracującym przy przepływie gazu w górę 1m warstwy wypełnienia. Złożo

zraszano roztworem soli mineralnych w ilości 2-4 l/dzień. Maksymalną wartość $EC=60 \text{ g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{h}^{-1}$ osiągnięto przy $PL=110 \text{ g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{h}^{-1}$, natomiast maksymalny stopień konwersji, równy 85%, osiągnięto przy PL nie przekraczającym $35 \text{ g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{h}^{-1}$. Analiza wykazała, że najtrudniej usunąć z powietrza o-ksylen, dalej m-ksylen a najłatwiej p-ksylen (stopień konwersji o-ksylenu nie przekraczał ~65%).

Elmrini i wsp. [15] badali efektywność oczyszczania powietrza z par ksylenu (nie podano które izomery) w biofiltrze (up-flow) wypełnionym kulkami torfu wzbogaconymi aktywowanymi szczepami bakterii, oznaczonymi symbolem EVB 110 (Sherbrooke, Quc., Canada). Doświadczenia przeprowadzono w dwóch seriach. W pierwszej serii utrzymywano stałe stężenie ksylenu w gazie na poziomie $C_{g0}=1,39 \text{ g}\cdot\text{m}^{-3}$, natomiast zmieniano natężenie przepływu gazu w granicach $V_g^*=0,4\text{-}1,1 \text{ m}^3\cdot\text{h}^{-1}$ co daje zmianę EBRT w granicach 150-56s. W drugiej serii eksperymentów utrzymywano stałe natężenie przepływu gazu, $V_g^*=0,4 \text{ m}^3\cdot\text{h}^{-1}$, zmieniając stężenie ksylenu w granicach $0,48\text{-}2,69 \text{ g}\cdot\text{m}^{-3}$, co daje $PL=12\text{-}69 \text{ g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{h}^{-1}$. W pierwszej serii eksperymentów, dla $V_g^*=0,4 \text{ m}^3\cdot\text{h}^{-1}$ osiągnięto 96% efektywność oczyszczania.

W drugiej serii eksperymentów 98% sprawność biofiltra obserwowano do wartości $PL=36 \text{ g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{h}^{-1}$. Dla wyższych wartości PL wartość RE wahała się pomiędzy 73-93%. Autorzy stwierdzają, że pomiar tworzącego się w procesie ditlenku węgla może być pomocny przy monitorowaniu przebiegu procesu; wykres zależności ilości wyprodukowanego CO_2 [$\text{g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{h}^{-1}$] vs. EC jest linią prostą o współczynniku kierunkowym 2,72.

Maliyekkal i wsp. [16] badali efektywność biodegradacji ksylenu przez bakterie pozyskane z osadu czynnego ścieków. Laboratoryjny biofiltr wypełniony był warstwą kulek z PCV i pracował przy przeciwpłdowym przepływie gazu i cieczy zraszającej złożę w ilości 24 l/dobę. Przy EBRT zmienianym w granicach 42-72 s uzyskano maksymalną wartość EC_{max} rzędu $8,78\text{-}19,1 \text{ g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{h}^{-1}$ co odpowiada ~82% sprawności oczyszczania przy $PL=25,708 \text{ g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{h}^{-1}$.

Li i wsp. [17] dla oczyszczania powietrza z mieszaniny izomerów ksylenu zastosowali bioreaktor, którego 30 cm wysokości zajmowała zawieszina bakterii, a pozostałe 70 cm wypełniały sześciany porowatej piany, stanowiące nośnik dla grzybów. W strefie bakterii utrzymywano $\text{pH}=6\text{-}7$ natomiast w strefie grzybów $\text{pH}=5\text{-}6$. Analiza materiału biologicznego, wykonana po zakończeniu eksperymentu, wykazała, że w strefie bakterii znajdowały się szczepy *Bacillus subtilis*, *Paenibacillus* sp. i *Aureobacterium* sp. i nie było grzybów. W drugiej strefie znaleziono dużą ilość organizmów eukariotycznych, w szczególności *Aspergillus candidus* i *Penicillium frequentans*, które mogą rosnąć wykorzystując ksylen jako źródło węgla i energii. W strefie tej wykryto również bakterie *Pseudomonas* i actinobakterie *Nocardia*. Średnia sprawność urządzenia była wyższa niż 90% z czego 24% przypadało na strefę pierwszą, a 67% na strefę drugą. Średnia wartość EC dla wszystkich izomerów ksylenu wynosiła $62 \text{ g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{h}^{-1}$, co dawało 90% oczyszczenie powietrza.

Dla $C_{g0}=1,2 \text{ g}\cdot\text{m}^{-3}$ autorzy stwierdzili, że całkowitemu utlenieniu do CO_2 i wody ulegało 62% doprowadzonego do układu ksylenu. Oznacza to, że z każdego mola

degradowanego ksyleny powstaje 5 moli CO_2 a pozostałe 3 mole węgla są konwertowane w nowe mikroorganizmy.

Jeong i wsp. [3] wyizolowali z materiału pochodzącego z biofiltra, zaszczipionego osadem czynnym z oczyszczalni ścieków i zasilanego parami ksyleny, bakterie zdolne do biodegradacji p-ksyleny. Wyizolowane mikroorganizmy były gram-ujemne, i z testów identyfikacyjnych podobne do *Pseudomonas putida*. Zakwalifikowano je jako *Pseudomonas* sp. NBM21. Testy degradacyjne przeprowadzone w kolbach wykazały, że wyizolowany szczep degraduje p- i m-ksylen, benzen i toluen, natomiast nie degraduje o-ksyleny, etylobenzenu i styreny. Wyizolowany szczep zastosowano jako materiał biologiczny w biofiltrze wypełnionym szklaną pianą ($d_p=4-6$ mm), zasilanym powietrzem zawierającym p-ksylen. Zarówno dla sterylnych jak i niesterylnych warunków prowadzenia procesu otrzymano więcej niż 90% efektywność procesu dla *PL* nie przekraczającego $150 \text{ g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{h}^{-1}$. Maksymalna wartość *EC* wynosiła $\sim 160 \text{ g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{h}^{-1}$ dla sterylnych warunków prowadzenia procesu i $150 \text{ g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{h}^{-1}$ dla niesterylnych. Autorzy sprawdzili również wpływ dodatku par etylobenzenu na efektywność biodegradacji p-ksyleny. Stwierdzono, że jeśli stężenie etylobenzenu jest znacząco niższe niż p-ksyleny wówczas nie wpływa on na efektywność biodegradacji p-ksyleny. Przy wyższych stężeniach jego wpływ jest niekorzystny – efektywność biodegradacji p-ksyleny wyraźnie maleje.

Spośród izomerów ksyleny najtrudniej biodegradowalny jest o-ksylen. Jak wskazują testy laboratoryjne, jego biodegradację można przeprowadzić za pomocą gram-dodatnich bakterii z rodzaju *Rhodococcus* [18-21]. Jeong i wsp. [21] sprawdzili efektywność oczyszczania powietrza z o-ksyleny w biofiltrze wypełnionym szklaną pianą, na powierzchni której osadzono bakterie *Rhodococcus* sp. BTO62. Jak wykazały testy laboratoryjne przeprowadzone w szczelnych kolbach, testowane mikroorganizmy rozkładają dużą gamę zanieczyszczeń. Oprócz o-ksyleny degradowały również m- i p-ksylen, benzen toluen, etylobenzen i styren. Badania efektywności biofiltracji powietrza zanieczyszczonego o-ksylenem przeprowadzono w biofiltrze pracującym w sterylnych i niesterylnych warunkach, przy EBRT zmienianym w granicach 24-118 s. Stężenie polutanta w gazie doprowadzanym do biofiltra zmieniano w granicach $0,3-11,8 \text{ g}\cdot\text{m}^{-3}$ co daje obciążenie złoża zanieczyszczeniem w granicach $8-353 \text{ g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{h}^{-1}$. Sprawność oczyszczania powyżej 90% została osiągnięta jedynie przy *PL* nie przekraczającym $41 \text{ g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{h}^{-1}$ w warunkach sterylnych, co jest znacznie mniej niż $\sim 160 \text{ g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{h}^{-1}$ przy *SV* = 76 h^{-1} uzyskane w warunkach niesterylnych.

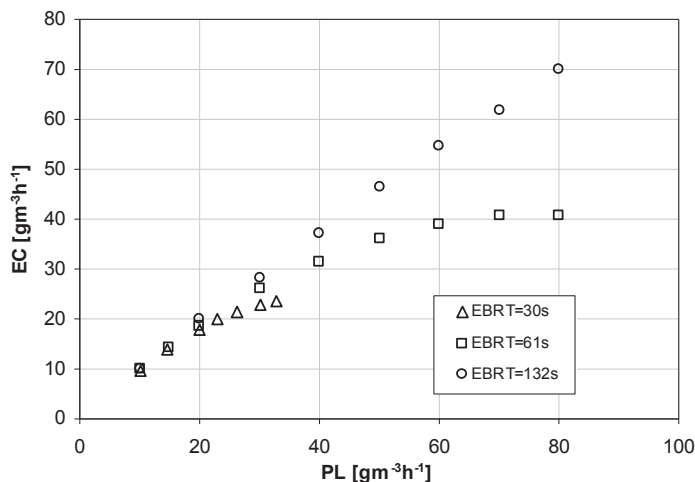
Oba opisane powyżej szczepy tj. *Pseudomonas* sp. NBM21 i *Rhodococcus* BTO62, wykorzystane zostały do biodegradacji mieszaniny wszystkich izomerów ksyleny z etylobenzenem w pracy [23]. Obciążenie złoża zanieczyszczeniem zmieniano w granicach $30-530 \text{ g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{h}^{-1}$ ($C_{g0}=0,4-7,5 \text{ g}\cdot\text{m}^{-3}$) przy $V_g^*=0,03 \text{ m}^3\cdot\text{h}^{-1}$. W temp. $20-30^\circ\text{C}$ uzyskano 90% sprawność biofiltra ($EC=180 \text{ g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{h}^{-1}$) przy *PL* nie przekraczającym $\sim 200 \text{ g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{h}^{-1}$. Stwierdzono, że ze wzrostem obciążenia złoża zanieczyszczeniem obniża się sprawność biofiltracji w odniesieniu do izomerów ksyleny natomiast etylobenzen utylizowany był zawsze w 100%. Najniższa jest efektywność utylizacji o-

ksylenu (~65%) co potwierdza, że jest on najtrudniej biodegradowalnym izomerem ksylenu.

Trejo-Aguilar i wsp. [24] przedstawili charakterystykę hydrodynamiczną biofiltra strużkowego. Autorzy stwierdzają, że ilość cieczy zraszającej złożę jest jednym z kluczowych parametrów operacyjnych TBB, ponieważ pośredniczy w transporcie tlenu i substratu z gazu do biofilmu. Nie jest również pewne czy niezmoczona część biofilmu w TBAB ma odpowiednią biologiczną aktywność. Częściowe zmoczenie może powodować ograniczenia w dostarczaniu substratu i tlenu do biofilmu. Zmoczenie biofilmu zależy od szeregu zmiennych, takich jak natężenie przepływu gazu i cieczy, wymiary reaktora i wypełnienia użytego jako nośnik biofilmu, a także ilości biofilmu, determinującej porowatość wypełnienia. Doświadczenie prowadzono w kolumnie ($D_k=0,15$ m średnicy, $H_{wyp}=1,32$ m wypełnienia z pierścieni Palla ($\varepsilon_B=0,95$) usypanego w czterech sekcjach po 34 cm każda) pracującej przy współprądowym przepływie w dół gazu i cieczy. Zanieczyszczeniem usuwanym z powietrza był ksylen (równa liczba moli wszystkich izomerów), którego zawartość w powietrzu doprowadzanym do reaktora w ilości $\sim 2,2 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$, zmieniano nieznacznie ($PL=42\text{-}52 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{h}^{-1}$). Na złożu osadzono mieszaną populację mikroorganizmów (bakterie i grzyby) pozyskaną z biofiltra, który pracował przez miesiąc oczyszczając powietrze z par benzyny. Z izomerów ksylenu najłatwiej usuwany był z powietrza izomer orto- w następnej kolejności meta- i wreszcie para-. Zaskakujące są wyniki autorów jeśli chodzi o wpływ natężenia zraszania złoża cieczą na efektywność biodegradacji ksylenu. Dla $\varepsilon_B=0,8$ wzrost natężenia zraszania z $6,2$ do $14,1 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ zwiększa EC z 20 do $30 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{h}^{-1}$. Dla mniejszych porowatości złoża ($\varepsilon_B=0,69$ i $0,41$) brak zauważalnego wpływu natężenia przepływu cieczy zraszającej złożę na wydajność bioreaktora. Najwyższą wartość $EC_{max}=30 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{h}^{-1}$ osiągnięto przy $\varepsilon_B=0,8$ i $G_L=14,1 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$. Redukcja porowatości złoża do $\varepsilon_B=0,41$ zmniejszyła drastycznie wartość EC do $8 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{h}^{-1}$. Badania wykazały, że 41-58% węgla zawartego w substracie było konwertowane do CO_2 .

Układ szeregowy dwóch biofiltrów zastosowali Wu i wsp. [25] do usuwania par p-ksylenu z powietrza. Pierwszy z filtrów wypełniono mieszaniną kompostu, ziemi leśnej i polietylenowych kształtek, natomiast drugi w układzie aparat wypełniały tylko kształtki polietylenowe ($d_p \sim 0,0045$ m). Inoculum dla obu biofiltrów była zawiesina osadu czynnego. W doświadczeniach stężenie p-ksylenu w gazie doprowadzanym do reaktora zmieniano w granicach $0,1\text{-}3,3 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$ przy trzech natężeniach przepływu gazu, wynoszących $9,17$; $19,87$ i $40,66 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ co odpowiada $EBRT = 132$ s, 61 s i 30 s. Przez pierwszy miesiąc układ pracował przy $G_g=9,17 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ i dla C_{g0} poniżej $1,2 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$ uzyskano 100% efektywność układu. Ze wzrostem obciążenia złoża zanieczyszczeniem malała sprawność układu, osiągając mniej niż 80% przy $C_{g0}=3 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$. Uzyskane wyniki są znacznie lepsze od otrzymanych w pracy [2] dla podobnych parametrów operacyjnych. Przedstawiona powyżej, wysoka sprawność układu biofiltrów uzyskana została przy długim czasie przebywania gazu ($EBRT=132$ s). Gdy $EBRT=30$ s ($G_g=40,66 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$) wówczas 100% efektywność uzyskano dla wlotowych stężeń p-ksylenu w gazie nieprzekraczających $0,3 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$. Wzrost C_{g0} do $\sim 0,685 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$ spowodował spadek efektywności do 47%.

Na rysunku 2 przedstawiono zależność sprawności oczyszczania (EC) od obciążenia złoża zanieczyszczeniem (PL) dla trzech stosowanych w badaniach natężeń przepływu gazu.



Rys.2. Zależność sprawności oczyszczania od obciążenia złoża zanieczyszczeniem wg [25]

Fig. 2. Elimination capacity vs pollutant inlet load for different gas velocities [25]

Autorzy stwierdzają, że ilość wytworzonego CO_2 jest proporcjonalna do sprawności układu (EC) lecz znacznie mniejsza od ilości ditlenku węgla wynikającej ze stechiometrii równania, opisującego całkowitą mineralizację polutanta (1,65 i 3,3 odpowiednio). Pozostała część biodegradowanego p-ksylenu jest konwertowana na biomasę i/albo powstały ditlenek węgla jest akumulowany w złożu w postaci HCO_3^- , H_2CO_3 , CO_3^{2-} .

Liu i wsp. [5] zastosowali układ dwóch pracujących równolegle kolumn, pracujących przy współprądowym przepływie w dół gazu i cieczy, do usuwania z powietrza ksylenu. Jedna z kolumn wypełniona była porowatymi, ceramicznymi kulkami o średnicy 6-8 mm, druga kształtkami ceramicznymi o nieregularnym kształcie. Na ich powierzchni osadzono bakterie *Bacillus firmus*, mogące wykorzystywać ksylen jako jedyne źródło węgla i energii. W eksperymentach obciążenie złoża zanieczyszczeniem zmieniano w granicach $21,22\text{--}635,64 \text{ g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{h}^{-1}$, co odpowiada stężeniu ksylenu w powietrzu $0,5\text{--}3 \text{ g}\cdot\text{m}^{-3}$ przy V_g^* zmienianym w zakresie $0,2\text{--}1,0 \text{ m}^3\cdot\text{h}^{-1}$, co odpowiada $EBRT=84,8 \text{ s}$; $28,3 \text{ s}$ i 17 s . Biofiltry zraszane były roztworem soli mineralnych w ilości $1,8\cdot 10^{-3} \text{ m}^3\cdot\text{h}^{-1}$. W obu aparatach uzyskano sprawność oczyszczania powietrza nie mniejszą niż 90% przy $EBRT$ w zakresie $28,3\text{--}84,8 \text{ s}$ i dla $C_{g0} \leq 3 \text{ g}\cdot\text{m}^{-3}$. Przy mniejszym $EBRT$, wynoszącym 17 s , sprawność oczyszczania obniżyła się do 80%. Przy większym PL i $EBRT$ w granicach $28,3\text{--}84,8 \text{ s}$ obserwowano niewielki spadek sprawności oczyszczania gdy zwiększono zraszanie (z $25 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ do $75 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$). Przy $EBRT$ równym 17 s natężenie przepływu cieczy nie miało zauważalnego wpływu na

efektywność oczyszczania powietrza. Tak więc autorzy stwierdzają, że ten parametr nie wpływa na działanie biofiltra, natomiast dodatek pożywki będącej źródłem azotu może w znaczący sposób zwiększyć sprawność kolumny filtrującej powietrze.

Rene i wsp. [26] badali efektywność laboratoryjnego biofiltra wypełnionego mieszaniną kompostu (3–6 mm) i ceramicznych kulek (4–6 mm) w proporcji 60:40 (v/v). Złoże zaszczerpiono mieszaną kulturą bakterii pochodzących z oczyszczalni ścieków i zaadaptowanych do wzrostu na ksylenie. W czasie 120 dni pracy biofiltra stężenie ksyleny (mieszanina izomerów) w powietrzu dopływającym zmieniano w granicach od 0,25 do $\sim 2,8 \text{ g}\cdot\text{m}^{-3}$. Liniową zależność EC vs PL osiągnięto dla PL nie przekraczającego $37 \text{ g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{h}^{-1}$ przy efektywności usuwania ksyleny rzędu 80%. Wzrost obciążenia złoża zanieczyszczeniem powodował drastyczny spadek wydajności biofiltra, która dla $PL\sim 200 \text{ g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{h}^{-1}$ wynosiła $\sim 40\%$.

Biofiltrację mieszaniny izomerów ksyleny badali Saravanan i Rajamohan [27] stosując jako wypełnienie prasowany muł z cukrowni (d_p cząstek $\sim 3 \text{ mm}$). Inoculum były mikroorganizmy (bakterie i grzyby) pozyskane z osadu czynnego z oczyszczalni ścieków, pracującej w przemyśle farmaceutycznym. Przy przepływie gazu zmienianym w granicach $0,3\text{--}0,12 \text{ m}^3\cdot\text{h}^{-1}$ stężenie ksyleny zmieniano w granicach $0,2\text{--}1,2 \text{ g}\cdot\text{m}^{-3}$. Znalezione, że w wypełnionym prasowanym mułem biofiltrze EC rośnie liniowo do $PL = 17 \text{ g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{h}^{-1}$ ($RE \sim 65\%$) po czym zmienia się wolniej ze wzrostem PL osiągając maksimum wynoszące $\sim 20 \text{ g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{h}^{-1}$ przy $PL\sim 100 \text{ g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{h}^{-1}$. Stosunek ilości produkowanego CO_2 do ilości zutylizowanego ksyleny wynosił średnio 2,53 ($R^2=0,88$).

Chang i wsp. [28] do oczyszczania powietrza zanieczyszczonego p-ksylenem wykorzystali układ złożony z adsorbera wypełnionego węglem aktywnym, z którego zanieczyszczony gaz kierowany był do poziomego biofiltra, wypełnionego naturalnym kompostem. Badania przeprowadzono dla trzech natężeń przepływu gazu, wynoszących 3,6; 7,2 i $10,8 \text{ m}^3\cdot\text{s}^{-1}$, co odpowiada $EBRT$ 96, 48 i 32 s. Około 95 % sprawność oczyszczania uzyskano przy obciążeniu nie przekraczającym $\sim 110 \text{ g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{h}^{-1}$ (jest to sprawność układu AC+TBAB). W tabeli 1 zestawiono omówione powyżej prace podając ważniejsze dane konstrukcyjne i operacyjne instalacji badawczych. Jak widać prawie wszystkie badania wykonano wykorzystując biofiltry do usuwania par ksylenów. Jedynie w pracy [24] wykorzystano współpracujący reaktor strużkowy (TBB, trickle bed bioreactor) zraszany ciągłym strumieniem soli mineralnych w ilości $6,2\text{--}14,1 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$. Autorzy nie wyjaśniają dlaczego stosują tak dużą wartość zraszania, znacznie przekraczającą wartość konieczną dla pełnego pokrycia warstwy wypełnienia filmem cieczy.

Tabela 1. Zestawienie danych literaturowych dotyczących oczyszczania powietrza z par p-ksylenu/ksylenów*
Table 1. Comparison of operational parameters employed in the literature for biopurification of air from p-xylene/ xylenes*

Autorzy	Typ bioreaktora	Wymiary bioreaktora [m]	Typ i wymiary wypełnienia [mm]	V_g^* [m ³ ·h ⁻¹] V_L^* [m ³ ·h ⁻¹]	PL [g·m ⁻³ ·h ⁻¹]	C _{g0} [g·m ⁻³]	EBRT [s]	
Bibeau i wsp. [14]	BF	$D_k=0,15m$ $H_{wyp}=1m$	mieszana populacja bakterii	kompost (kulki 5-10mm)	0,9	25-195	0,46-3,63	67
Jorio i wsp. [2]	BF up-flow	$D_k=0,15m$ $H_{wyp}=1m$	mieszana populacja bakterii	kulki torfu wzbogacone	0,4; 0,7; 1,0 1 l/dzień	10-110	0,2-4	64-157
Elmrini i wsp. [15]	BF	$D_k=0,15m$ $H_{wyp}=0,99m$	bakterie EVB 110	kulki torfu	0,4-1,1 —	12-67	0,48-2,69	56-150
Maliyekkal i wsp. [16]	BF	$D_k=0,15m$ $H_{wyp}=0,99m$	bakterie osadu czynnego	kulki PCV $d_p \sim 8mm$	0,049-0,084 24 l/dobę	17-25,7	0,2-0,5	42-72
Trejo-Aguilar i wsp. [24]	TBB	$D_k=0,15m$ $H_{wyp}=1,32m$	mieszana populacja bakterii i grzybów	piersienie Palla 12,5 mm	2,2 0,39-0,89	41-52	0,443-0,55	38

Jeong i wsp. [3]	BF <i>Pseudomonas</i> sp. NBM21	$D_k=0,05m$ $H_{wyp}=0,2m$	$d_p=4-6\text{ mm}$	0,009-0,03 —	15-225	0,645-2,9	47-156
Li i wsp. [17]	BF+ reaktor zawieszinowy bakterie+grzyby	$D_k=0,1m$ $H_{wyp}=1m$	1 cm ³ sześcienny piany	0,263 (2,5-37,5)·10 ⁻³	10-100	0,3-3	107
Liu i wsp. [5]	BTF <i>Bacillus firmus</i>	$D_k=0,1m$ $H_{wyp}=0,6m$	kulki $d_p=6-8\text{ mm}$	0,2-1 1,8·10 ⁻³	21,22- 445	0,5-3,0	17; 28,3; 84,8
Wu i wsp. [25]	BF mieszana populacja mikroorganizmów z osadu czynnego	$D_k=0,05m$ $H_{wyp}=0,17\times 2$	I BF- kompost +ziemia leśna+ PE** II BF-kształtki PE** ($d_p=4,5mm$)	0,018; 0,039; 0,079 30min/dzień 0,1 l/min	2,7-82	0,1-3,3	30; 60; 132
Hwang i wsp. [29]	BF bakterie osadu czynnego	$D_k=0,08m$ $H_{wyp}=0,3m$	kompost (2 gat.) +pianka poliuretanowa +muszle ostryg	0,09 —	12,8- 20,5	0,21-0,34	60

Rene i wsp. [26]	BF mieszana populacja bakterii z osadu czynnego	$D_k=0,05m$ $H_{wyp}=0,7$	kompost (3-6mm)+ ceramiczne kulki (4-6mm) 60:40 (v/v)	0,024-0,072 _____	3,5-208	0,25-2,8	48,6-147
Saravanan i Rajamohan [27]	BF bakterie osadu czynnego z przem. farmaceutycznego+ grzyby	$D_k=0,05m$ $H_{wyp}=0,8m$	prasowany mul z cukrowni $d_p=3mm$	0,03-0,12 2×30 min/dzień	4,3-100	0,2-1,2	42-168
Chang i wsp. [28]	AC*** +BFpzoimy _____	1,5×0,4m $H_{wyp}=0,2m$	naturalny kompost	3,6; 7,2; 10,8 _____	5,5-330	9,3-27,2	32,48, 96

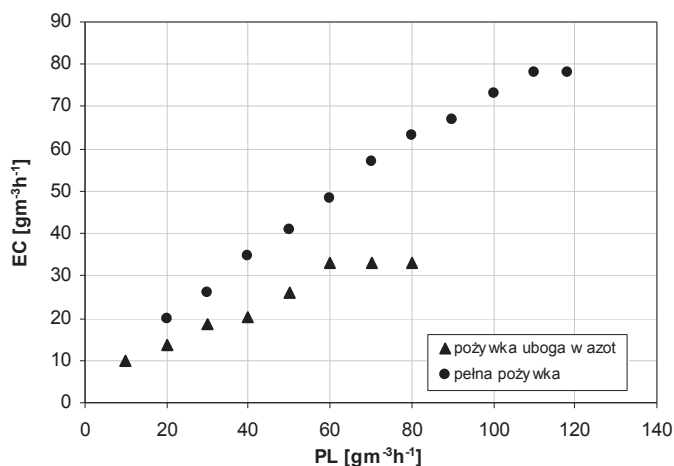
* pola zaciemniane odnoszą się do mieszaniny izomerów, pola jasne do p-ksylenu

** PE – polietylen

*** AC –adsorber węglowy

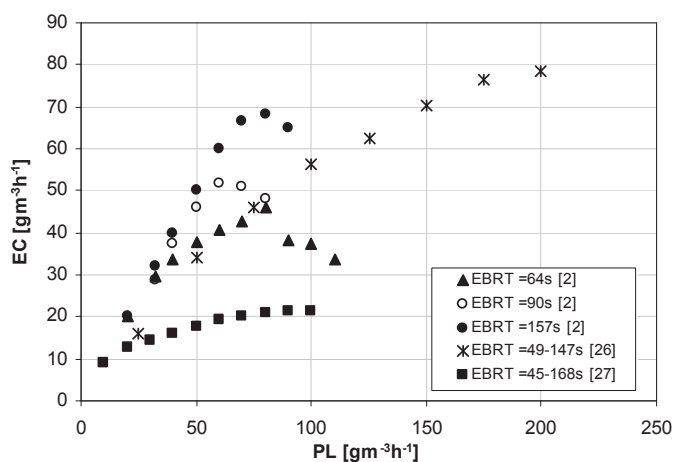
Trudno jest porównać rezultaty przedstawionych badań bowiem kluczowym dla nich wydaje się przede wszystkim EBRT, jak przedstawiono dla przykładu na rys. 1 i 2.

Nie bez wpływu pozostaje również skład pożywki zasilającej złożę w składniki niezbędne dla utrzymania vitalności mikroorganizmów osadzonych na wypełnieniu (rys. 3).



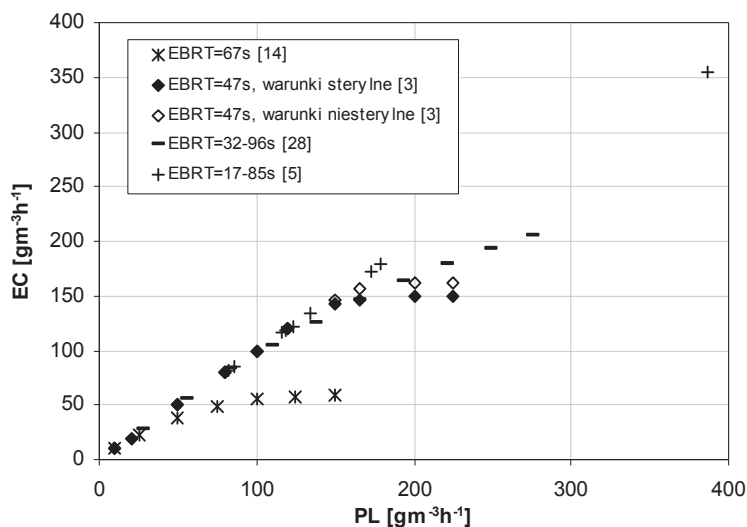
Rys.3. Wpływ składu pożywki na efektywność pracy złoża wg [24]

Fig.3. Effect of the mineral medium composition on the elimination capacity [24]



Rys. 4a. Sprawność oczyszczania powietrza z p-ksylenu/ksylenów w zależności od obciążenia złoża zanieczyszczeniem

Fig. 4a. Elimination capacity vs pollutant inlet load for air purification from p-xylene/xylenes



Rys. 4b. Sprawność oczyszczania powietrza z p-ksylenu/ksylenów w zależności od obciążenia złoża zanieczyszczeniem

Fig. 4b. Elimination capacity vs pollutant inlet load for process of air purification from p-xylene/xylenes

Na rys. 4a i 4b zestawiono dane literaturowe w postaci zależności $EC = f(PL)$. Jak widać, nawet dla zbliżonych wartości $EBRT$ uzyskiwano znacząco różniące się wartości sprawności usuwania zanieczyszczenia z powietrza.

Najbardziej obiecujące wydają się wyniki uzyskane w pracy [29] jednak należy zwrócić uwagę, że podane wartości EC dotyczą całego układu, składającego się z wypełnionego aktywnym węglem filtra połączonego szeregowo z biofiltrem.

3. PODSUMOWANIE I WNIOSKI

Przedstawiony przegląd danych literaturowych stanowi wstępny etap prac nad oczyszczaniem powietrza z para-ksylenu w bioreaktorze trójfazowym ze współprądowym przepływem w dół gazu i cieczy. Przedstawiony przegląd danych literaturowych wskazuje, że dla uzyskania wysokiej sprawności oczyszczania powietrza konieczne jest przede wszystkim znalezienie mikroorganizmów, dla których usuwane zanieczyszczenie będzie źródłem węgla i energii, wyznaczenie kinetyki reakcji biodegradacji oraz, toksycznej dla stosowanych mikroorganizmów, dawki zanieczyszczenia. Dopiero dysponując efektywnymi mikroorganizmami można podjąć próbę zastosowania ich w procesie biofiltracji powietrza zanieczyszczonego ksylenem.

OZNACZENIA - SYMBOLS

C_{g0}	–stężenie zanieczyszczenia w strumieniu wlotowym gazu, $\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ pollutant concentration in inlet gas stream
d_p	–średnica wypełnienia, mm packing diameter
D_k	–średnica bioreaktora, m bioreactor diameter
$EBRT$	–czas przebywania, s empty bed residence time
EC	–sprawność oczyszczania, $\text{g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{h}^{-1}$ elimination capacity
G_L	–masowe natężenie przepływu cieczy, $\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ superficial mass flow rate of liquid
G_g	–objętościowe natężenie przepływu gazu, $\text{m}^3\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ superficial volumetric flow rate of gas
H_{wyp}	–wysokość wypełnienia, m packing height
PL	–obciążenie złoża zanieczyszczeniem, $\text{g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{h}^{-1}$ pollutant load
RE	–wydajność oczyszczania, % removal efficiency
SV	–prędkość przestrzenna, h^{-1} space velocity
V_L^*	–objętościowe natężenie przepływu cieczy, $\text{m}^3\cdot\text{h}^{-1}$ volumetric liquid flow rate
V_g^*	–objętościowe natężenie przepływu gazu, $\text{m}^3\cdot\text{h}^{-1}$ volumetric gas flow rate
ε_B	–porowatość złoża bed porosity

INDEKSY DOLNE I GÓRNE – SUBSCRIPTS AND SUPERSSCRIPTS

max	–dotyczy wartości maksymalnej denotes maximal value
-----	--

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE - REFERENCES

- [1] ROBLEDO-ORTIZ J.R., RAMIREZ-ARREOLA D.E., PEREZ-FONSECA A.A., GOMEZ C., GONZALEZ-REYNOSO O., RAMOS-QUIRARTÉ J., GOZALEZ NUNEZ R., *Benzene, toluene and o-xylene degradation by free and immobilised P. putida F1 of postconsumer agave-fiber/polymer foamed composites*. Int. Biodeter. Biodegrad. 2011, 65, 539.
- [2] JORIO H., BIBEAU L., VIEL G., HEITZ M., *Effects of gas flow rate and inlet concentration on xylene vapors biofiltration performance*. Chem. Eng. J. 2000, 76, 209.
- [3] JEONG E., HIRAI M., SHODA M., *Removal of p – xylene with Pseudomonas sp. NBM21 in biofilter*. J. Biosci. Bioeng. 2006, 102, 281.
- [4] MUNOZ R., VILLAVERDE S., GUIEYSSE B., REVAH S., *Two-phase partitioning bioreactors for treatment of volatile organic compounds*. Biotechnol. Adv. 2007, 25, 410.

- [5] LIU Q., BABAJIDE A. E., ZHU P., ZOU L., *Removal of xylene from waste gases using biotrickling filters*. Chem. Eng. Technol. 2006, 29, 320.
- [6] MITTELMAN M.W., Structure and functional characteristics of bacterial biofilms in fluid processing operations. J. Dairy Sci. 1998, 81, 2760.
- [7] GUELLI U. SOUZA S. M. A., MELLO J. M. M., BRANDÃO H. L., SILVA A., ULSON DE SOUZA A. A., *Removal of BTEX Compounds using Fixed Bed Bioreactors*, European Congress of Chemical Engineering ECCE7 and 19th International Congress of Chemical and Process Engineering CHISA 2010, Proceedings of ECCE7 and CHISA 2010, Praga, Czechy, 2010 .
- [8] MASSALHA N., BASHEER S., SABBAH I., *Effect of adsorption and bead size of immobilized biomass on the rate of biodegradation of phenol at high concentration levels*. Ind. Eng. Chem. Res. 2007, 46, 6820.
- [9] SORIAL G.A., SMITH F.L., SUIDAN M.T., PANDIT A., BISWAS P., BRENNER R.C., Evaluation of trickle-bed air biofilter performance for BTEX removal. J. Environ. Eng. 1997, 123, 530.
- [10] CHEN J.M., ZHU R.Y., YANG W.B., ZHANG L.L., Treatment of BTo-X contaminated gas stream a biotrickling filter inoculated with microbes bound to a wheat bran/ red wood powder/diatomaceous earth carrier. Bioresour Technol. 2010, 101, 8067.
- [11] GALLASTEGUI, G.; ÁVALOS RAMIREZ, A.; ELÍAS, A.; JONES, J.P.; HEITZ, M., *Performance and macrokinetic analysis of biofiltration of toluene and p-xylene mixtures in a conventional biofilter packed with inert material*. Bioresour Technol. 2011, 102, 7657.
- [12] ALVAREZ P.J.J., VOGEL T.M., *Substrate interactions of benzene, toluene, and para-xylene during microbial degradation by pure cultures and mixed culture aquifer slurries*. Appl. Environ. Microbiol. 1991, 57, 2981.
- [13] JORIO H., KIARED K., BRZEZINSKI R., LEROUX A., VIEL G., HEITZ M., *Treatment of air polluted with high concentrations of toluene and xylene in pilot-scale biofilter*. J. Chem. Technol. Biot. 1998, 73, 183.
- [14] BIBEAU L., KIARED K., BRZEZINSKI R., VIEL G., HEITZ M., *Treatment of air polluted with xylenes using a biofilter reactor*. Water Air Soil 2000, 118, 377.
- [15] ELMRINI H., BREDIN N., SHAREEFDEEN Z., HEITZ M., *Biofiltration of xylene emissions: bioreactor response to variations in the pollutant inlet concentration and gas flow rate*. Chem. Eng. J. 2004, 100, 149-168.
- [16] MALIYEKKAL S. M., RENE E. R., PHILIP L., SWAMINATHAN T., *Performance of BTX degraders under substrate versatility conditions*. J. Haz. Mater. B 2004, 109, 201.
- [17] LI L., LIU J.X.: *Removal of xylene from off – gas using a bioreactor containing bacteria and fungi*. Int. Biodeter. Biodegrad. 2006, 58, 60.
- [18] GENNARO P.D., RESCALLI E., GALLI E., SELLO G., BESTETTI G., *Characterization of Rhodococcus opacus R7, a strain able to degrade naphtalene and o-xylene isolated from a polycyclic aromatic hydrocarbon-contaminated soil*. Res. Microbiol. 2001, 152, 641.
- [19] BICKERDIKE S.R., HOLT R.A., STEPHENS G.M., *Evidence for metabolism o-xylene by simultaneous ring and methyl grup oxidation in a new soil isolate*. Microbiology 1997, 143, 2321.
- [20] KIM D., KIM Y., KIM S., KIM S., ZYLSTRA G.J., KIM Y., KIM E., *Mono-cyclic aromatic hydrocarbon degradation by Rhodococcus sp.strain DK17*. Appl. Environ. Microbiol. 2002, 68, 3270.
- [21] KIM D., CHAE J., JANG J., ZYLAB G., J., KIM Y., KANG B., KIM E., *Funcional characterization and molecular modeling of methylcatechol 2,3-dioxygenase from o-xylene degrading Rhodococcus sp.strain DK17*. Biochem. Biophys. Res. Comm. 2005, 326, 880.
- [22] JEONG E., HIRAI M., SHODA M., *Removal of o – xylene using by biofilter inoculated with Rhodococcus sp. BTO 62*. J. Hazard. Mater. 2008, 152, 140.
- [23] JEONG E., HIRAI M., SHODA M., *Removal of p – xylene by a mixed culture of Pseudomonas sp. NBM21 and Rhodococcus sp. BTO 62 in biofilter*. J. Biosci. Bioeng. 2009, 108, 136.
- [24] TREJO-AGUILAR G., REVAH S., LOBO-OEHMICHEN R., *Hydrodynamic characterization of a trickle bed air biofilter*. Chem. Eng. J. 2005, 113, 145.

- [25] WU D., QUAN X., ZHAO Y., CHEN S., *Removal of p - xylene from an air stream in a hybrid biofilter*. J. Hazard. Mater. B 2006, 136, 288.
- [26] RENE E. R., LÓPEZ M. E., MURTHY D. V. S., SWAMINATHAN T., *Removal of xylene in gas - phase using compost -ceramic ball biofilter*. Int. J. Phys. Sci. 2009, 4, 638.
- [27] SARAVANAN .V., RAJAMOHAN N., *Treatment of xylene polluted air using press mud-based biofilter*. J. Haz. Mat. 2009, 162, 981.
- [28] CHANG S., LU C., HSU S., LAI H.T., SHANG W.L., CHUANG Y.S., CHO C.H., CHEN S.H., *Treatment of waste gas from the breather vent of a vertical fixed roof p-xylene storage tank by a trickle-bed air biofilter*. Bioresour Technol. 2011, 102, 1028.
- [29] HWANG J.W., JANG S.J., LEE E.Y., CHOI C.Y., PARK S., *Evaluation of composts as biofilter packing material for treatment of gaseous p -xylene*. Biochem. Eng. J. 2007, 35, 142.

GRAŻYNA BARTELMUS, ANNA SZCZOTKA, RAFAŁ SARZYŃSKI, MIECZYSLAW JAROSZYŃSKI

CAPABILITY ANALYSIS OF AIR PURIFICATION FROM XYLENE IN BIOREACTORS

Xylenes are put among the most hazardous air pollutants (Clean Air Act, US EPA). They mainly are used as a fuel component, solvent for paints, varnishes, adhesives, inks production and as a feedstock for production of various plastics and synthetic fibers. Because of its low solubility and poor adsorption in soil most of the xylene released to the environment is accumulated in the atmosphere. Therefore development of an effective method of an air purification from xylenes is of a high importance. Biological methods appear to be very advantageous: low operational costs, mild process conditions, complete pollutant elimination.

The study is the literature survey of the problem of xylenes removal from air by means of a fixed bed bioreactors. Critical review of literature data is presented. The most important results concerning biodegradation of xylenes are discussed. The influence of some important parameters (inlet pollutant concentration, empty bed residence time, liquid flow rate, presence of another pollutant, mineral medium composition) on elimination capacity (*EC*), or removal efficiency (*RE*) is described. For discussed literature studies operational parameters, bioreactor configuration and construction, type of packing material and type of microorganism employed are provided (table 1).

Most of the presented data concerns processes conducted in biofilter with periodically wetted bed, and only one work [24] deals with an operation of trickle bed bioreactor with constantly wetted packing.

It was pointed out that it is difficult to compare results of the discussed studies, since even for similar values such a key parameter as *EBRT*, the authors reported significantly different values of *EC*.

It was concluded that to efficiently remove xylene from air the most important tasks are: selection of microorganisms able to use pollutant (xylene) as a source of carbon and energy, determination of the kinetic model for pollutant biodegradation and estimation toxic pollutant dose for microorganisms employed.

KATARZYNA MARESZ¹, JANUSZ J. MALINOWSKI¹, KLAUDIA ODROZEK²,
AGNIESZKA KORENIUK¹, JULITA MROWIEC-BIAŁOŃ^{1,2}, ANDRZEJ B. JARZĘBSKI^{1,2}

KINETICS OF ACETIC ACID – METHANOL ESTERIFICATION REACTION OVER SULFONIC ACID-FUNCTIONALIZED MCF CATALYST

¹Institute of Chemical Engineering Polish Academy of Sciences Gliwice, Bałtycka 5, 44-100 Gliwice

²Department of Chemical Engineering and Process Design, Faculty of Chemistry, Silesian University of Technology, Strzody 7, 44-100 Gliwice

ABSTRACT

The esterification of acetic acid with methanol was studied in the presence of heterogeneous acidic catalyst - sulfonic acid functionalized silica mesoporous cellular foam (MCF) in order to determine its potentials. The effects of catalyst loading, molar ratio of substrates and temperature on the reaction rate were discussed. The kinetic model for this reaction was proposed.

Prezentowane wyniki badań kinetycznych reakcji estyfikacji kwasu octowego metanolem w obecności stałego kwasowego katalizatora – mezoporowatego materiału krzemionkowego o strukturze piankowej, funkcjonalizowanego grupami sulfonowymi. Określono wpływ ilości katalizatora, stosunku molowego substratów oraz temperatury na szybkość reakcji. Zaproponowano model kinetyczny reakcji przeprowadzonej w obecności otrzymanego katalizatora.

1. INTRODUCTION

Although traditionally in the industrial processes acids are esterified with alcohols in the presence of strong homogeneous catalyst such as *p*-toluenesulfonic or sulphuric acid, the usage of heterogeneous catalyst is more advantageous from environmental and economic point of view. Minimalization of the amount of wastes, easier separation and recovery of catalyst from the reaction medium, reducing equipment corrosion are the main benefits of replacing the homogeneous catalysts by the solid ones. A numerous of active solid acidic catalysts are proposed in the literature. Among them: ion-exchange resins [1,2,3], zeolites [3,4,5],

supported heteropolyacids [6] or advanced porous materials with incorporated acidic groups [7,8,9]. Considering a huge number of different catalysts features it seems to be very likely that some of them are more favorable for selected applications than the others. It is clear, that all of them have their own drawbacks and recommendations: the applicability of zeolites is reduced due to their small surface area and pores diameters and interrelated diffusional effects; the usage of the acidic ion-exchange resins (Amberlyst, Nafion), is limited by their low thermal stability; supported heteropolyacids are very sensitive to water and they can be easily deactivated. Therefore acidic acid functionalized mesoporous materials seem to be good alternative for above mentioned catalysts. Recently, influence of the carrier structure on the reaction rate have been proved. [7,10,11]. In our previous study the activity of catalysts of various mesoporous structures (SBA-15, MCF, MN Kieselgel 60), in the esterification reaction of acetic acid with butanol, have been compared. Among various materials studied, those of mesostructured cellular foams appeared to be particularly attractive for liquid phase applications. They are characterized by open structure, large specific surface area – up to $1000 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ and their 3D cage-like spherical pores in the range of 24–42 nm in diameter which are interconnected by windows with diameters up to 22 nm [12, 13]. These values are notably larger than in other materials. Due to these features MCFs proved to be excellent candidates for the use as catalyst/biocatalyst supports [14–20]. Following our previous promising results [11, 21], herein we present a kinetic portrayal of the esterification of acetic acid with methanol using a sulfonic acid-functionalized silica MCF catalyst.

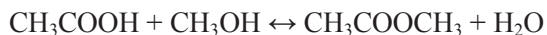
2. EXPERIMENTAL

2.1. CATALYST PREPARATION

Mesostructured cellular silica foams were synthesized according to the procedure described elsewhere [12, 13]. Detailed description of MCFs functionalization was given in [21]. Shortly, MCF was prepared from tetraethoxysilane (TEOS) using microemulsion templating method. Pure silica was grafted with organosulfonic acid precursor - 2-(4-chlorosulfonylphenyl)ethyltrimethoxysilane (CSPTMS), in the amount of 1 mmol/g. Additionally, methyl groups ($1 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$) were introduced to increase the hydrophobicity of the catalysts surface. The precursor of the methyl groups was chlorotrimethylsilane.

2.2. CATALYTIC EXPERIMENTS

The catalyst was tested in esterification reaction of acetic acid with methanol:



Methanol and acetic acid, (all pure p.a.) for catalytic experiments were obtained from POCh, Gliwice, Poland. The experiments were performed in a three-necked glass

flask with a volume of 75 ml equipped with Teflon-coated magnetic stirrer, thermometer, tube for sample withdrawal and water cooled condenser to avoid loss of chemicals. The temperature of the reacting mixture was measured with accuracy of ± 0.1 K. The reaction was carried out for 6 hours. After reaction the catalyst was separated from the reaction mixture by filtration. A gas chromatograph HP 5890 Series II with a TCD detector was used to analyze reaction mixture composition.

At the beginning, acetic acid and methanol were heated to desired temperature and after that the warm substrates were loaded into the reactor. Finally, 1 wt % of the catalyst (pre-dried at 473 K for 2 hours) was added. The moment of catalyst adding was taken as the beginning of the reaction. The conversion was calculated on the basis of acetic acid content in the reaction mixture.

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1. SAMPLE CHARACTERIZATION

Detailed sample characterization was already presented in [21], but the most important textural properties are given below. The nitrogen adsorption isotherm was of type IV according to IUPAC classification and it showed step hysteresis of type H1 located in the relative pressure range of 0.7–1.0 which is typical for large-pore mesoporous solids. The surface area of the synthesized catalyst was $260 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, while the surface area of silica support was $640 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. The decrease in its value was due to the surface coverage by functional groups. However, the shape of the isotherm did not change. Pore size distribution was determined using the BJH model. The pore diameters of spherical pores were taken off from the adsorption curve while the diameters of connecting windows from the desorption curve. The average diameter of spherical cages was ca. 29 nm and the average diameter of windows was ca. 14 nm.

The thermal stability of the functionalized material was determined by thermogravimetric analysis (TGA). The decomposition curve revealed good thermal stability of the catalyst, up to 623 K, which is very attractive from the catalytic point of view. It is noteworthy that a typical polymeric catalyst – Amberlyst15 remains stable only up to 393 K.

Previous experiments also showed good catalytic stability of the catalyst in repeated esterification cycles [21]. After 6 cycles activity decreased about 10%, while the texture was still well preserved.

3.2. CATALYTIC EXPERIMENTS

3.2.1 EFFECTS OF MASS TRANSFER RESISTANCES

In order to determine and eliminate the effect of the external mass transfer constraints, the initial experiments were carried out with a stirring of 200, 500 and

1000 rpm. It was found that a stirrer speed of about 500 rpm was enough to keep all the catalyst particles in suspension and that the stirrer speed did not affect the rate of reaction above this speed. The lack of external mass transfer limitations above 500 rpm was observed. It was due to the extremely low grain size (about 10 μm) of the catalyst particles and hence very large external surface area. Thus, all further experiments were carried out with the speed of 1000 rpm to ensure that measured reaction rate was free from external diffusion.

To examine the influence of internal diffusion on the rate of the esterification calculations of the Thiele modulus Φ were performed.

The Thiele modulus defined as [22]:

$$\phi = R_0 \sqrt{\frac{r_K}{D_{ef} \cdot c_K}} \quad (1)$$

calculated for external conditions of the temperature 343 K and the reaction rate $1.74 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ was $\Phi = 5.49 \cdot 10^{-5}$. This value indicates that diffusional constraints of the reacting species inside the pores of the catalyst can be neglected.

3.2.2 EFFECT OF THE CATALYST LOADING

The influence of the catalyst concentration on the acetic acid conversion was investigated for 0.5, 1 and 2 wt % of the catalyst (relative to substrates) and molar ratio of acid : alcohol equal to 1:1. The reaction was carried out at 323 K for 6 hours. The increase in acetic acid conversion is illustrated in Figure 1. The higher the catalyst loading the faster the reaction rate because of the increase in total number of available active sites for reactants.

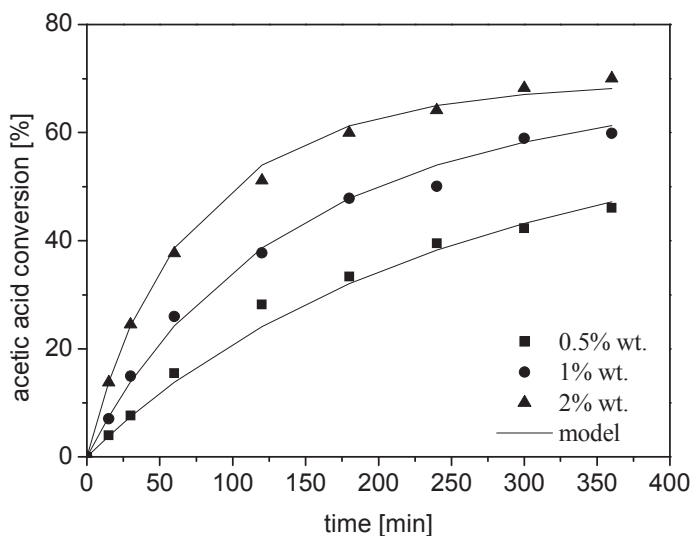


Fig. 1. Effect of catalyst loading on acetic acid conversion. Temperature 323 K, acetic acid : methanol 1:1, stirrer speed 1000 rpm

Rys. 1. Wpływ ilości katalizatora na konwersję kwasu octowego. Warunki reakcji: temperatura 323 K, kwas octowy : metanol 1:1, szybkość mieszania 1000 obr/min

3.2.3 EFFECT OF THE SUBSTRATES MOLAR RATIO

The influence of the molar ratio of the reactants on the conversion of acetic acid was studied for molar ratios of acetic acid to methanol equal to 1:1, 1:3, 1:5 at 323 K and catalyst loading of 1 wt %. The results are shown in Figure 2. The conversion of acetic acid (after 360 min.) increased from 60% to 85% with the rise in methanol excess (molar ratio) from 1:1 to 1:5.

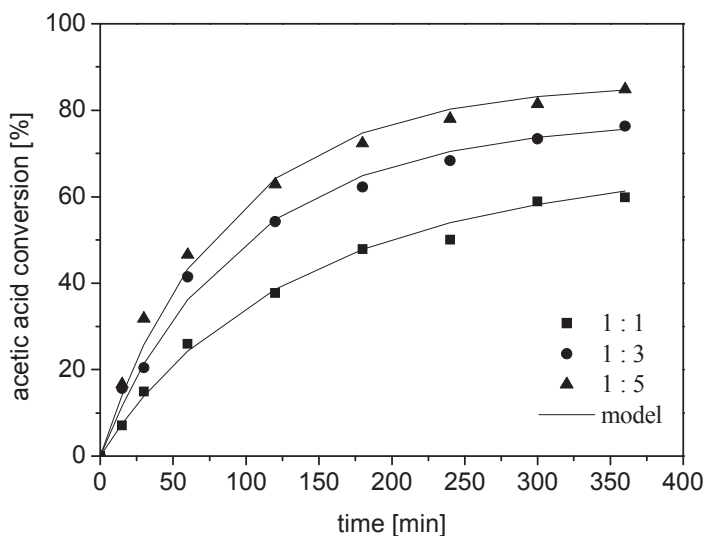


Fig. 2. Effect of acetic acid to methanol molar ratio on acetic acid conversion. Temperature 323 K, catalyst loading 1 wt %, stirrer speed 1000 rpm

Rys. 2. Wpływ stosunku molowego substratów na konwersję kwasu octowego. Warunki reakcji: temperatura 323 K, ilość katalizatora: 1%, szybkość mieszania 1000 obr/min

3.2.4 EFFECT OF REACTION TEMPERATURE

Figure 3 illustrates the effect of reaction temperature on the course of esterification. Experiments were carried out in the temperature range of 313–343 K while keeping the acid: alcohol molar ratio at 1:1 and 1 wt % catalyst loading. With an increase in reaction temperature the conversion of the acetic acid was found to increase substantially. It shows that the higher temperature yields the greater conversion of acetic acid at a fixed contact time.

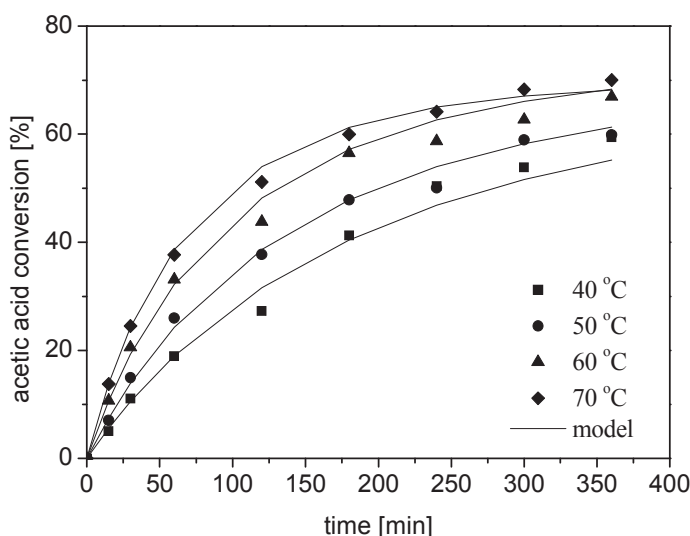


Fig. 3. Effect of reaction temperature on acetic acid conversion. Acetic acid : methanol 1:1, catalyst loading 1 wt. %, stirrer speed 1000 rpm

Rys. 3. Wpływ temperatury reakcji na konwersję kwasu octowego. Warunki reakcji: kwas octowy : metanol 1:1, ilość katalizatora: 1%, szybkość mieszania 1000 obr/min

3.3. KINETIC EQUATION

Esterification reactions are known to be reversible reactions of second-order. For heterogeneously catalyzed reaction, the Langmuir-Hinshelwood, Eley-Rideal or pseudo-homogeneous models were proposed [23-28]. The pseudo-homogenous model was chosen with respect to the form of the catalyst (particles of diameters ca. 10 μm). According to general kinetic expression for the second-order reversible reaction, the reaction rate of esterification may be written as [23, 24]:

$$r = -\frac{dc_A}{dt} = k_1 \cdot (c_K \cdot c_A - \frac{c_E \cdot c_W}{K}) \quad (2)$$

The equilibrium constant K was determined as:

$$K = \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{c_E \cdot c_W}{c_K \cdot c_A} \quad (3)$$

and its value was calculated for each reaction temperature based on the experimental molar ratio of the reactants at equilibrium. The equilibrium constant was found to be weakly dependent of the temperature (Figure 4). It corresponds to low value of the heat of reaction ($\Delta H = -2.27 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) during esterification of acetic acid with methanol.

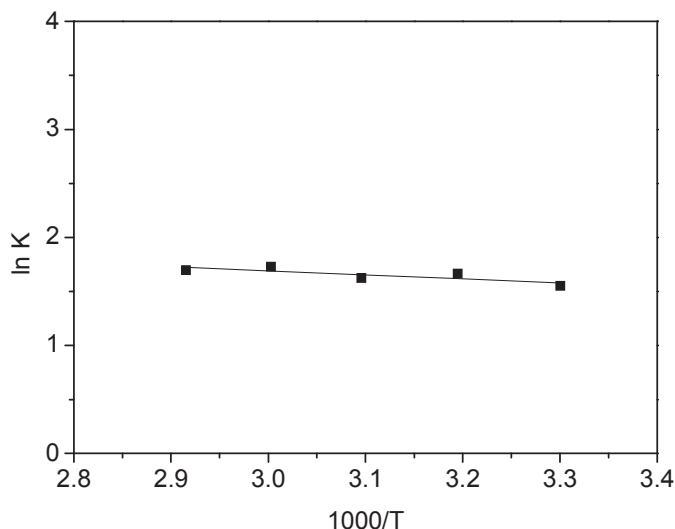


Fig. 4. The equilibrium constants dependence of temperature

Rys. 4. Zależność stałej równowagi reakcji od temperatury

The reaction order and the rate constants were determined by fitting the experimental data to kinetic equations of various orders. The equation selected was the one which gave the least scatter of the reaction rate constant k . The evaluated reaction rate expression for the targeted esterification reaction is given below:

$$k_1 = 2.759 \cdot \exp\left(-\frac{33910}{R \cdot T}\right) \quad (4)$$

The Arrhenius plot of Eq. 4 is presented in Figure 5. The values of the frequency factor and activation energy are found to be: $k_{1\infty}=2.76 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, $E=33.91 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ respectively. For comparison, the activation energy for the reaction in the presence of cation exchange resin Indion 130 was found to be $38.13 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ [24] and in the presence of hydrogen iodide it was $55.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ [28].

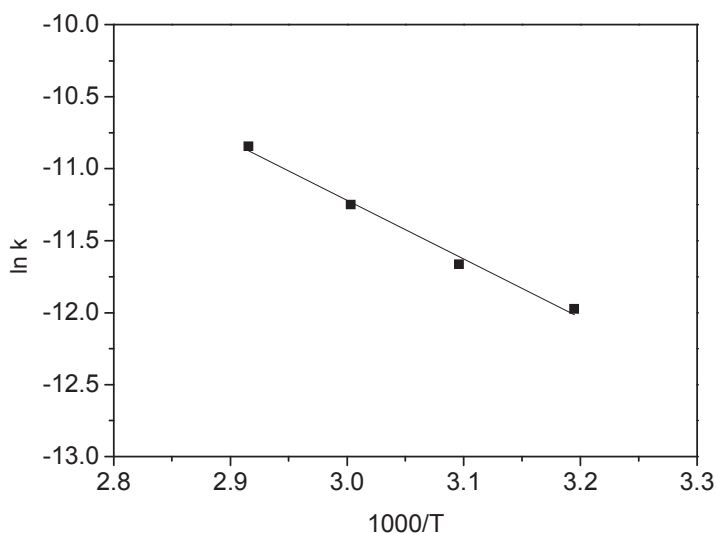


Fig. 5. Arrhenius plot
Rys. 5. Wykres Arrheniusa

In Figures 1–3, the points represent the experimental results, while the curves portray predictions for a batch reactor with the reaction rate equation given by Eq. 2. The comparison of experimental and calculated data showed quite good accuracy of the derived expression.

CONCLUSIONS

- The esterification of acetic acid with methanol can be effectively performed using the proposed heterogeneous catalyst.
- The value of activation energy and linear relationship in the Arrhenius plot tend to indicate the lack of mass transfer limitations and that the process is kinetically controlled. That can be ascribed to very open structure of the catalyst particles and their very small size in the range of 10 μm .
- Comparison of experimental with calculated data indicate that the reaction can be successfully described with the help of the homogeneous model for the reversible second-order reactions.

SYMBOLS - OZNACZENIA

c	– concentration of component, $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ stężenie składnika, $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$
k_I	– reaction rate constant, $\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ stała szybkości reakcji, $\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$
K	– equilibrium constant stała równowagi reakcji
r	– reaction rate, $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}\cdot\text{s}^{-1}$ szybkość reakcji, $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}\cdot\text{s}^{-1}$
T	– temperature, K Temperature, K
Φ	– Thiele modulus moduł Thielego
D_{ef}	– effective diffusion coefficient, $\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$ efektywny współczynnik dyfuzji, $\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$
R	– the molar gas constant, $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ stała gazowa, $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
R_o	– the radius of the grain, cm średnica ziarna, cm

SUBSCRIPTS AND SUPERSSCRIPTS - NDEKSY DOLNE I GÓRNE

A	– alcohol alkohol
K	– acid kwas
E	– ester ester
W	– water woda

REFERENCES - PIŚMIENICTWO CYTOWANE

- [1] RUSSBUELDT B.M.E., HOELDERICH W.F., *New sulfonic acid ion-exchange resins for the preestification of different oils and fats with high content of free fatty acids*. Appl. Catal. A: Gen. 2009, 362, 47.
- [2] KOMOŃ T., NIEWIADOMSKI P., ORACZ P., JAMRÓZ M.E., *Esterification of acrylic acid with 2-ethylhexan-1-ol: Thermodynamic and kinetic study*. Appl. Catal. A: Gen. 2013, 451, 127.
- [3] PETERS T.A., BENES N.E., HOLMEN A., KEURENTJES J.T.F., *Comparison of commercial solid acid catalysts for the esterification of acetic acid with butanol*. Appl. Catal. A: Gen. 2006, 297, 182.

- [4] KIRUMAKKI S.R., NAGARAJU N., NARAYANAN S., *A comparative esterification of benzyl alcohol with acetic acid over zeolites H β , HY and HZSM5*. Appl. Catal. A: Gen. 2004, 273, 1.
- [5] BEDARD J., CHIANG H., BHAN A., *Kinetics and mechanism of acetic acid esterification with ethanol on zeolites*, J. Catal. 2012, 290, 210.
- [6] ZHU S., ZHU Y., GAO X., MO T., ZHU Y., LI Y., *Production of bioadditives from glycerol esterification over zirconia supported heteropolyacids*. Bioresour. Technol. 2013, 130, 45.
- [7] POSADA J.A., CARDONA C.A., GIRALDO O., *Comparison of acid sulfonic mesostructured silicas for 1-butylacetate synthesis*. Mater. Chem. Phys. 2010, 121, 215.
- [8] ABBASI A., MAHJIOUB A.R., BADIOEI A.R., *Fast and easy preparation of a novel highly acidic sulfonic-functionalized SBA-1 cubic mesoporous catalyst and its application in the esterification of palmitic acid*. Mater. Sci-Poland. 2010, 28, 617.
- [9] TANG Y., MIAO S., SHANKS B.H., ZHENG X., *Bifunctional mesoporous organic-inorganic hybrid silica for combined one-step hydrogenation/esterification*. Appl. Catal. A: Gen. 2010, 375, 310.
- [10] BANDYOPADHYAY M., SHIU N.R., BROWN D.R., *MCM-48 as a support for sulfonic acid catalysts*. Catal. Commun. 2010, 11, 660.
- [11] MARESZ K., MALINOWSKI J. J., MROWIEC-BIAŁOŃ J., JARZĘBSKI A.B., *Wpływ struktury nośnika na właściwości katalityczne mezoporowatych krzemionek funkcjonalizowanych grupami arenosulfonowymi*. Przem. Chem. 2012, 91, 2061.
- [12] SCHMIDT-WINKEL P., LUKENS W. W., YANG P., MARGOLESE D. I., LETTOW J. S., YING J. Y., STUCKY G. D. *Microemulsion templating of siliceous mesostructured cellular foams with well-defined ultralarge mesopores*. Chem. Mater. 2000, 12, 686.
- [13] SCHMIDT-WINKEL P., GLINKA C. J., STUCKY G. D. *Microemulsion templates for mesoporous silica*. Langmuir 2000, 16, 356.
- [14] SZYMAŃSKA K., BRYJAK J., MROWIEC-BIAŁOŃ J., JARZĘBSKI A.B., *Application and properties of siliceous mesostructured cellular foams as enzyme carriers to obtain efficient catalysts*, Micropor. Mesopor. Mater. 2007, 99, 167.
- [15] XUE P., XU F., XU L. *Epoxy-functionalized mesostructured cellular foams as effective support for covalent immobilization of penicillin G acylase*, Appl. Surf. Sci. 2008, 255, 1625.
- [16] SZYMAŃSKA K., BRYJAK J., JARZĘBSKI A.B., *Immobilization of invertase on mesoporous silicas to obtain hyper active biocatalysts*. Top. Catal. 2009, 53, 1030.
- [17] SHAKERI M., KAWAKAMI K. *Enhancement of Rhizopus oryzae lipase activity immobilized on alkyl-functionalized spherical mesocellular foam: Influence of alkyl chain length*. Micropor. Mesopor. Mater. 2009, 118, 115.
- [18] KIM H., JUNG J. C., YEOM S. H., LEE K.-Y., YI J., SONG I. K., *Immobilization of a heteropolyacid catalyst on the aminopropyl-functionalized mesostructured cellular foam (MCF) silica*, Mat. Res. Bull. 2007, 42, 2132.
- [19] KANNAN K., JASRA R. V., *Immobilization of alkaline serine endopeptidase from Bacillus licheniformis on SBA-15 and MCF by surface covalent binding*. J. Mol. Catal. B: Enzymatic 2009, 56, 34.
- [20] KIM H., JUNG J. C., KIM P., YEOM S. H., LEE K.-Y., SONG I. K., *Preparation of H₃PMo₁₂O₄₀ catalyst immobilized on surface modified mesostructured cellular foam (SM-MCF) silica and its application to the ethanol conversion reaction*. J. Mol. Catal. A: Chem. 2006, 259, 150.
- [21] MROWIEC-BIAŁOŃ J., MARESZ K., MALINOWSKI J. J., JARZĘBSKI A. B., *Organosulfonic acid functionalised silica mesostructured cellular foams – efficient catalysts for reactions of esterification*. Chem. Proc. Eng. 2008, 29, 701.
- [22] SZARAWARA J., SKRZYPEK J., GAWDZIK A., *Podstawy inżynierii reaktorów chemicznych*. 1991 WNT Warszawa.
- [23] PETERS T. A., BENES N. E., HOLMEN A., KEURENTJES J. T. F., *Comparison of commercial solid catalysts for the esterification of acetic acid with butanol*. Appl. Catal. A: General 2006, 297, 182.
- [24] LIU Q. L., CHEN H. F., *Modeling of esterification of acetic acid with n-butanol in the presence of Zr(SO₄)₂·4H₂O coupled pervaporation*. J. Membrane Sci., 2002, 196, 171.

- [25] KIRUMAKKI S. R., NAGARAJU N., CHARY K. V. R., *Esterification of alcohols with acetic acid over zeolitem H β , HY and HZSM5*. Appl. Catal. A; Gen., 2006, 299, 185.
- [26] LIU Y., LOTERO E., GOODWIN JR. J. G., *A comparison of the esterification of acetic acid with methanol using heterogeneous versus homogeneous acid catalysis*. J. Catal., 2006, 242, 278.
- [27] DASH S., PARIDA K. M., *Esterification of acetic acid with n-butanol over manganese nodule leached residue*. J. Mol. Catal. A: Chem. 2007, 266, 88.
- [28] HELMINEN J., PAATERO E., *Inorganic solid supported polymer acid catalyst – Sulfonated polystyrene grafted silica gel in liquid phase esterification*. React. Funct. Polym. 2006, 66, 1021.

KATARZYNA MARESZ, JANUSZ J. MALINOWSKI, KLAUDIA ODROZEK, AGNIESZKA KORENIUK, JULITA MRÓWIEC-BIAŁOŃ, ANDRZEJ B. JARZĘBSKI

KINETYKA REAKCJI ESTRYFIKACJI KWASU OCTOWEGO METANOLEM W OBECNOŚCI KATALIZATORA MCF FUNKCJONALIZOWANEGO GRUPAMI KWASOWYMI

Zbadano kinetykę reakcji estryfikacji kwasu octowego metanolem w obecności opracowanego katalizatora. Katalizatorem był krzemionkowy materiał o strukturze mezoporowatych pianek komórkowych funkcjonalizowanych grupą etylofenylosulfonową. Otrzymany katalizator cechowała otwarta, mezoporowata struktura złożona z dużych kulistych porów o średnicach $d_p=29$ nm połączonych oknami $d_w=14$ nm. Powierzchnia właściwa otrzymanego katalizatora wynosiła $S_{BET}=260$ m²·g⁻¹. Przeprowadzone wcześniej testy wskazywały na dobrą stabilność właściwości strukturalnych i katalitycznych otrzymanego materiału. Przed przystąpieniem do badań określono warunki w których transport masy do powierzchni cząstek katalizatora nie ograniczał globalnej kinetyki reakcji. W tym celu określono wpływ intensywności mieszania na szybkość reakcji. Badania prowadzono w zakresie 200–1000 obrotów/minutę. Eksperymenty przeprowadzone dla ilości obrotów mieszadła powyżej 500 obr/min wykazały, że szybkość mieszania nie wywierała znaczącego wpływu na szybkość reakcji, co oznacza, że w tym zakresie nie występowały zewnętrzne opory wymiany masy. Wszystkie dalsze badania przeprowadzono mieszając zawiesinę z szybkością 1000 obr/min. Celem oszacowania wpływu dyfuzji wewnętrznej na szybkość procesu dla zewnętrznych warunków reakcji ($T = 343$ K i $r_K = 1,74$ mol·m⁻³·s⁻¹) wyznaczono moduł Thielego. Wyznaczona wielkość $\Phi=5,49 \cdot 10^{-5}$ pozwoliła na stwierdzenie, że opory dyfuzji wewnętrznej dla rozpatrywanego układu mogą być pominięte. Zbadano wpływ ilości katalizatora (0,5; 1; 2%), temperatury (313, 323, 333, 343 K) oraz stosunku molowego substratów (1:1, 1:3, 1:5) na konwersję kwasu octowego. Stwierdzono słabą zależność stałej równowagi reakcji od temperatury. Rząd i stałą szybkości reakcji wyznaczono metodą podstawienia. Wyznaczona dla reakcji energia aktywacji wynosiła 33,91 kJ·mol⁻¹, natomiast współczynnik przedwykładniczy: 2,76 dm³·mol⁻¹·s⁻¹. Analiza kinetyczna procesu estryfikacji kwasu octowego metanolem przeprowadzonego w obecności otrzymanego katalizatora pozwoliła na stwierdzenie, że reakcja jest rzędu drugiego, pierwszego względem każdego ze składników, oraz że dane doświadczalne z dobrą dokładnością opisuje model pseudohomogeniczny.

ADAM ROTKEGEL, ZENON ZIOBROWSKI, ROMAN KRUPICZKA

BADANIA DOŚWIADCZALNE POJEMNOŚCI ABSORPCJI DITLENKU WĘGLA W CIECZY JONOWEJ [BMIM][AC]

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

W pracy przedstawiono wyniki badań równowagowych pojemności absorpcji ditlenku węgla w cieczy jonowej [bmim][Ac]. Badania przeprowadzono w aparacie barbotażowym, w temperaturach od 20 do 60°C. Badana ciecz jonowa ma zbliżone wielkości równowagowych pojemności absorpcji CO₂ do stosowanych w przemyśle wodnych roztworów MEA. Wraz ze wzrostem temperatury rośnie szybkość procesu i maleje równowagowa pojemność sorpcyjna CO₂ w cieczy jonowej.

The experimental results of equilibrium capacity of carbon dioxide absorption in ionic liquid [bmim][Ac] are presented. Experiments were performed in bubbling apparatus in temperature range 20-60°C. Measured equilibrium carbon dioxide absorption capacities are comparable with those obtained for aqueous MEA solutions used in industry. With rising temperature the higher values of absorption rates and lower equilibrium CO₂ absorption capacities were obtained.

1. WPROWADZENIE

W ostatnich latach, ze względu na możliwe zmiany klimatyczne, znacząco wzrosła ilość publikacji zajmujących się wpływem emisji antropomorficznego ditlenku węgla na efekt cieplarniany. Możliwość zmiany klimatu spowodowała wzrost zainteresowania procesami umożliwiającymi obniżenie emisji ditlenku węgla z gazów przemysłowych do atmosfery. Powstały liczne prace dotyczące usuwania CO₂ ze spalin i gazów syntezowych, które może być zrealizowane przy pomocy różnych procesów takich jak: kriogeniczna destylacja, adsorpcja, absorpcja oraz procesy membranowe.

Obecnie najczęściej stosowaną metodą usuwania CO₂ ze spalin jest absorpcja ditlenku węgla w wodnych roztworach amin takich jak monoetanolamina (MEA), dietanolamina (DEA), trietanolamina (TEA), metyldietanolamina (MDEA) [1,2].

Wyżej wymienione substancje absorbujące ditlenek węgla charakteryzują się własnościami takimi jak: duża pojemność sorpcyjna, niska cena, stosunkowo duża szybkość reakcji. Wykazują one jednak szereg poważnych wad takich jak: znacząca lotność, degradacja termiczna w wyższych temperaturach, degradacja chemiczna, silna korozyjność (zwłaszcza MEA), oraz znacząca konsumpcja energii w procesie absorpcja – desorpcja ditlenku węgla.

Zaprojektowanie ekonomicznych układów aparaturowych i zastosowanie nowych absorbentów staje się więc poważnym wyzwaniem dla naukowców i inżynierów [3,4]. Wybór odpowiedniego sorbentu pozwala ograniczyć wielkość nakładów energetycznych związanych z dużą różnicą temperatur między absorpcją a desorpcją. Różnica ta określa w znacznym stopniu sprawność oraz koszty procesu otrzymywania stężonego ditlenku węgla.

Prowadzone obecnie badania nad cieczami jonowymi wskazują na ich potencjalnie znaczne możliwości absorpcji ditlenku węgla, porównywalne do roztworów amin.

Ciecze jonowe charakteryzują się następującymi własnościami, korzystnymi w przemysłowych procesach absorpcji CO₂ z gazów: bardzo mała prężność par, niepalność, duża stabilność termiczna, szeroki zakres występowania w stanie ciekłym, zdolność rozpuszczania różnorodnej gamy substancji. Kwasowość i zasadowość cieczy jonowych zależy od rodzaju posiadanego anionu. Mogą być one zarówno hydrofobowe, jak i hydrofilowe. Ze względu na znikomą lotność są uważane za bezpieczne dla środowiska naturalnego, przez co mogą być stosowane jako rozpuszczalniki w wielu reakcjach chemicznych.

Sz szczególnie cenne i popularne są ciecze jonowe, topiące się w stosunkowo niskich temperaturach np. octan 1-butylo-3-metyloimidazoliowy ([bmim][Ac]), octan 1-etylo-3-metyloimidazoliowy, ([emim][Ac]), tetrafluoroboran 1-butylo-3-metyloimidazoliowy ([bmim][BF₄]) lub heksafluorofosforan 1-butylo-3-metyloimidazoliowy ([bmim][PF₆]) [4 -7]. Ważną cechą cieczy jonowych jest możliwość przewidywania niektórych ich własności, takich jak mieszalność z wodą i rozpuszczalnikami organicznymi oraz temperatura topnienia.

Najczęściej stosowane ciecze jonowe w procesie absorpcji CO₂ zestawiono w tabelach 1 i 2. W tabeli 1 przedstawiono ciecze jonowe absorbujące CO₂ na zasadzie absorpcji fizycznej, zaś w tabeli 2 na zasadzie chemisorpcji.

Tabela 1. Oznaczenia cieczy jonowych, które mogą znaleźć zastosowanie w procesach absorpcji CO₂. Mechanizm procesu: absorpcja fizyczna

Table 1. Specification of ionic liquids for application in CO₂ absorption process. Mechanism: physical absorption

Nazwa skrócona	Nazwa pełna
[bmim][PF ₆]	1-butylo-3-metylimidazolium heksafluorofosfate
[C ₆ mim][PF ₆]	1-hexyl-3-metylimidazolium heksafluorofosfate
[C ₈ mim][PF ₆]	1-octyl-3-metylimidazolium heksafluorofosfate
[C ₉ mim][PF ₆]	1-nonyl-3-metylimidazolium heksafluorofosfate
[emim][BF ₄]	1-ethyl-3-metylimidazolium tetrafluoroborate

Nazwa skrócona	Nazwa pełna
[C ₆ mim][BF ₄]	1-hexyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate
[C ₈ mim][BF ₄]	1-octyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate
[N-bupy][BF ₄]	N-butylpyridinium tetrafluoroborate
[bmim][NO ₃]	1-butyl-3-methylimidazolium nitrate
[emim][Tf ₂ N]	1-ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide
[bmim][Tf ₂ N]	1-butyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide
[dmim][Tf ₂ N]	1,2-dimethylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide
[hmim][Tf ₂ N]	1-hexyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide
[P14,6,6,6][Tf ₂ N]	tri-hexyltetradecylphosphonium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide
[BMP][Tf ₂ N]	1-butyl-1-methylpyrrolidinium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide
[bmim][DCA]	1-butyl-3-methylimidazolium dicyanamide
[bmim][TfO]	1-butyl-3-methylimidazolium trifluoromethanesulfonate
[emim][EtSO ₄]	1-ethyl-3-methylimidazolium ethylsulfate
[emim][C ₂ N ₃]	1-ethyl-3-methylimidazolium dicyanamide
[emim][Ac]	1-ethyl-3-methylimidazolium acetate
[bmim][Ac]	1-butyl-3-methylimidazolium acetate
[emim][TFA]	1-ethyl-3-methylimidazolium trifluoroacetate
[bmim][SCN]	1-butyl-3-methylimidazolium thiocyanate
HEF	2-hydroxy ethylammonium formate
THEAA	tri-(2-hydroxy ethyl)-ammonium acetate
HEAF	2-(2-hydroxy ethoxy)-ammonium formate
HEAA	2-(2-hydroxy ethoxy)-ammonium acetate
[emim][MDEGSO ₄]	1-ethyl-3-methylimidazolium 2-(2-methoxyethoxy)ethylsulfate
TEGO IL K5	quaternary ammonium compounds, coco alkylbis (hydroxyethyl) methyl, ethoxylated, chlorides, methyl chloride

Tabela 2. Oznaczenia cieczy jonowych, które mogą znaleźć zastosowanie w procesach absorpcji CO₂. Mechanizm procesu: chemisorpcja

Table 2. Specification of ionic liquids for application in CO₂ absorption process. Mechanism: chemical absorption

Nazwa skrócona	Nazwa pełna
[NH ₂ p-bim][BF ₄]	1-propylamide-3-butyl imidazolium tetrafluoroborate
[P(C ₄) ₄][Ala]	Tetrabutylphosphonium l- α -aminopropionic acid salt
[P(C ₄) ₄][Gly]	Tetrabutylphosphonium aminoethanoic acid salt
[P ₆₆₆₁₄][Met]	tri-hexyl(tetradecyl)phosphonium methioninate
[P ₆₆₆₁₄][Pro]	tri-hexyl(tetradecyl)phosphonium proline
[aP ₄₄₄₃][Gly]	(3-Aminopropyl)tributylphosphonium aminoethanoic acid salt
[aP ₄₄₄₃][Ala]	(3-Aminopropyl)tributylphosphonium l- α -aminopropionic acid salt
[aemmim][Tau]	1-aminoethyl-2,3-dimethylimidazolium taurine salt
[MTBDH ⁺][TFE ⁻]	9-methyl-2,3,4,6,7,8-hexahydropyrimido[1,2-a]pyrimidine trifluoroethanol
[MTBDH ⁺][Im ⁻]	9-methyl-2,3,4,6,7,8-hexahydropyrimido[1,2-a]pyrimidine imidazole
[(P ₂ -Et)H ⁺][TFE ⁻]	Tetramethyl(tris(dimethylamino)phosphoranylidene)phosphoric triamid-Et-iminotrifluoroethanol
[MTBDH ⁺][TFPA ⁻]	9-methyl-2,3,4,6,7,8-hexahydropyrimido[1,2-a]pyrimidine (1-phenyl)

Nazwa skrócona	Nazwa pełna
$[(P_2-Et) H^+][Im^-]$	trifluoroethanol
$[MTBDH^+][Pyr^-]$	Tetramethyl(tris(dimethylamino)phosphoranylidene)phosphorictriamid-Et-imin imidazole
$[(P_2-Et) H^+][Pyr^-]$	9-methyl-2,3,4,6,7,8-hexahydropyrimido[1,2-a]pyrimidine pyrrolidone
$[MTBDH^+][PhO^-]$	Tetramethyl(tris(dimethylamino)phosphoranylidene)phosphorictriamid-Et-imin pyrrolidone
$[(P_2-Et) H^+][PhO^-]$	9-methyl-2,3,4,6,7,8-hexahydropyrimido[1,2-a]pyrimidine phenol
	Tetramethyl(tris(dimethylamino)phosphoranylidene)phosphorictriamid-Et-imin phenol
$[P66614][Pyr]$	triethyl(tetradecyl)phosphonium pyrazole
$[P66614][Im]$	triethyl(tetradecyl)phosphonium imidazole
$[P66614][Ind]$	triethyl(tetradecyl)phosphonium indole
$[P66614][Triz]$	triethyl(tetradecyl)phosphonium Trizole
$[P66614][Bentriz]$	triethyl(tetradecyl)phosphonium bentrizole
$[P66614][Tetz]$	triethyl(tetradecyl)phosphonium tetrazole
$[P66614][Oxa]$	triethyl(tetradecyl)phosphonium oxazolidinone
$[P66614][PhO]$	triethyl(tetradecyl)phosphonium phenol
$[emim][pivalate]$	1-ethyl-3-methylimidazolium pivalate
$[emim][lactate]$	1-ethyl-3-methylimidazolium lactate
$[emim][benzoate]$	1-ethyl-3-methylimidazolium benzoate

Fukumoto i wsp. [8] otrzymali serię cieczy jonowych, które charakteryzują się dużą szybkością reakcji absorpcji CO_2 i osiąganiem stanu równowagi gaz-ciecz w czasie poniżej 60 minut. Ich praktyczne zastosowanie utrudnia jednak ich wysoka lepkość i koszt w stosunku do roztworów amin. Jak stwierdzono, ich zdolność absorpcyjna zmieniała się od 0,169 do 0,601 mola CO_2 na mol roztworu.

Stwierdzono [9], że CO_2 jest silnie rozpuszczalny w cieczach jonowych zawierających kation będący pochodną imidazolu. Ich rozpuszczalność silnie rośnie z ciśnieniem, a maleje wraz ze wzrostem temperatury. Fizyczna absorpcja CO_2 w cieczy jonowej jest utrudniona, ponieważ dla uzyskania wysokiej efektywności procesu konieczne jest jego prowadzenie w warunkach wysokiego ciśnienia przez długi okres czasu (nawet do 24 h).

Autorzy [10] stwierdzili również, że reakcji absorpcji CO_2 w cieczy jonowej zawierającej kation będący pochodną imidazolu i anion octanowy towarzyszy powstawanie kwasu octowego w fazie parowej w wyższych temperaturach. W badaniach otrzymali maksymalną zdolność absorpcji równą 0,45 mola CO_2 na mol cieczy jonowej, przy ciśnieniu 1,6 bara, w temperaturze 30°C. Zaabsorbowany CO_2 był desorbowany przez ogrzanie do 70°C i użycie próżni.

W pracach [6,7,11] autorzy stwierdzili wyjątkowo dużą rozpuszczalność CO_2 w octanie 1-butylo-3-metyloimidazoliowym (1-butylo-3-methylimidazolium acetate) $[bmim][Ac]$. W pracy [11] autorzy dokonali porównania kosztów pracy instalacji opartej na klasycznej metodzie absorpcji CO_2 w roztworze amin z kosztami pracy

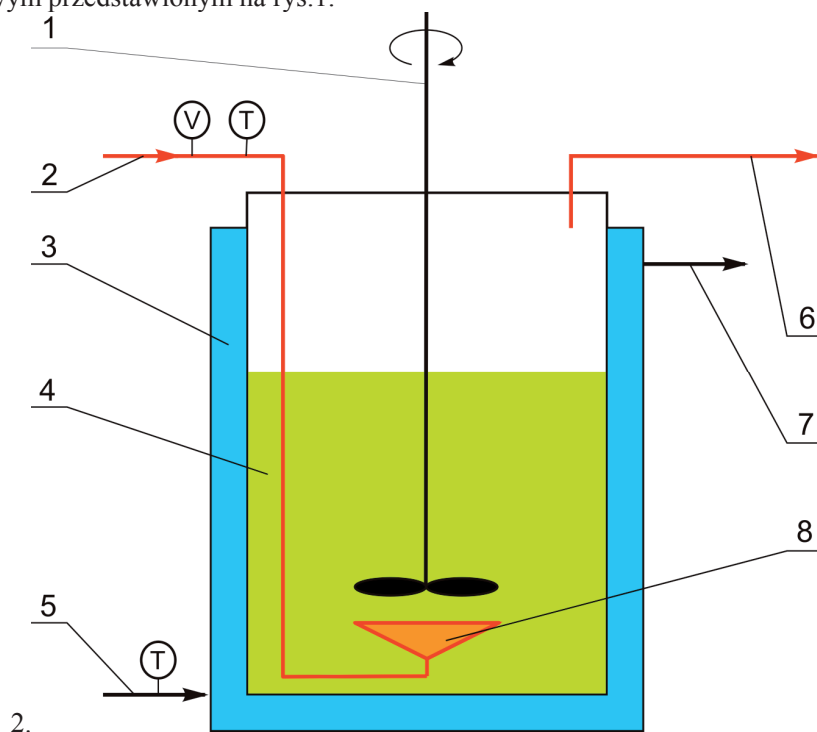
instalacji usuwania CO₂ wykorzystującej ciecz jonową ([bmim][Ac]). Stwierdzono, że instalacja oparta o ciecz jonowe może być tańsza od instalacji tradycyjnej.

2. BADANIA DOŚWIADCZALNE

Opierając się na informacjach literaturowych jako ciecz jonową do badań wybrano octan 1-butylo-3-metyloimidazoliowy ([bmim][Ac]).

Z uwagi na wysoką cenę cieczy jonowych zdolnych do absorpcji CO₂ (około 1000€/kg) zdecydowano, że aparatura badawcza powinna być mała, najlepiej szklana, tak, by niewielka objętość cieczy jonowej wystarczyła do przeprowadzenia badań doświadczalnych.

Badania równowag absorpcyjnych ciecz jonowa – CO₂ wykonano w aparacie barbotażowym przedstawionym na rys.1.



Rys. 1. Układ pomiarowy do badania równowag adsorpcyjnych. 1 - mieszadło, 2 - wlot gazu, 3 - łaźnia wodna, 4 - ciecz jonowa, 5 - wlot cieczy termostatuującej, 6 - wylot gazu, 7 - wylot cieczy termostatuującej, 8 - barbotka gazu

Fig. 1. Experimental setup. 1 – agitator, 2 – gas inlet, 3 – water bath, 4 – ionic liquid, 5 – water inlet, 6 – gas outlet, 7 – water outlet, 8 – bubbler

Układ pomiarowy składa się z termostatowanego naczynia (3), o pojemności 100 cm³, w którym znajduje się określona ilość (~70 g) cieczy jonowej (4). Do naczynia doprowadzony jest strumień gazu zawierającego ditlenek węgla (2). Gaz przez barbotkę (8) zostaje równomiernie rozprowadzony w cieczy jonowej. Naczynie wyposażone jest w mieszadło, które zwiększa intensyfikację wymiany masy. W czasie pomiarów rejestrowano temperaturę cieczy jonowej, temperaturę łaźni wodnej i natężenie przepływu gazu, oraz czas i zmianę masy cieczy jonowej.

Zdolność absorpcyjną cieczy jonowej określono poprzez rejestrację zmiany masy próbki cieczy jonowej w trakcie procesu absorpcji ditlenku węgla. Masa badanej próbki cieczy jonowej wynosiła ok. 70 g, zmianę masy próbki oznaczano wagowo z dokładnością do 0,1 g, w odstępach od 5 do 30 minut (krótsze interwały czasowe na początku procesu). Temperaturę absorpcji zmieniano w zakresie od 20 do 60°C. Przepływ gazu utrzymywano w granicach 500 – 600 ml·min⁻¹. Proces absorpcji CO₂ w cieczy jonowej prowadzono do osiągnięcia stanu równowagi, który przyjmowano gdy w dwóch kolejnych ważeniach przyrost masy był nie większy niż 0.1 g.

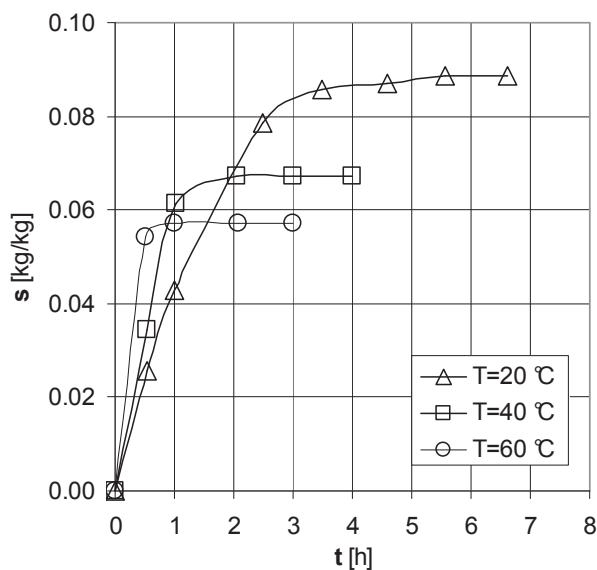
Po osiągnięciu stanu równowagi międzyfazowej ciecz jonowa – ditlenek węgla w zadanej temperaturze i wykonaniu wszystkich pomiarów rozpoczynano proces regeneracji cieczy jonowej, polegający na ogrzaniu cieczy jonowej do wyższych temperatur (60 do 95°C) i desorpcji ditlenku węgla. Stopień regeneracji cieczy jonowej kontrolowano grawimetrycznie. Zregenerowaną ciecz jonową wykorzystywano w dalszych badaniach absorpcji ditlenku węgla.

3. WYNIKI BADAŃ DOŚWIADCZALNYCH

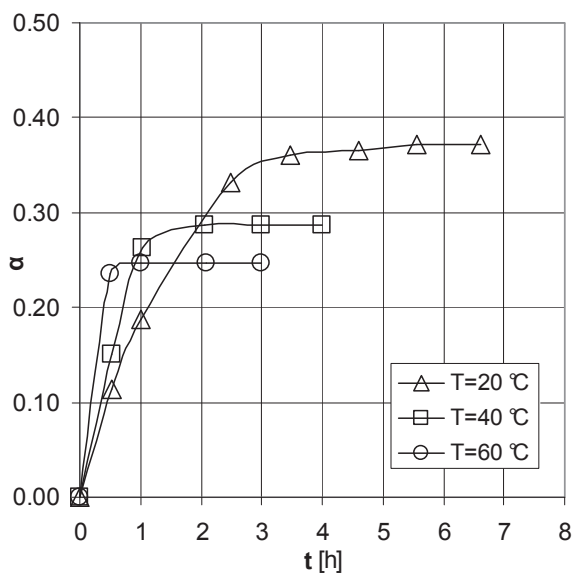
Wyniki badań przeprowadzonych w aparacie barbotażowym przedstawiono na rysunkach 2-5. Na rysunkach naniesiono dane doświadczalne opisujące przebieg procesu absorpcji CO₂ w czasie.

Zdolność absorpcyjną badanej cieczy jonowej przedstawiono na rys.2-3 jako ilość zaabsorbowanego CO₂ w jednostce masy cieczy jonowej (s [kg/kg]) lub ilość moli zaabsorbowanego ditlenku węgla na mol cieczy jonowej - (α) w funkcji czasu nasycania.

Jak można zauważyć ze wzrostem temperatury absorpcji od 20 do 60 °C rośnie szybkość procesu absorpcji, podczas gdy równowagowa pojemność absorpcyjna maleje. Największą pojemność sorpcyjną ditlenku węgla w badanej cieczy jonowej, $\alpha=0,37$ osiągnięto w temperaturze 20°C. Czas osiągnięcia równowagowej wartości pojemności absorpcyjnej dla temperatur 20, 40, 60°C wynosił odpowiednio 3,5, 2 i 1h.

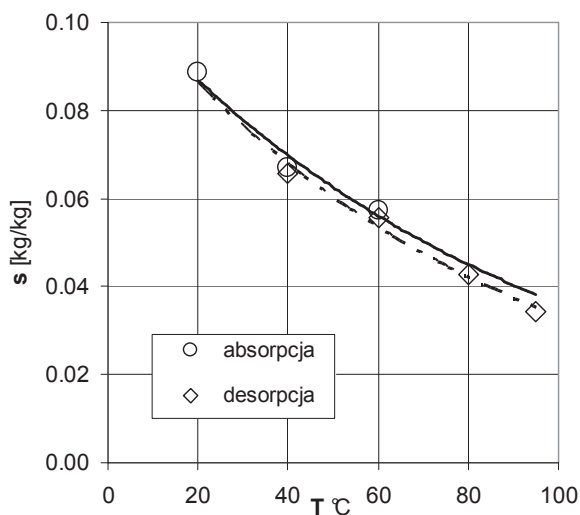


Rys. 2. Pojemność absorpcyjna badanej próbki cieczy jonowej
Fig. 2. Absorption capacity of ionic liquid



Rys. 3. Pojemność absorpcyjna α badanej cieczy jonowej, [mol/mol]
Fig. 3. Absorption capacity of ionic liquid, α [mol/mol]

Na rys.4 przedstawiono porównanie równowagowych wartości pojemności sorpcyjnej CO₂ dla absorpcji (w zakresie temperatur 20 - 60°C) i desorpcji (40 - 95°C). Otrzymane wyniki pozwalają stwierdzić, że histereza między absorpcją i desorpcją jest niewielka.



Rys. 4. Porównanie absorpcji i desorpcji w badanej cieczy jonowej
Fig. 4. Comparison of absorption and desorption in ionic liquid

Badana ciecz jonowa bardzo dobrze miesza się z wodą. Niewielki dodatek wody destylowanej (5%) kilkukrotnie zwiększa szybkość procesu absorpcji w cieczy jonowej, rys.5. Równowagowa wartość pojemności sorpcyjnej zostaje osiągnięta w temperaturze 40°C po około 0,5h, podczas gdy przy braku wody po 1,5h.

Szybkość procesu absorpcji ditlenku węgla w cieczach jonowych oszacowano przybliżając zmianę masy zaabsorbowanego ditlenku w czasie za pomocą zależności

$$\frac{ds}{dt} = k(s^* - s)$$

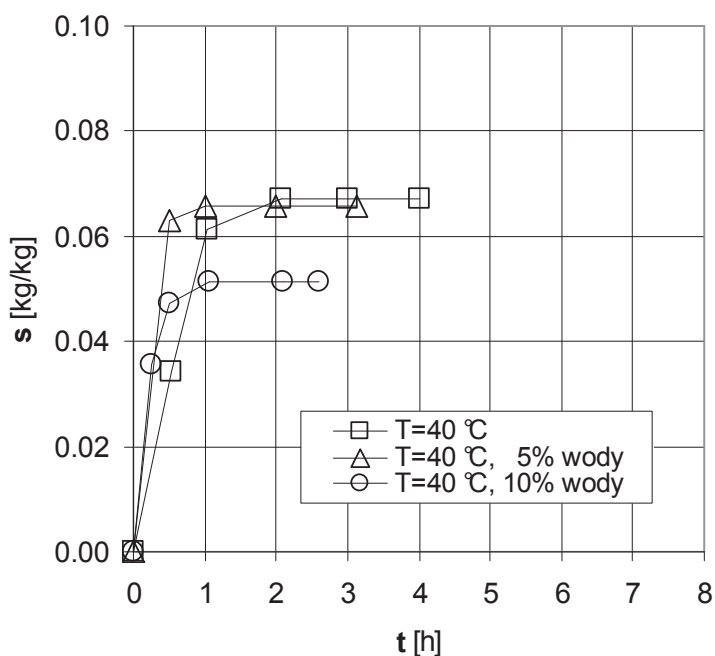
gdzie s^* [kg/kg] jest równowagową pojemnością sorpcyjną CO₂ w badanej temperaturze, a k [1/s] jest stałą szybkości procesu.

Wyestymowane metodą najmniejszych kwadratów wartości stałej k zamieszczono w tabeli 3. Dla wszystkich przypadków odchylenie standardowe wartości s nie przekraczało 0,0023 a współczynnik korelacji r^2 był większy od 0,99.

Tabela 3. Stałe szybkości procesu absorpcji CO₂ w aparacie z barbotażem, k [1/s]Table 3. Absorption of CO₂ rate constants k [1/s] in bubbling apparatus

absorbent	temperatura		
	20 °C	40°C	60°C
[bmin][Ac]	0,000115	0,000374	0,000833
[bmim][Ac] + 5% H ₂ O		0,001167	
[bmim][Ac] + 10% H ₂ O		0,001420	

Analizując powyższą tabelę można zauważyć, że wraz ze wzrostem temperatury szybkość procesu rośnie; dodatek 5% wody wydatnie zwiększa szybkość procesu.



Rys. 5. Wpływ zawartości wody na pojemność absorpcyjną badanej cieczy jonowej

Fig. 5. Influence of water addition on ionic liquid absorption capacity

5. WNIOSKI

Zmierzona pojemność sorpcyjna CO₂ w badanej cieczy jonowej [bmim][Ac] maleje ze wzrostem temperatury absorpcji i osiąga wartość równowagową $\alpha = 0,37$; 0,28; 0,25 odpowiednio dla temperatury 20, 40, 60 °C.

Pojemność sorpcyjna dla badanej cieczy jonowej w temperaturze 20°C jest porównywalna z pojemnością absorpcyjną wodnych roztworów amin ($\alpha = 0,40$).

Ze wzrostem temperatury wyraźnie wzrasta szybkość procesu absorpcji. Równowaga absorpcyjna w temperaturze 20, 40, 60°C zostaje osiągnięta odpowiednio po 3,5h, 1,5h, i 0,5h, a stałe szybkości procesu k wynoszą odpowiednio $115 \cdot 10^{-6}$, $374 \cdot 10^{-6}$ i $833 \cdot 10^{-6}$ [1/s].

Niewielki dodatek wody w cieczy jonowej (do 5%) wpływa korzystnie na szybkość procesu absorpcji ditlenku węgla. W temperaturze 40°C równowaga absorpcyjna osiągnięta jest po 0,5h ($k=1167 \cdot 10^{-6}$ [1/s]), a bez dodatku wody po 1,5h ($k=374 \cdot 10^{-6}$ [1/s]), bez istotnej zmiany równowagowej pojemności sorpcyjnej. Większy udział wody w cieczy jonowej (10%) zauważalnie zmniejsza równowagową pojemność sorpcyjną CO₂ badanej cieczy jonowej, przy porównywalnej szybkości absorpcji, w porównaniu do 5% dodatku wody (rys. 5).

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE - REFERENCES

1. J.M. Navazza, D. Gomez-Diaz, M.D. La Rubia, Removal process of CO₂ using MDEA aqueous solutions in bubble column reactor, *Chem.Eng.J.*, 2009, 146, 184-188.
2. W.Moniuk, R. Pohorecki, P. Chachniewski, Carbon dioxide absorption into aqueous blends of N-Methyldietanolamine and 2-Ethylaminoetanol, *Chem.Process. Eng.*, 2012, 33(4), 546-561.
3. A. Yokozeki, M.B. Shiflett, C.P. Junk, L.M. Grieco, T. Foo, Physical and chemical absorption of carbon dioxide in room temperature ionic liquids, *J.Phys. Chem B*, 2008, 112, 16654-16632.
4. A.M. Inamuddin, *Green Solvents II, Properties and applications of the ionic liquids*, Springer Dordrecht Heilderberg New York London, 2012.
5. M.B. Shiflett, A. Yokozeki, A phase behavior of carbon dioxide in ionic liquids:[emim][acetate], [emim][trifluoroacetate], and [emim][acetate]+[emim][trifluoroacetate] mixtures, *J.Chem.Eng.Data*, 2009, 54, 108-114.
6. M.B. Shiflett, D.J Kasprzak, C.P. Junk, A. Yokozeki, A phase behavior of carbon dioxide + [bmim][Ac] mixtures, *J.Chem.Thermodyn.*, 2008, 40, 25-31.
7. M. I. Cabaço, M. Besnard, Y. Danten, J. A. P. Coutinho, Carbon Dioxide in 1-butyl-3-methylimidazolium Acetate. I. Unusual Solubility Investigated by Raman Spectroscopy and DFT Calculations, *J.Phys.Chem.A.*, 2012, 116(20), 1605–1620.

8. K.Fukumoto, M.Yoshizawa, H.Ohno, Room Temperature Ionic Liquids from 20 Natural Amino Acids, *J.Am.Chem.Soc.*, 2005, 127, 2398 – 2399.
9. L.M. Galan Sanchez, G.W. Meindersma, A.B. Haan, Solvent properties of functionalized ionic liquids for CO₂ absorption, *Trans IChemE*, 2007, 85(A1), 31-39.
10. M. Besnard, M. I. Cabaço, F. V. Chávez, N. Pinaud, P. J. Sebastião, J. A. P. Coutinho, J. Mascetti, Y. Danten, CO₂ in 1-butyl-3-methylimidazolium Acetate. 2. NMR Investigation of Chemical Reactions, *J.Phys.Chem.A.*, 2012, 116(20), 4890-4901.
11. M.B. Shiflett, D.W. Drew, R.A. Cantini, A. Yokozeki, Carbon dioxide Capture Using Ionic Liquid 1-Butyl-3-methylimidazolium Acetate, *Energy Fuels*, 2010, 24 (10), 5781–5789.

ADAM ROTKEGEL, ZENON ZIOBROWSKI, ROMAN KRUPICZKA

EXPERIMENTAL INVESTIGATION OF CARBON DIOXIDE ABSORPTION IN IONIC LIQUID [BMIM][AC]

The experimental results of equilibrium capacity of carbon dioxide absorption in ionic liquid [bmim][Ac] are presented. Experiments were performed in bubbling apparatus (fig. 1) in temperature range 20-60°C and CO₂ flow range 500-600 cm³·min⁻¹.

Carbon dioxide absorption equilibrium capacities in ionic liquid [bmim][Ac] decreases with rising temperature. For temperatures 20, 40, and 60°C the measured values of absorption capacities α are equal 0.37; 0.28; 0.25 respectively (fig. 3).

Measured equilibrium CO₂ absorption capacities are comparable with those obtained for 15% aqueous MEA solutions used in industry [1,2].

With rising temperature the higher values of absorption rates were obtained. Absorption equilibrium was achieved after 3.5, 1.5, 0.5h for temperatures 20, 40 and 60°C respectively (fig. 2).

Small amounts of water (5 - 10%) was added to ionic liquid [bmim][Ac]. It was found that 5% amount of water increases CO₂ absorption rates significantly, while equilibrium absorption capacity does not changed. Higher amount of water (10%) does not increase CO₂ absorption rate, but decreases absorption capacity (fig. 5).

MARZENA IWANISZYN¹, JOANNA ŁOJEWSKA², ANDRZEJ KOŁODZIEJ¹

COMPUTATIONAL FLUID DYNAMICS MODELING OF HEAT TRANSFER AND FLOW RESISTANCE IN SHORT CHANNELS: DE-TAILED DESCRIPTION

1 - Institute of Chemical Engineering Polish Academy of Sciences, ul. Bałtycka 5, 44-100 Gliwice

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

Effect of the internal geometry of catalytic reactor capillary channels have been studied by means of numerical simulations. ANSYS FLUENT software was applied for carrying the analysis out. The temperature and pressure distribution for different channel lengths and cross-sectional shapes were presented.

Wpływ geometrii wewnętrznej kapilarnych kanałów reaktorów katalitycznych badano za pomocą symulacji komputerowych. Do przeprowadzenia analizy zastosowano oprogramowanie ANSYS FLUENT. Przedstawiono rozkłady temperatur i ciśnienia w kanałach o różnych długościach i kształtach przekrojów poprzecznych.

1. INTRODUCTION

In recent years catalytic combustion has become a fundamental method of abatement of harmful chemicals emitted to the atmosphere. These environmentally hazardous pollutants include, besides others:

- vehicle exhaust gases that consist carbon monoxide (CO), hydrocarbons (HC), nitrogen oxides (NO_x) and particulate matter (PM);
- methane originated from biological sources or ventilation air of mines;
- volatile organic compounds (VOCs), which include hydrocarbons, halogen derivatives, mercaptans, monomers are included in these pollutants.

All emissions are characterized by high toxicity and very low concentrations in gas streams.

Many processes of catalytic combustion are realized in monolithic (ceramic or metallic) reactor, which consists of many parallel channels of different cross-sectional shapes. Generally, the square shape is commonly used (sometimes rectangular, hexagonal, triangular and sinusoidal, as well). The choice of channel cross-sectional shape affects the velocity flow field and thus the flow resistance and heat/mass transfer in the reactor. More details are presented in [1-3].

In narrow capillary channels, the laminar flow commonly occurs. The improvement of mass transfer intensity might be achieved by reduction of the channel length. In the classic long monolith the developed laminar flow mainly occurs and thus parabolic velocity profiles, as well as these of the temperature and concentration, are formed, and transport and hydrodynamic coefficients are small, nearly constant, and they depend mainly on the cross-sectional channel shape and boundary conditions [4]. In the major part of a short channel the developing laminar flow occurs resulting in enhanced mass transfer, but also higher flow resistance (friction factor).

Therefore, single short channels of sinusoidal and triangular shapes are modeled in ANSYS FLUENT to present the channel geometry influence on the heat transfer and flow resistance.

2. MATHEMATICAL MODELLING

The CFD (Computational Fluid Dynamics) code used for this study was ANSYS FLUENT-12 which is fully integrated fluid analysis software of ANSYS Workbench platform. It combines CAD (Computer Aided Design) (modeling and input), complex meshing solutions, fast solution algorithm and post-processing facilities [5,6]. The analysis is carried on to obtain the pressure and temperature for single channels of triangular and sinusoidal cross-section for various operational conditions using air. The mathematical model adopted in this work is based on the following assumptions: the laminar flow is considered, the process is of steady state, radiative and gravitational effects are negligible and the air is considered incompressible.

2.1. GOVERNING EQUATIONS

The governing equations for flow and heat transfer in the single heated channel were solved in the Cartesian coordinate system.

The continuity equation is formulated as follows:

$$\frac{\partial(\rho w_j)}{\partial x_j} = 0 \quad (1)$$

The following equation system represents the momentum equations in Cartesian coordinate system where $i, j \in \{1, 2, 3\}$:

$$\frac{\partial(\rho w_j w_i)}{\partial x_j} = -\frac{\partial P}{\partial x_i} + \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\eta \frac{\partial w_i}{\partial x_j} + \frac{\partial w_j}{\partial x_i} \right) \quad (2)$$

The following form of the energy equation is solved to calculate the temperature distribution:

$$\frac{\partial(\rho c_p w_j T)}{\partial x_j} = \lambda \frac{\partial^2 T}{\partial x_j^2} \quad (3)$$

Temperature dependency of different physical properties (λ , c_p , ρ , η) of the working fluid has been considered to improve the accuracy of the calculations. The correlations for calculating the thermo-physical properties of the air expressed as follow:

- density was calculated using incompressible ideal gas law:

$$\rho = \frac{p_{op} M_w}{R t} \quad (4)$$

- specific heat and thermal conductivity are functions of temperature:

$$c_p = 1009 + 0,126t \quad (5)$$

$$\lambda = 0,037 + 1,67 \cdot 10^{-5} t \quad (6)$$

- dynamic viscosity was calculated using Sutherland's equation:

$$\eta = \frac{17,168 \cdot 10^{-5} t^{\frac{3}{2}}}{t + 114} \quad (7)$$

The solid material is kanthal steel with constant properties:

- density: $\rho = 7150 \text{ [kg} \cdot \text{m}^{-3}]$
- specific heat: $c_p = 460 \text{ [J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}]$
- thermal conductivity: $\lambda = 13 \text{ [W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}]$

Besides specifying the basic set of conservation equations and characteristics of the flow, the boundary conditions must be defined for inlet, outlet and channel wall to solve the model equations. Temperature and velocity are known parameters for the reactor inlet. Constant heat flux is assumed parameter, constant along channel wall. The pressure outlet boundary condition was assumed for the reactor outlet, i. e., the overpressure for the reactor outlet was assumed to be zero.

Conservation equations for the mass, momentum and energy equations along with the boundary conditions for the domain were solved using finite volume method.

2.2. MODEL AND MESH GENERATION

The CAD models of single channels of triangular and sinusoidal cross-section used in the present analysis are shown in Fig. 1. The geometric dimensions (base, height, length and wall thickness) are gathered in Table 1. The control regions before and behind the channel were introduced. In the inlet control region, as well as at the channel inlet, velocity and temperature profiles were assumed uniform. The velocity and temperature profiles are forming during flow through the channel (Fig. 2).

Table 1. Geometric dimensions of channels
Tabela 1. Wymiary geometryczne kanałów

Channel	Length [mm]	Base [mm]	High [mm]	Wall thickness of channel base [mm]	Wall thickness of channel arms [mm]
triangle	5	5.5	4.5	0.1	0.05
	15				
sine	5	4	2.15		
	15				

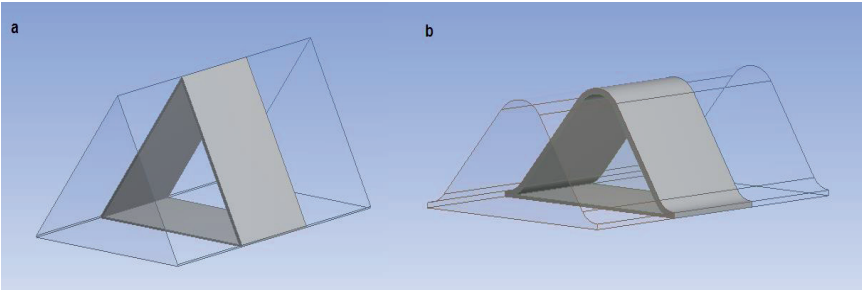


Fig. 1. 3D geometry: a – triangular channel L=5 mm; b – sinusoidal channel L=5 mm
Rys. 1. Geometria trójwymiarowa (3D): a – kanału trójkątnego L=5 mm; b – kanału sinusoidalnego L=5 mm

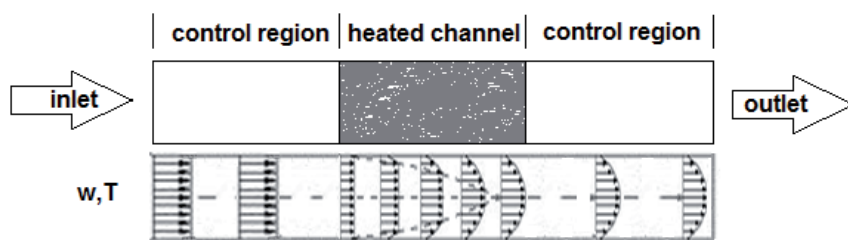


Fig. 2. The formation of velocity and temperature profiles during computational simulations
Rys. 2. Formowanie się profili prędkości i temperatury podczas symulacji komputerowych

ANSYS FLUENT uses an element-based finite volume method, which first involves discretizing the spatial domain using a mesh. The mesh is used to construct finite volumes, which are used to conserve relevant quantities such as mass, momentum, and energy. In this work the grid was generated using a multi-block scheme and is presented in Fig. 3.

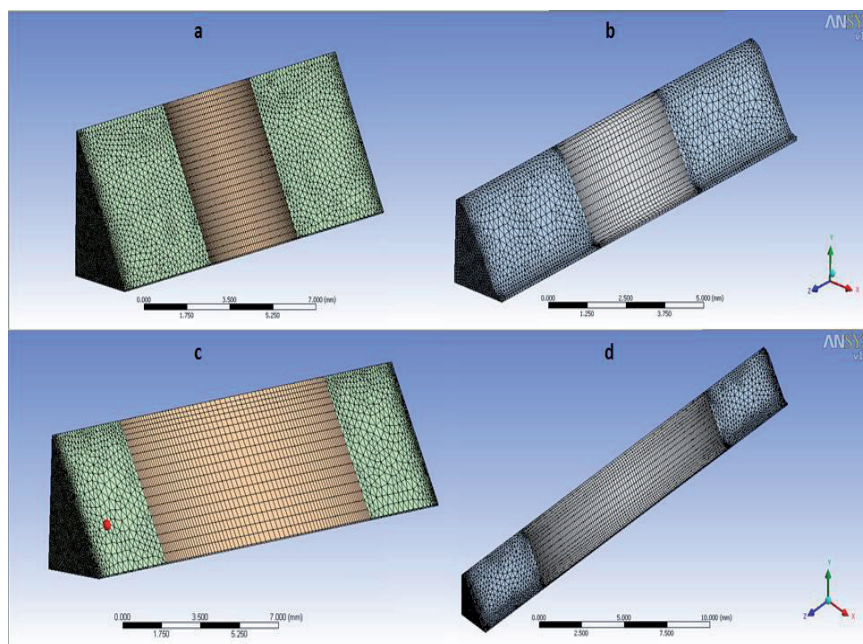


Fig. 3. Mesh: a – triangular channel $L=5$ mm; b – sinusoidal channel $L=5$ mm; c – triangular channel $L=15$ mm; d – sinusoidal channel $L=15$ mm

Rys. 3. Siatka obliczeniowa: a – kanału trójkątnego $L=5$ mm; b – kanału sinusoidalnego $L=5$ mm; c – kanału trójkątnego $L=15$ mm; d – kanału sinusoidalnego $L=15$ mm

3. RESULTS AND DISCUSSION

The CFD calculations were performed for the range of flow velocities presented in Table 2. In the subsequent figures, the graphical representations of the pressure and temperature field are done for the maximal velocities from the applied ranges.

Table 2. Structures parameters applied in graphical presentations of numerical calculations
Tabela 2. Parametry struktur stosowane w graficznym przedstawieniu wyników obliczeń numerycznych

structure	L [mm]	w [m s^{-1}] range	t [$^{\circ}\text{C}$] range	Re range
triangular	5	0.155 – 18.496	26.0 – 66.0	25.514 – 2843.355
	15	0.152 – 18.268	20.3 – 58.2	25.851 – 2878.174
sinusoidal	5	0.153 – 18.359	27.3 – 76.7	13.921 – 1538.378
	15	0.151 – 18.931	25.9 – 80.7	13.408 – 1477.616

3.1. HEAT TRANSFER

The temperature distribution of the air flow and the heated channel wall in selected channel cross-sectional areas are shown in Fig. 4 – 7 (control sections are marked T1 – T3). Section T1 – T2 corresponds to the physically existing channel under the test. Longitudinal local air temperature distributions, presented in the figures, provide the temperature distribution on the plane of the vertical axis of the cross section of the channel.

The air temperature is constant before the channel inlet and corresponds to an initial temperature introduced to the program. During the flow through a heated channel the air temperature rises rapidly in the channel region in close contact with the heated wall. Beyond the channel outlet, the temperature starts to become even as a result of mixing of the fluid. However, achieving mixing fluid temperature requires relatively long distance from the channel outlet.

The velocity profile is uniform (constant) before the inlet to the channel, throughout its cross section. The flat velocity profile is assumed at the channel inlet. The velocity profile is formed during the flow through the channel formed from. After reaching the channel outlet, velocity profile does not change. The model assumes that there is still virtual, not heated channel wall that keeps the velocity profile formed.

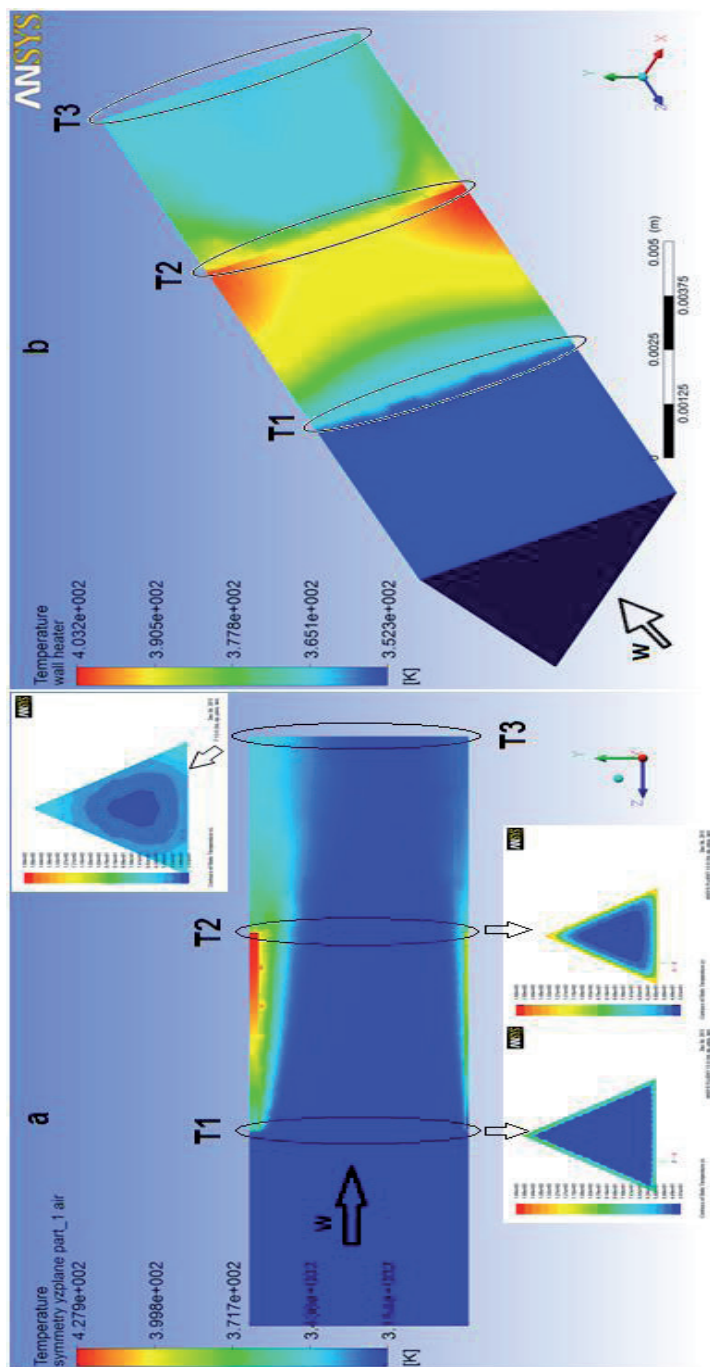


Fig. 4. Temperature distribution in triangular channel ($L=5$ mm; $w=16.507$ m·s⁻¹; $t=42.3$ °C; $q=24503.570$ W·m⁻²): a – in air stream;

b – on heated wall

Rys. 4. Rozkład temperatur w kanale trójkątnym ($L=5$ mm; $w=16.507$ m·s⁻¹; $t=42.3$ °C; $q=24503.570$ W·m⁻²): a – w strumieniu powietrza;

b – na grzewanej ścianie

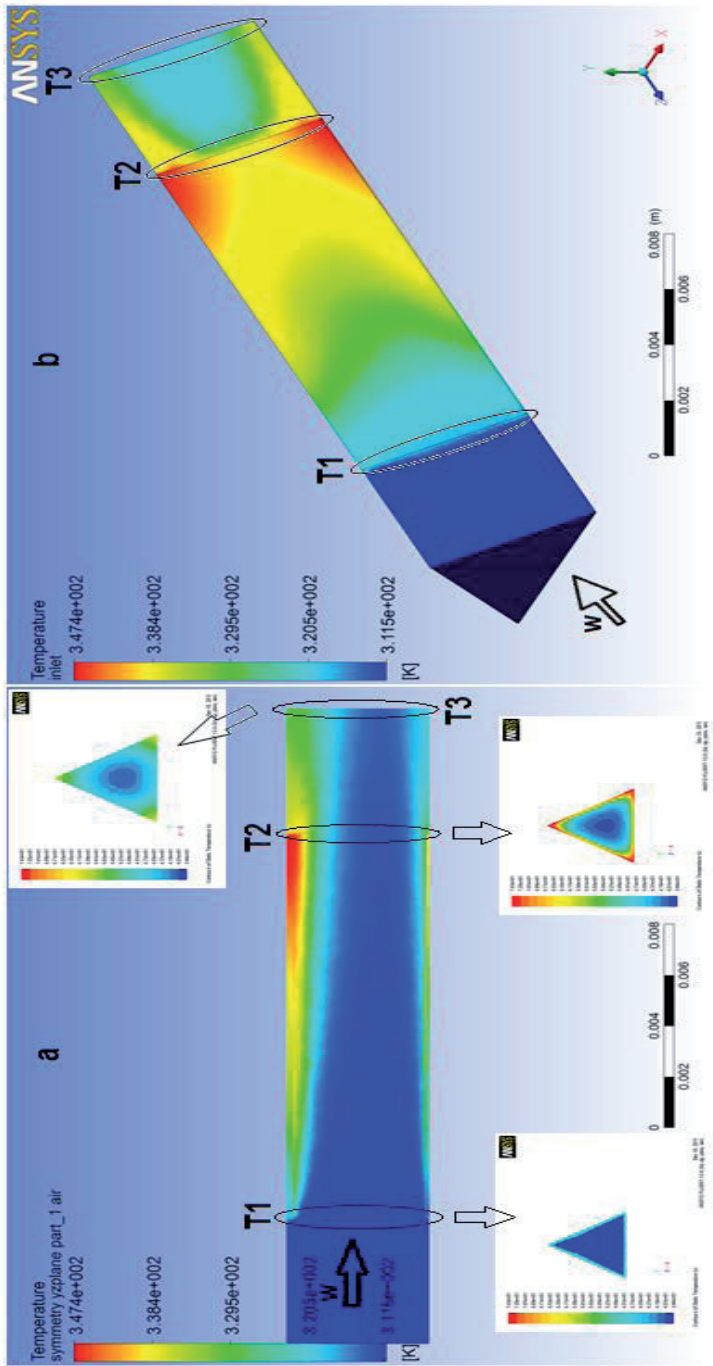


Fig. 5. Temperature distribution in triangular channel ($L=15$ mm; $w=16.231$ m·s⁻¹; $t=38.9$ °C; $q=7058.218$ W·m⁻²): a – in air stream;

b – on heated wall

Rys. 5. Rozkład temperatur w kanale trójkątnym ($L=15$ mm; $w=16.231$ m·s⁻¹; $t=38.9$ °C; $q=7058.218$ W·m⁻²): a – w strumieniu powietrza;

b – na ogrzewanej ścianie

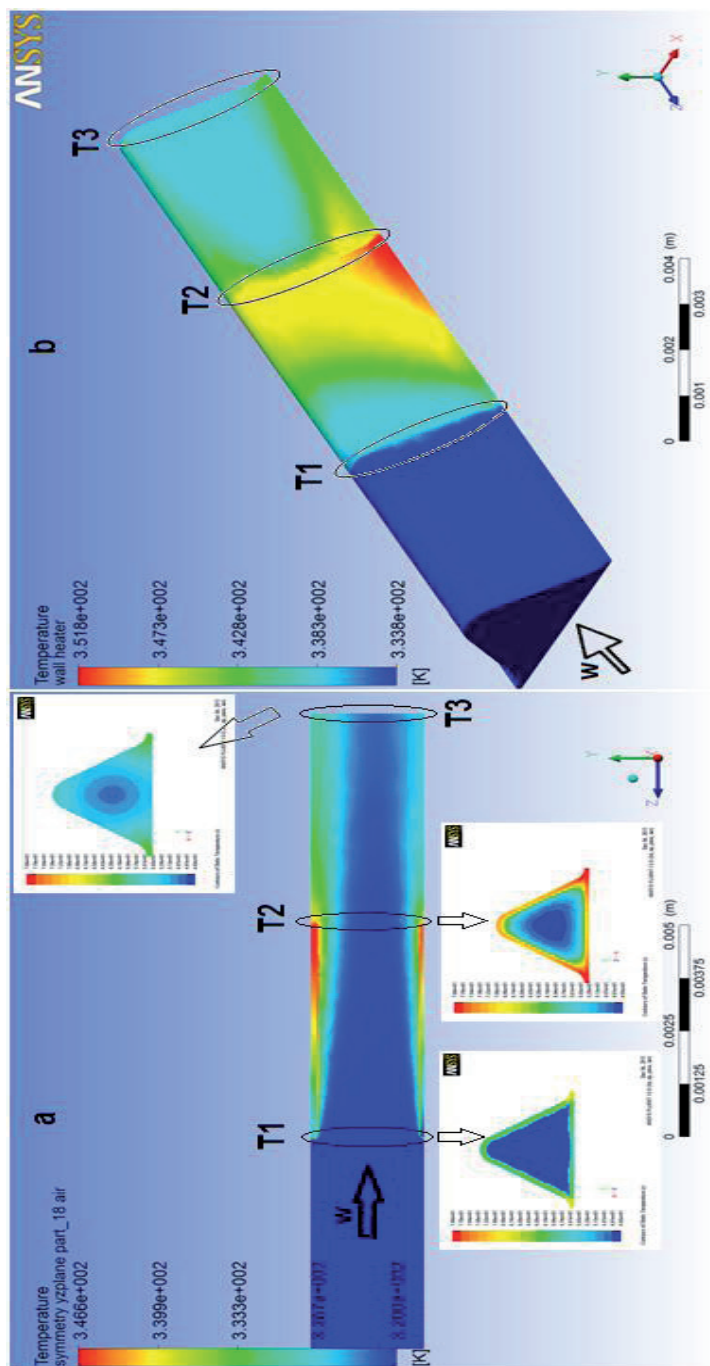


Fig. 6. Temperature distribution in sinusoidal channel ($L=5$ mm; $w=16.595$ m·s⁻¹; $t=46.9$ °C; $q=9466.676$ W·m⁻²): a – in air stream;

b – on heated wall

Rys. 6. Rozkład temperatur w kanale sinusoidalnym ($L=5$ mm; $w=16.595$ m·s⁻¹; $t=46.9$ °C; $q=9466.676$ W·m⁻²): a – w strumieniu powietrza; b – na ogrzewanej ścianie

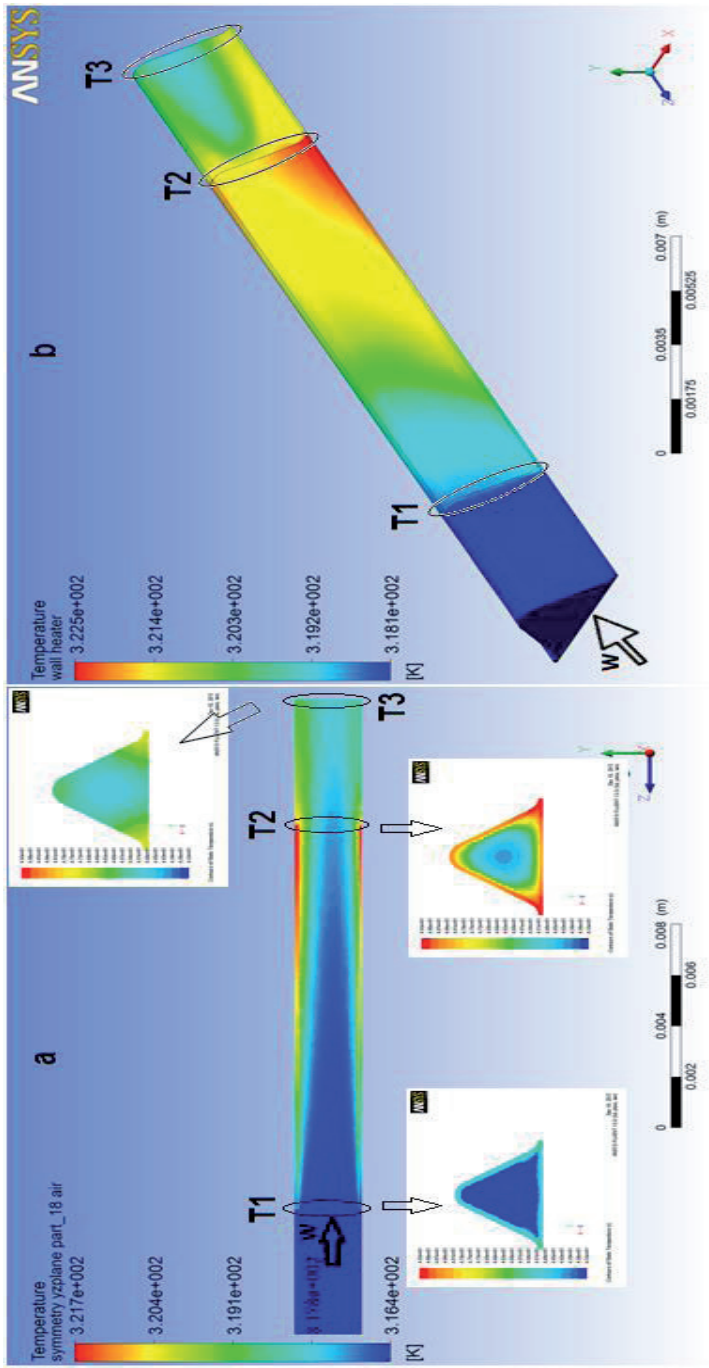


Fig. 7. Temperature distribution in sinusoidal channel ($L=15$ mm; $w=15.604$ m·s⁻¹; $t=43.3$ °C; $q=1116.378$ W·m⁻²); a – in air stream;

b – on heated wall

Rys. 7. Rozkład temperatur w kanale sinusoidalnym ($L=15$ mm; $w=15.604$ m·s⁻¹; $t=43.3$ °C; $q=1116.378$ W·m⁻²); a – w strumieniu powietrza;

b – na ogrzewanej ścianie

A comparison sites designated as T2 and T3 in Fig. 4a – 7a shows that the largest temperature gradient appears near to the channel wall in the middle of the triangular/sinusoidal side. The temperature of the air flow is highest within the structures vertices (curvatures). Furthermore, the air flow in sinusoidal channel is heated to a higher temperature, which is the result of approximately two times higher the surface area of the sinusoidal structures compared with the triangular structures. The channel length seriously affects the heat transfer as well. The intensity of heat transfer is larger in the shorter channel as well as in the entrance section of a longer channel. It is necessary to overcome the flowing air stream at a distance from the channel outlet due to the laminar nature of the flow to achieve the temperature equalization (mixing) in the channel cross section (said virtual wall is not heated by the physical channel outlet).

In order to calculate the heat transfer coefficients, thus Nusselt numbers, the average temperature of air stream at the channel inlet and outlet are taken into account (places marked as T1 and T2 in Fig. 4a – 7a). The average temperature at the outlet was calculated as the mixing cup temperature T_m defined as:

$$T_m = \frac{1}{A_c w_m} \int_{A_c} w T dA_c \quad (8)$$

The heat transfer coefficients, average over all the channel walls surface area, as a function of fluid velocity for different channels are presented in Fig. 8. The best result was achieved for triangle channel of 5 mm length. The sine channels lie between triangle channels. However, for high fluid velocities, the sine channels lie close to triangular one, 15 mm long.

Additionally, Fig. 9 – 10 present the temperature distributions in different cross-sectional areas of the channel. Black line shows the wall area, while the red line - the core stream. The place, where the lines meet, indicates the mixing-cup temperature.

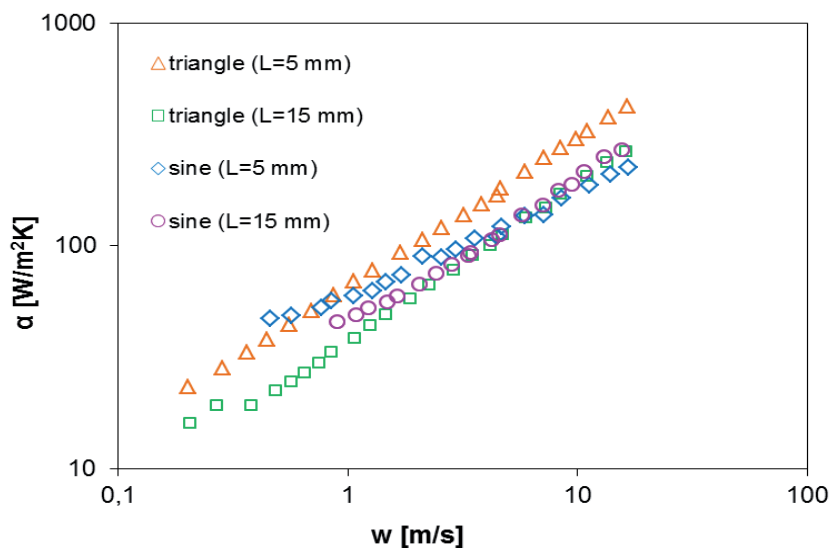


Fig. 8. Comparison of the heat transfer coefficient (averaged over all surface area of the channel walls) for different channels

Rys. 8. Porównanie współczynnika wnikania ciepła (uśrednionych na całej powierzchni ścian kanału) dla różnych kanałów

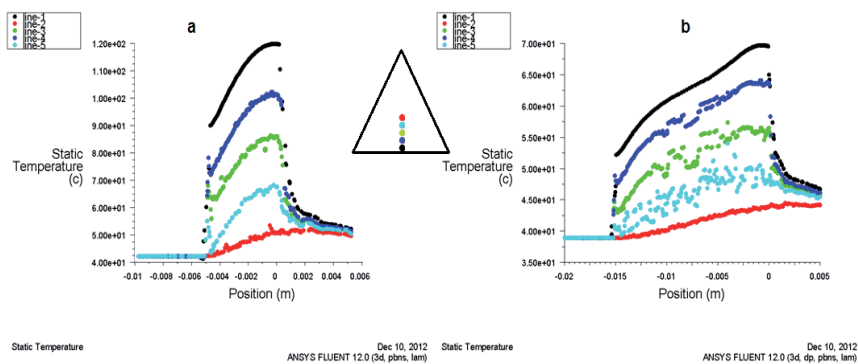


Fig. 9. Temperature distribution in different places of air stream cross-section in triangular channel:

a – $L=5$ mm; $w=16.231$ m·s⁻¹; $\dot{q}=24503.57$ W·m⁻²; b – $L=15$ mm; $w=16.507$ m·s⁻¹; $\dot{q}=7058.218$ W·m⁻²

Rys. 9. Rozkład temperatur w różnych miejscach przekroju poprzecznego strumienia powietrza dla kana-

łu trójkątnego: a – $L=5$ mm; $w=16.231$ m·s⁻¹; $\dot{q}=24503.57$ W·m⁻²; b – $L=15$ mm; $w=16.507$ m·s⁻¹; $\dot{q}=7058.218$ W·m⁻²

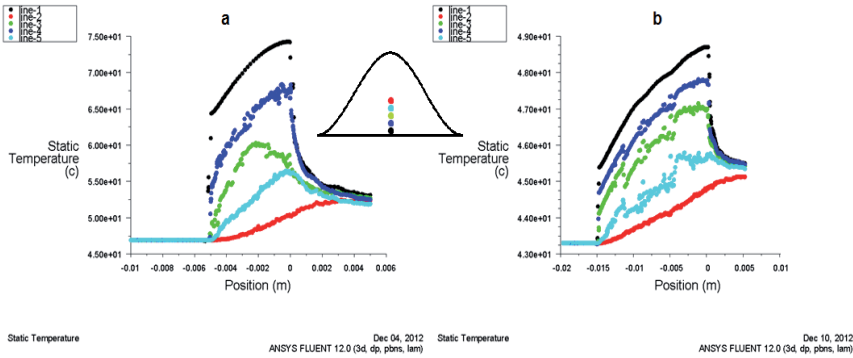


Fig. 10. Temperature distribution in different places of air stream cross-section in sinusoidal channel:

a – $L=5$ mm; $w=16.595$ m·s⁻¹; $\dot{q}=9466.676$ W·m⁻²; b – $L=15$ mm; $w=15.604$ m·s⁻¹; $\dot{q}=1116.378$ W·m⁻²

Rys. 10. Rozkład temperatur w różnych miejscach przekroju poprzecznego strumienia powietrza dla kanału sinusoidalnego: a – $L=5$ mm; $w=16.595$ m·s⁻¹; $\dot{q}=9466.676$ W·m⁻²; b – $L=15$ mm; $w=15.604$ m·s⁻¹; $\dot{q}=1116.378$ W·m⁻²

3.2. FLOW RESISTANCE

The pressure distribution (hypertension compared to atmospheric pressure) in different cross-sectional areas (labeled control sections P1 – P4) is presented in Fig. 11 – 14. Sections P3 - P4 correspond to the physical channel structure under the test. In this section, the channel wall is shown as thick black line.

It is shown before entering the channel (section labeled P1) that the thickness of the channel walls has an effect on the pressure, which is higher at this point. At the channel inlet (P3), at the channel outlet (P4) and behind the channel (P2) the pressure is higher in the core and structures curvatures, while in the wall region the pressure is lower. Behind the channel, on the surface corresponding to the thickness of the wall, the pressure can reach small negative values. Segment P3 – P4 corresponds to the channel, therefore, the differential pressure should take into account only the viscous friction in the channel in laminar flow. However, the pressure difference between P1 – P2 includes an additional pressure drop due to the drag forces induced by the channel walls.

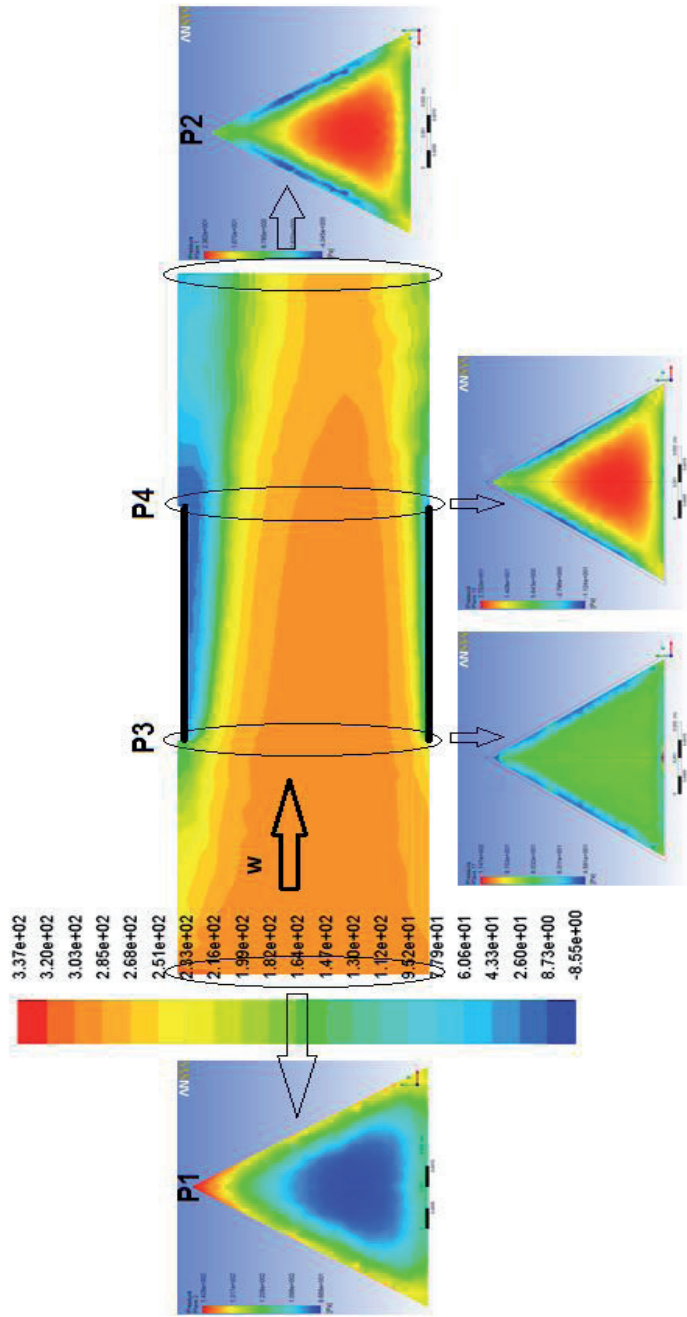


Fig. 11. Pressure distribution in air stream in triangular channel ($L=5\text{ mm}$; $w=18.469\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$; $t=66^\circ\text{C}$; $Re=2843.355$). Caution: pressure scales for cross-sections, marked as P1 – P4, are different from the main picture

Rys. 11. Rozkład ciśnień w strumieniu powietrza dla kanału trójkątnego ($L=5\text{ mm}$; $w=18.469\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$; $t=66^\circ\text{C}$; $Re=2843.355$). Uwaga: skale ciśnień dla przekrojów poprzecznych, oznaczonych jako P1 – P4, są różne niż dla głównego rysunku

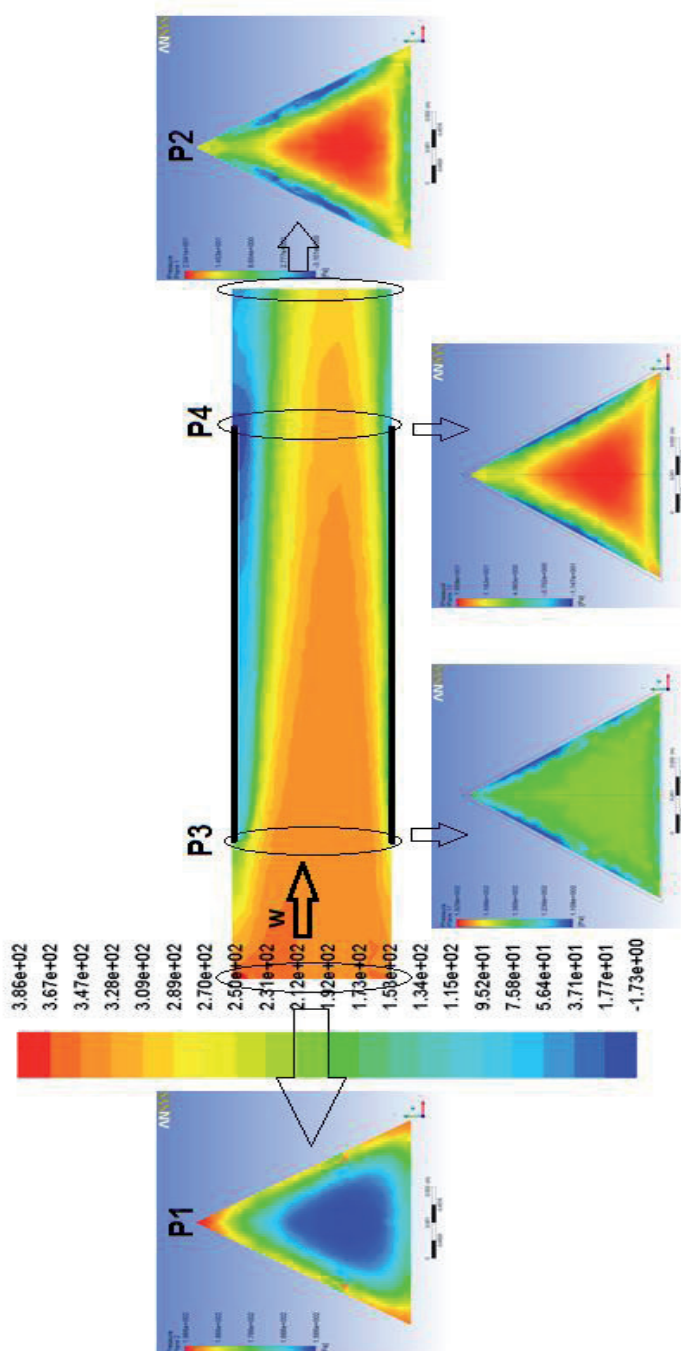


Fig. 12. Pressure distribution in air stream in triangular channel ($L=15$ mm; $w=18.268$ m·s⁻¹; $t=58.2$ °C; $Re=2878.174$). Caution: pressure scales for cross-sections, marked as P1 – P4, are different from the main picture

Rys. 12. Rozkład ciśnień w strumieniu powietrza dla kanału trójkątnego ($L=15$ mm; $w=18.268$ m·s⁻¹; $t=58.2$ °C; $Re=2878.174$). Uwaga: skale ciśnień dla przekrojów poprzecznych, oznaczonych jako P1 – P4, są różne niż dla głównego rysunku

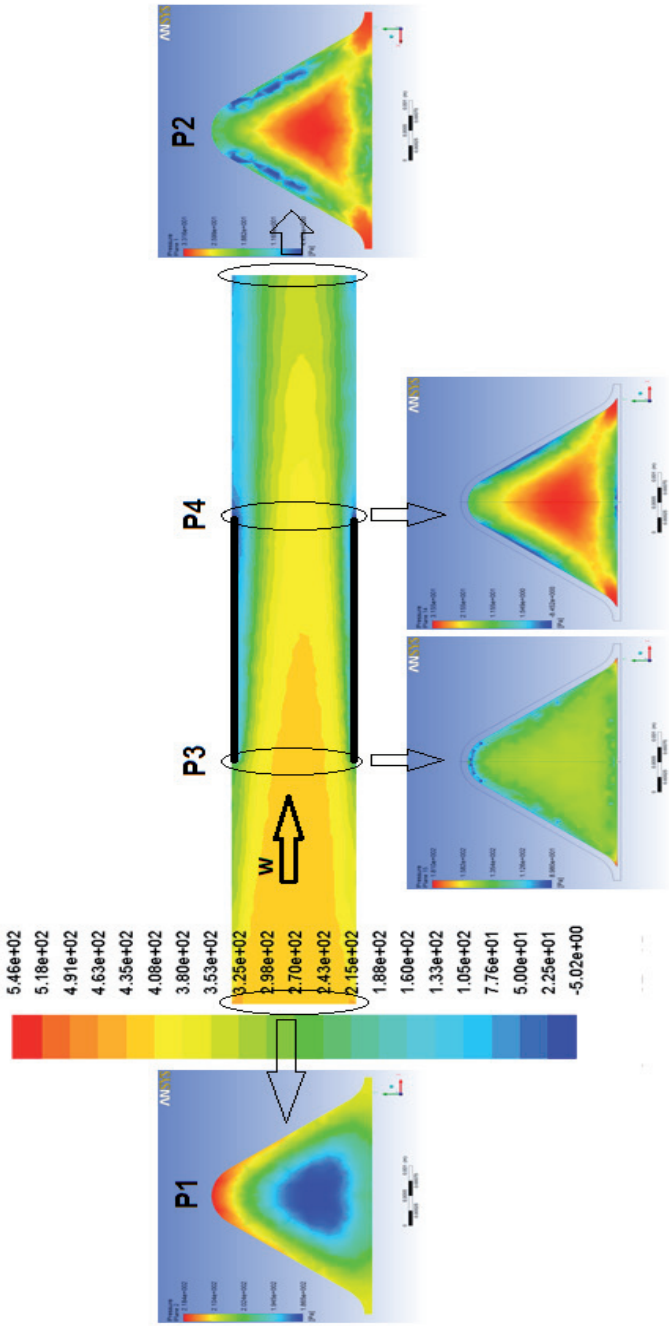


Fig. 13. Pressure distribution in air stream in sinusoidal channel ($L=5$ mm; $w=19.359$ m·s⁻¹; $t=76.7$ °C; $Re=1538.378$). Caution: pressure scales for cross-sections, marked as P1 – P4, are different from the main picture

Rys. 13. Rozkład ciśnień w strumieniu powietrza dla kanału sinusoidalnego ($L=5$ mm; $w=19.359$ m·s⁻¹; $t=76.7$ °C; $Re=1538.378$). Uwaga: skale ciśnienia dla przekrojów poprzecznych, oznaczonych jako P1 – P4, są różne niż dla głównego rysunku

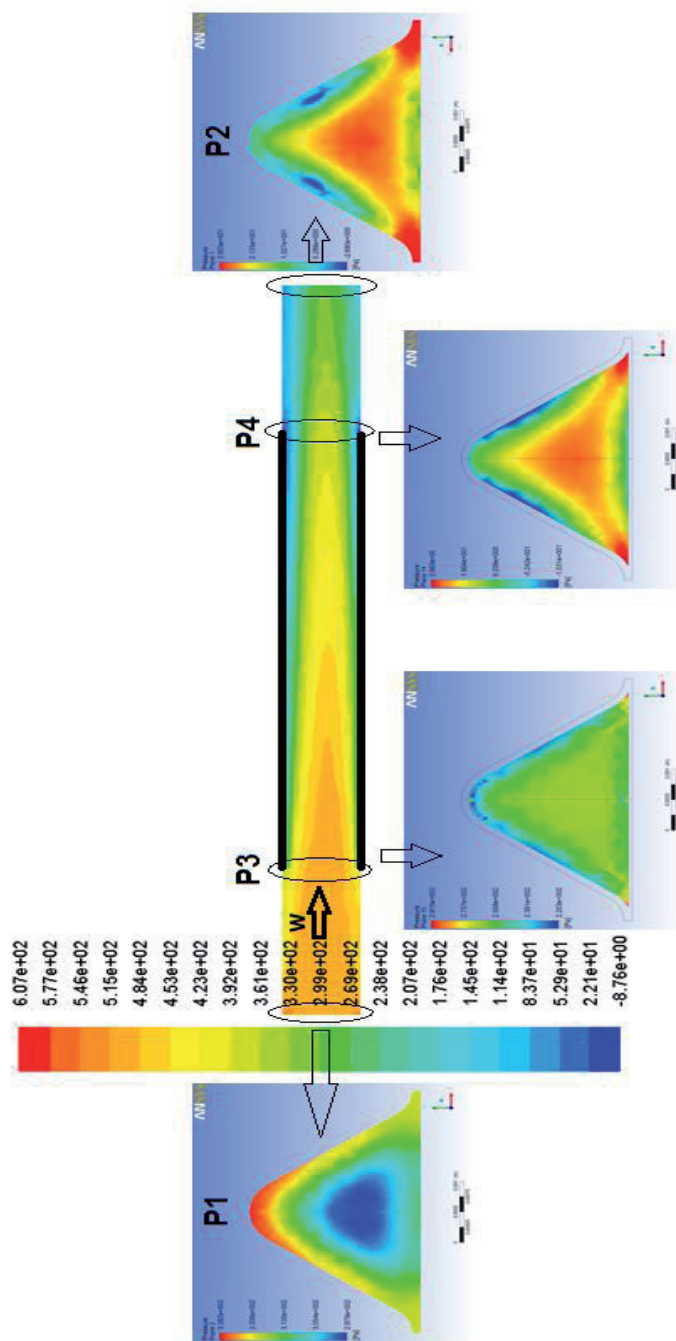


Fig. 14. Pressure distribution in air stream in sinusoidal channel ($L=15$ mm; $w=18.931$ m s⁻¹; $t=80.7$ °C; $Re=1477.616$). Caution: pressure scales for cross-sections, marked as P1 – P4, are different from the main picture

Rys. 14. Rozkład ciśnień w strumieniu powietrza dla kanału sinusoidalnego ($L=15$ mm; $w=18.931$ m s⁻¹; $t=80.7$ °C; $Re=1477.616$). Uwaga: skale ciśnienia dla przekrojów poprzecznych jako P1 – P4, są różne niż dla głównego rysunku

Comparison of the pressure distribution in the air stream, shown in Fig. 11 – 14, indicates that the pressure value is not only the wall thickness result, but also the channel length and shape. The pressures are higher in the case of sinusoidal structures (especially in the corners) and for longer channels.

In order to calculate the pressure drop, thus the Fanning factor, the average value of pressure at channel inlet (marked as P1 and P3 in Fig. 11 – 14) and channel outlet (marked as P2 and P4 in Fig. 11 – 14) was calculated. Segment P3 – P4 corresponds to the channel, therefore, Fanning factor should take into account only the viscous resistance (skin friction) in the channel in laminar flow. However, the pressure difference P1 – P2 includes an additional pressure drop due to the drag forces, which results from the channel wall thickness.

The pressure drop as a function of fluid velocity for different channels is presented in Fig. 15. It is shown that the pressure drop for different channels is similar, but for the triangular channels it is slightly lower than for sine channels.

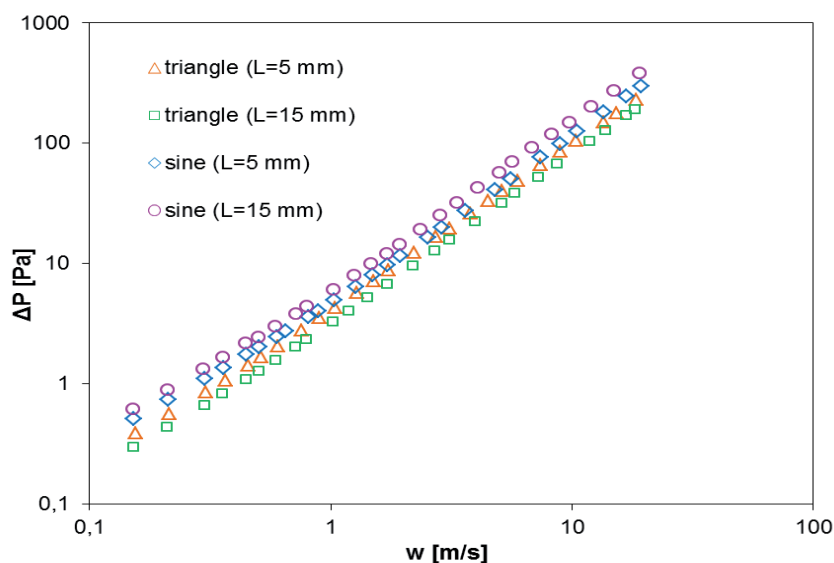


Fig. 15. Comparison of the pressure drop coefficient for different channels

Rys. 15. Porównanie spadku ciśnienia dla różnych kanałów

4. CONCLUSIONS

The paper analyses the heat transfer and flow resistance for different cross-sectional shapes, and lengths, of short capillary channels in the conditions of a de-

veloping laminar flow. The analysis was performed using CFD technique. The temperature and pressure distribution was taken into account to decide, which channel is more effective. The comparison of heat transfer coefficients for channels has shown that the shorter the channel length, the more intense the heat transfer. The flow resistance of longer channels is somewhat higher when comparing to the shorter ones.

Both the flow resistance and heat transfer intensity are comparable for the studied channels. However, both of them can be easily regulated by simple change of the channel length. This opens door to the optimization of the reactor transfer and friction properties, according to the requirements of the reaction kinetics.

FLUENT CFD software allows to perform preliminary studies of heat transfer and flow resistance before the experimental ones. Numerical modeling should be a first step to see the initial results and thus to improve first assumptions.

SYMBOLS – OZNACZENIA

A_c	-channel cross-sectional area, m^2 przekrój poprzeczny kanału
c_p	-specific heat, $J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$ ciepło właściwe
L	-heated channel length, m długość kanału ogrzewanego
M_w	-molecular weight, $kg \cdot mol^{-1}$ masa molowa
P	-pressure, Pa ciśnienie
p_{op}	-operating pressure, Pa ciśnienie pracy
q	-heat flux, $W \cdot m^{-2}$ strumień ciepły
R	-universal gas constant, $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$ uniwersalna stała gazowa
Re	-Reynolds number, $Re = w \cdot D_h \cdot \rho \cdot \eta^{-1}$ liczba Reynoldsa
T	-temperature, K temperatura
T_m	-mixing cup temperature, K temperatura wymieszania
t	-temperature, $^{\circ}C$ temperatura
w	-fluid axial velocity, $m \cdot s^{-1}$ prędkość osiowa płynu
w_m	-fluid mean axial velocity, $m \cdot s^{-1}$ prędkość osiowa płynu
x	-coordinate współrzędna

- η -dynamic viscosity, Pa·s
dynamiczny współczynnik lepkości
- λ -thermal conductivity, W·m⁻¹·K⁻¹
współczynnik przewodzenia ciepła
- ρ -density, kg m⁻³
gęstość

REFERENCES – PIŚMIENICTWO CYTOWANE

- [1] PRESTI M., PACE L., HODGSON J., BELLA G., DE MAIO A., *A Computational and Experimental Analysis for Optimization of Cell Shape in High Performance Catalytic Converters*. Society of Automotive Engineers (SAE) Paper 2002-01-0355.
- [2] Joshi S. Y., Harold M. P., Balakotaiah V., *Overall mass transfer coefficients and controlling regimes in catalytic monoliths*. Chem. Eng. Sc. 2010, 65, 1729.
- [3] Gundlapally S. R., Balakotaiah V., *Heat and mass transfer correlations and bifurcation analysis of catalytic monoliths with developing flows*. Chem. Eng. Sc. 2011, 66, 1879.
- [4] SHAH R.K., LONDON A.L., *Laminar Flow Forced Convection in Ducts*. Academic Press, New York, 1978.
- [5] JAWORSKI Z., *Numeryczna mechanika płynów w inżynierii chemicznej i procesowej*. Akademicka Oficyna Wydawnicza EXIT, Warszawa, 2005.
- [6] KMIOTEK M., *Przegląd solverów numerycznych stosowanych w mechanice obliczeniowej*. Wydział Rzeszów University of Technology, Faculty of Mechanical Engineering and Aeronautics, Scientific Bulletin of Chełm, Section of Mathematics and Computer Science, No. 1/2008, available in Internet: <<http://www.pwzschelm.pl/kis/publikacje/VII/Kmiotek.pdf>>.

MARZENA IWANISZYN, JOANNA ŁOJEWSKA, ANDRZEJ KOŁODZIEJ

MODELOWANIE NUMERYCZNE WYMIANY CIEPŁA I OPORÓW PRZEPŁYWU W KRÓTKICH KANAŁACH: SZCZEGÓŁOWY OPIS

Dopalanie katalityczne stosowane jest w celu ograniczenia emisji spalin samochodowych, metanu i lotnych związków organicznych do atmosfery. Proces ten realizowany jest w reaktorach z wypełnieniem monolitycznym posiadającym kilkadziesiąt równoległych kanałów o różnym kształcie przekroju poprzecznego. Najczęściej struktura monolityczna posiada kanały kwadratowe. Prezentowana praca poświęcona jest rzadziej spotykanym kanałom trójkątnym i sinusoidalnym.

Najważniejszym elementem dopalania katalitycznego jest intensyfikacja procesu transportu ciepła i masy. W pracy [2] udowodniono, że skrócenie długości kanału umożliwi uzyskanie znacznie większych współczynników wnikania ciepła i masy. Dlatego obliczenia numeryczne przeprowadzono dla długości kanałów 5 i 15 mm w celu dokonania porównania zarówno wpływu kształtu, jak i długości kanału na rozkład temperatur i ciśnień w przekroju poprzecznym strumienia powietrza.

Symulacje komputerowe (CFD) wymiany ciepła i oporów przepływu wykonano w programie ANSYS FLUENT. Przygotowano trójwymiarowe geometrie pojedynczych kanałów, wygenerowano siatki obliczeniowe, wprowadzono parametry stosowanych materiałów, ustalono równania ciągłości, pędu i ciepła oraz warunki początkowe i brzegowe.

Graficznie rozkłady temperatur i ciśnień w krótkich kanałach trójkątnych i sinusoidalnych przedstawiono dla największych badanych prędkości przepływu. Umieszczono także wykresy prezentujące rozkład temperatur w różnych miejscach przekroju poprzecznego strumienia powietrza.

Symulacje wykazały, że gradient temperatur jest największy na ścianie (odcinek środkowy), a temperatura strumienia powietrza jest najwyższa w wierzchołkach (zakrzywieniach) struktur. Ponadto w kanale sinusoidalnym strumień powietrza ogrzewa się do wyższej temperatury, co jest rezultatem w przybliżeniu dwukrotnie większej powierzchni geometrycznej struktur sinusoidalnych w porównaniu ze strukturami trójkątnymi. Wpływ na wymianę ciepła ma także długość kanału. W wyniku przepływu powietrza przez dłuższy kanał osiągane są wyższe temperatury. Jednak intensywność wnikania ciepła jest większa w kanale krótszym. Aby doszło do całkowitego wyrównania temperatur w przekroju poprzecznym, niezbędne jest pokonanie przez płynący strumień powietrza znacznej odległości za wylotem z kanału z uwagi na laminarny charakter przepływu (wspomniana wirtualna, nie ogrzewana ściana kanału za jego fizycznym wylotem). Przed wlotem do kanału grubość ścianki kanału ma wpływ na wartość ciśnienia, które w tym miejscu jest większe. Na wlocie do kanału, na wylocie z kanału i za wylotem, w rdzeniu i zakrzywieniach struktur ciśnienie jest większe, natomiast w obszarze przyściennym ciśnienie jest mniejsze. Ponadto wpływ na wartość ciśnienia ma nie tylko grubość ścianki kanału, ale także długość kanału i jego kształt. Wartości ciśnienia są większe w przypadku struktur sinusoidalnych (zwłaszcza w narożach) i dla dłuższych kanałów.

ANNA PAWLACZYK, KRZYSZTOF GOSIEWSKI

PODSUMOWANIE BADAŃ KINETYKI NIEKATALITYCZNEGO SPALANIA NISKOSTĘŻONYCH MIESZANIN METAN- POWIETRZE W WYPEŁNIENIU MONOLITYCZNYM

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

Przedstawiono wyniki badań kinetycznych niekatalitycznego spalania niskostężonych mieszanin metan-powietrze na monolitycznym wypełnieniu strukturalnym w szerokim zakresie temperatur, prowadzonych w ramach pracy doktorskiej [1]. W pracy wykazano, że mechanizm i kinetyka reakcji zależą nie tylko od wielkości i rodzaju powierzchni wypełnienia, z którą kontaktuje się faza gazowa w strefie spalania, ale również od temperatury w tej strefie. Sformułowano hipotezę dotyczącą zależności udziału heterogenicznego spalania powierzchniowego (na ściankach wypełnienia) i homogenicznego (w wolnej przestrzeni) w zależności od temperatury w strefie spalania. Opracowano stosowne równania kinetyczne.

The paper presents results of kinetic studies of noncatalytic combustion of lean methane-air mixtures in monolith bed in a wide range of temperatures being carried out within PhD Thesis [1]. The study reveals an influence of size, type of monolith's surface and temperature in combustion zone on the reaction mechanism and its kinetics. A hypothesis that the share of combustion type: heterogeneous with surface effect (on the monolith's wall) and homogeneous (in the free space) depends on the temperature in the combustion zone was formulated. The appropriate kinetic equations were estimated.

1. WPROWADZENIE

Spalanie niskostężonych mieszanek metanu z powietrzem, połączone z utylizacją ciepła reakcji, stanowi ważne zagadnienie dla przemysłu wydobywczego. Kopalnie węgla kamiennego są znaczącym źródłem emisji metanu. Metanowość bezwzględna, czyli całkowita ilość metanu uwalnianego ze złoża podczas eksploatacji węgla kamiennego w polskich kopalniach jest bardzo wysoka. Szacuje się, że rocznie w samych polskich kopalniach wydzielą się ponad 800 mln m³ metanu, z czego około 70% tej ilości ulega rozrzedzeniu tworząc mieszaniny powietrzno-metanowe tzw. metan wentylacyjny - VAM (*Ventilation Air Methane*), który następnie emitowany

jest do atmosfery. Roczną światową emisję metanu tą drogą szacuje się na 18-20 $\text{Mt}_{\text{CH}_4}\cdot\text{rok}^{-1}$. Główny problem w utylizacji VAM stanowi zawartość metanu w mieszaninie powietrznej. Różne wartości jego stężenia podawane są wg dostępnych źródeł np. wg [2]: Polska – średnio ok. 0,3 % wag. (0,55 % obj.); Chiny – średnio 0,46 % obj. (od 0,3 do 0,6 % obj.); Australia średnio ok. 0,4 % obj.

Ze względu na niskie stężenie VAM obiecującym rozwiązaniem w jego utylizacji wydaje się autotermiczne spalanie w niekatalitycznych, termicznych reaktorach rewersyjnych TFRR (*Thermal Flow Reversal Reactor*). Z tego względu prowadzone badania kinetyki były ukierunkowane na zastosowanie wyników w symulacjach tego rodzaju reaktorów. Opis kinetyki jak i mechanizmu reakcji stanowi istotny element stosowanego w nich modelu matematycznego.

2. MECHANIZMY SPALANIA METANU

Reakcja spalania metanu jest reakcją wolnorodnikową. W literaturze można znaleźć cały szereg mechanizmów opisujących kinetykę reakcji utleniania metanu. Wśród nich wyróżnia się mechanizmy szczegółowe (Tabela 1), które bardzo często zawierają po kilkaset reakcji oraz mechanizmy globalne [3-6] pomijające zapis rodnikowy, ograniczające się do dwóch, trzech reakcji.

Tabela 1. Porównanie szczegółowych mechanizmów wolnorodnikowych
Table 1. Comparison of free radical detailed mechanisms

Źródło	Ilość użytych rodników	Liczba reakcji wolnorodnikowych
Warnatz [7]	29	123
Tsang [8, 9]	27	371
Dagaut et al. [10]	31	395
Smith et al. [11]	30	350
Mackie [12]	31	294
Hunter et al. [13]	40	411
Ranzi et al. [14]	44	642
Barbe et al. [15]	42	835

Użyteczność szczegółowych mechanizmów, które mogłyby się wydawać bardziej dokładne od uproszczonych mechanizmów globalnych, jest uciążliwa a także wątpliwa z numerycznego punktu widzenia. Publikowane w [16] porównanie parametrów kinetycznych wybranych charakterystycznych reakcji spalania uzyskanych za pomocą dostępnych programów do modelowania kinetyki GRI-mech oraz CHEMKIN, pokazuje, że parametry tych samych reakcji rodnikowych czerpane z różnych źródeł znacznie się różnią. Jak dalej podaje [16] dostępne mechanizmy szczegółowe muszą być weryfikowane w oparciu o badania eksperymentalne, czego

prawdopodobnie wielu autorów nie czyni. Ponadto, przebieg rodnikowej reakcji łańcuchowej może zależeć od geometrii naczynia, w której zachodzi [17].

Problem z praktycznym wykorzystaniem dostępnych mechanizmów szczegółowych bardzo często polega na tym, iż brak jest danych na temat warunków, w jakich powinno się stosować daną kinetykę. Wykonane w [18] symulacje matematyczne TFRR z zastosowaniem uproszczonych kinetyk zaczerpniętych z kilku źródeł [19-21] wykazały znaczne różnice dotyczące przede wszystkim temperatury inicjacji reakcji (różnice dochodzące do 290°C) oraz maksymalnej temperatury w reaktorze (różnice dochodzące do 360°C). Przeprowadzone szczegółowe badania literaturowe oraz podjęte próby stosowalności wybranych dostępnych opisów kinetyki w symulacjach TFRR, zadecydowały o konieczności przeprowadzenia własnych eksperymentów kinetycznych. Ponieważ sam model matematyczny reaktora rewersyjnego jest bardzo skomplikowany, założono, że opis kinetyki termicznego spalania metanu powinien być prosty, opisujący wprost globalną kinetykę.

Pierwsze badania kinetyki termicznego spalania metanu prowadzone były [18, 22]:

- w ziarnistym wypełnieniu kulkami ceramicznymi,
- w monolicie o wąskich kanałach i dużej powierzchni właściwej (monolit ten w dalszej części będzie nazywany monolitem A).

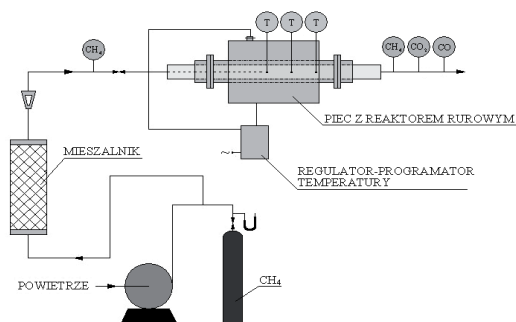
Badania te wskazywały, że uzyskany opis kinetyki spalania znacznie różni się w zależności od środowiska, w którym ono zachodzi. Literatura (m.in. [3]) wskazuje, że w pewnych, niedokładnie sprecyzowanych, warunkach może pojawiać się CO jako trwały produkt spalania. W omawianych w [18, 22] układach nie stwierdzono jego obecności, a do opisu kinetyki zastosowano prosty jednostopniowy model spalania do CO_2 i H_2O .

Celem pracy [1] było:

- podjęcie próby interpretacji zależności kinetyki spalania od wielkości i rodzaju powierzchni wypełnienia oraz temperatury w strefie spalania,
- zaprezentowanie wyznaczonych parametrów założonych równań kinetycznych dla reakcji spalania niskostężonego metanu w nieaktywnym katalitycznie wypełnieniu strukturalnym, zwanym dalej monolitem B, o innych parametrach geometrycznych niż monolit A.

3. OPIS BADAŃ DOŚWIADCZALNYCH

Badania kinetyczne spalania metanu prowadzono w doświadczalnym reaktorze rurowym wypełnionym próbkami monolitu B. Reaktor umieszczono symetrycznie w piecu. Schemat instalacji doświadczalnej do badań kinetyki niekatalitycznego utleniania metanu pokazano na rys.1.



Rys. 1. Schemat instalacji doświadczalnej do badań kinetyki niekatalitycznego utleniania metanu
Fig. 1. Scheme of experimental setup for kinetics study of noncatalytic methane oxidation

W badaniach monolitu B zastosowane wypełnienie w porównaniu do używanego wcześniej monolitu A charakteryzowało się nie tylko inną grubością ścianek, rozmiarem kanałów, ale przede wszystkim mniejszą wielkością powierzchni właściwej (monolit A – $1200 \text{ m}^2 \cdot \text{m}^{-3}$, monolit B – $870 \text{ m}^2 \cdot \text{m}^{-3}$). Porównanie parametrów procesu i wymiarów reaktorów doświadczalnych podaje Tabela 2, w której wprowadzono następujące oznaczenia grup eksperymentów: MA i MB – odnoszące się badań na monolitach A i B.

Tabela 2. Parametry procesu i wymiary reaktorów doświadczalnych
Table 2. Process parameters and reactor dimensions

Eksperyment		MONOLIT A [22]	MONOLIT B	
Przyjęte oznaczenie		MA38	MB65/LT	MB65/HT
Max temp.	[°C]	590 – 643	684 – 760	760 – 819
Średnia temp. w strefie spalania	[°C]	565 – 619	682 – 740	722 – 750
Zakres stężeń	[% obj.]	0,2 – 1,7	0,38 – 1,2	0,44 – 0,97
Natężenie przepływu	[$\text{dm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$]	500	800	800
Średnica reaktora	[mm]	38	65	65
Długość reaktora	[mm]	400	700	700
Dostępna powierzchnia właściwa wypełnienia	[$\text{m}^2 \cdot \text{m}^{-3}$]	1200	870	870

Liczby 38 i 65 przy symbolach MA i MB oznaczają średnicę reaktora badawczego w milimetrach. Eksperymenty MB65 prowadzono w dwóch wariantach LT i HT, różniących się zakresem temperatur, w których wykonywano badania oraz sposobem grzania reaktora. Oznaczenie LT (*Low Temperature*) odnosi się do badań prowadzonych w niższych temperaturach i przy aktywnych trzech strefach grzewczych. HT (*High Temperature*) dotyczy eksperymentów w wyższych temperaturach i przy aktywnej jednej strefie grzewczej powyżej temperatury inicjacji reakcji. Stosowanie w badaniach kinetycznych jedno- i trójstrefowego grzania

reaktora związane było koniecznością prowadzenia pomiarów przy różnych czasach przebywania reagentów w strefie reakcji.

W trakcie eksperymentów mierzono:

- stężenia gazów na wlocie do instalacji (metanu) i na wylocie z reaktora (metanu, dwutlenku węgla oraz tlenku węgla),
- temperaturę wzdłuż reaktora,
- wilgotność gazów wlotowych do instalacji.

Podane w dalszej części pracy (Tabela 3, Tabela 4) parametry kinetyczne wyznaczano dla założonej postaci równania kinetycznego:

$$r_{\text{hom},j} = -\varepsilon \frac{dC}{dt} = k_{0,j} \exp\left(\frac{-E_j}{RT}\right) \times C^{a_j} \quad (1)$$

W zależności od reakcji przyjmuje się:

- $C = C_{CH_4}$ dla reakcji bezpośredniego utleniania CH_4 do CO_2 oraz utleniania CH_4 do CO
- $C = C_{CO}$ dla reakcji utleniania CO do CO_2 .

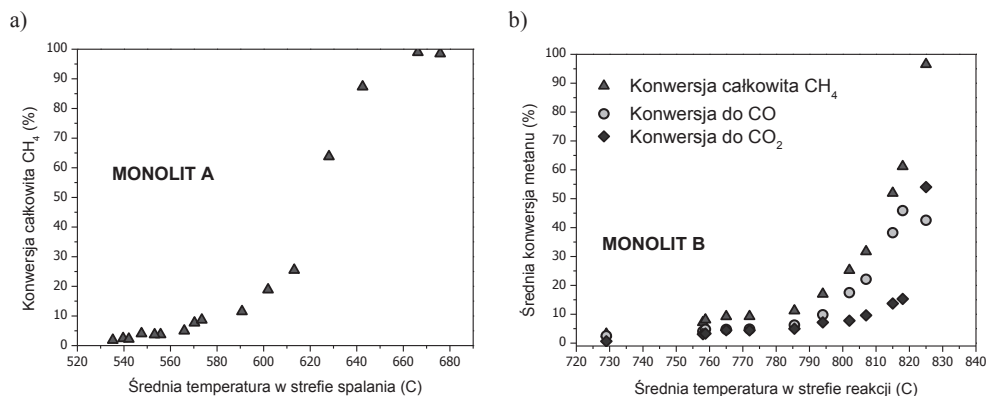
Szczegółowy opis sposobu wyznaczania parametrów kinetycznych podano w [23].

4. DYSKUSJA WYNIKÓW BADAŃ

Badania kinetyki spalania mieszanin metan-powietrze w wypełnieniu strukturalnym wykazały, że w zależności od zastosowanego niekatalitycznego wypełniania reaktora (monolit A, monolit B) reakcja biegnie według różnych mechanizmów. Zaobserwowano zależność składu jakościowego spalin od stosowanego wypełnienia. Dokładne pomiary stężeń poszczególnych składników gazu poreakcyjnego nie wykazały, w przypadku monolitu A, oprócz metanu, wody i dwutlenku węgla, obecności tlenku węgla w spalinach w całym zakresie temperatur (rys. 2a). Stąd też w opisie kinetyki założono prosty jednostopniowy model spalania CH_4 do CO_2 , którego parametry kinetyczne zawiera Tabela 3.

Tabela 3. Wyznaczone wartości parametrów kinetycznych dla badań na monolicie A [22]
Table 3. The estimated values of kinetic parameters for monolith A

MECHANIZM REAKCJI	REAKCJA	E_j [J·mol ⁻¹]	$k_{0,j}$ [mol ^(1-a) ·m ^{-3(1-a)} ·s ⁻¹]	a_j [-]	Δ_{r_j} [%]	Δ_{C_j} [%]
JEDNOSTOPNIOWY	$CH_4 + 2O_2 = CO_2 + 2H_2O$	130 622	$6,861 \times 10^6$	0,94	6,096	0,9



Rys. 2. Średnie konwersje metanu względem średniej temperatury w strefie reakcji: a) w układzie reakcyjnym z monolitem A; b) w układzie reakcyjnym z monolitem B

Fig. 2. Average methane conversions vs. average temperature in combustion zone for: a) monolith A, b) monolith B

W przypadku badań w monolicie B, w pewnych zakresach temperatur stwierdzano obecność CO w trwałych produktach reakcji (patrz rys. 2b). Wypełnienie to miało być docelowo stosowane w instalacji badawczo-demonstracyjnej termicznego reaktora rewersyjnego. Ponieważ temperatury w takim obiekcie sięgają nawet $1200^{\circ}C$, konieczne było przeprowadzenie badań kinetycznych w odpowiednio szerokim zakresie temperatur. Analiza wyników badań w [1] dowiodła, że najlepszym mechanizmem do opisu kinetyki spalania jest mechanizm reakcji następczych (CH_4 do CO a następnie CO do CO_2). Okazało się, że nie jest możliwe opisanie kinetyki reakcji za pomocą tych samych parametrów kinetycznych w całym zakresie temperatur występujących w badaniach. Świadczą o tym zupełnie różne wartości parametrów (Tabela 4) dla tych samych reakcji w eksperymentach nisko (LT) i wysokotemperaturowych (HT). Jak wykazano w [1] weryfikacja parametrów równania kinetycznego (1) za pomocą narzędzia, jakim jest model matematyczny reaktora rewersyjnego nie pozwalała uzyskać zadowalających wyników zarówno, jeśli stosowano alternatywnie: kinetykę uzyskaną w eksperymentach MB65/LT albo w eksperymentach MB65/HT. Wyliczane szybkości reakcji jak i konwersje w wysokich temperaturach dla kinetyki MB65/LT były znacznie niższe od wartości rzeczywistych [24]. Natomiast próba zastosowania w modelu tylko i wyłącznie parametrów wyznaczonych w wysokich temperaturach (MB65/HT) powodowała, że inicjacja reakcji nie następowała przy temperaturach, przy których w rzeczywistości pojawiał się jej wyraźny zapłon. Spowodowane to było zbyt niską wyliczaną szybkością reakcji w temperaturach zbliżonych do rzeczywistej temperatury zapłonu. Dobrą zgodność w symulacjach inicjacji reakcji dawały natomiast parametry wyznaczone w badaniach MB65/LT. Problem opisu kinetyki w szerokim zakresie temperatur rozwiązano stosując zabieg łączenia numerycznego parametrów

uzyskanych w eksperymentach LT i HT w jednym algorytmie opisanym w [24]. Parametry kinetyczne prezentowane w [23, 24] wyznaczone były przy niepoprawnie zdefiniowanych stężeniach molowych odniesionych do objętości gazu w warunkach normalnych. By uzyskać w przybliżeniu poprawne wartości szybkości reakcji należało więc do zależności (1) podstawiać wartości stężeń wyliczane w odniesieniu do objętości gazu w warunkach normalnych. Tabela 4 zawiera skorygowane wartości parametrów kinetycznych wyliczane przy poprawnej definicji stężenia molowego odniesionego do warunków rzeczywistych w strefie spalania.

Tabela 4. Wyznaczone wartości parametrów kinetycznych w monolicie B

Table 4. The estimated values of kinetic parameters for monolith B

MECHANIZM REAKCJI		REAKCJA	E_f [J·mol ⁻¹]	$k_{0,i}$ [mol ^(1-a) · m ^{-3(1-a)} ·s ⁻¹]	a_f [-]	Δr_f [%]	ΔC_j [%]
DWUSTOPNIOWY	MB65/LT	$2CH_4 + 3O_2 = 2CO + 4H_2O$	120 441	$19,8 \times 10^4$	0,9	20,76	2,34
		$2CO + O_2 = 2CO_2$	146 356	$3,61 \times 10^7$	1,1	13,77	7,49
	MB65/HT	$2CH_4 + 3O_2 = 2CO + 4H_2O$	222 551	$7,21 \times 10^{10}$	0,8	3,64	1,02
		$2CO + O_2 = 2CO_2$	293 880	$5,81 \times 10^{13}$	03	16,60	8,77

Ponadto eksperymenty wykazały, że temperatura zapłonu podobnych mieszanin silnie zależy również od rodzaju zastosowanego wypełnienia. O ile w przypadku monolitu A reakcja inicjowana była w temperaturze ~530°C to dla monolitu B zapłon następował dopiero w ~675°C. Zestawiając (patrz Tabela 5) te wartości z temperaturą zapłonu mieszaniny metan-powietrze zmierzoną w eksperymentach opisanych w [23], prowadzonych w wolnej przestrzeni (~830°C), można wnioskować, że wielkość powierzchni stałej, z jaką kontaktuje się faza gazowa w strefie spalania ma istotny wpływ na warunki prowadzania procesu.

Tabela 5. Porównanie wpływu wielkości powierzchni właściwej na skład jakościowy spalin i temperaturę inicjacji reakcji

Table 5. Comparison of influence of the monolith's specific surface size on the flue gas qualitative composition and its ignition temperature

Eksperyment	Skład jakościowy spalin	Temperatura zapłonu	Dostępna powierzchnia właściwa
MA38	CH_4 ; CO_2	~530 °C	1200 m ² ·m ⁻³
MB65/LT; MB65/HT	CH_4 ; $\underline{CO}$; CO_2	~675 °C	870 m ² ·m ⁻³
Wolna przestrzeń [23]	CH_4 ; $\underline{CO}$; CO_2	~830 °C	200 m ² ·m ⁻³

Na podstawie danych, które zawiera Tabela 5 można zauważyć, że im jest mniejsza dostępna powierzchnia właściwa materiału w strefie spalania, tym wyższa musi być temperatura konieczna do zapoczątkowania reakcji i większe jest

prawdopodobieństwo pojawienia się tlenku węgla w trwałych produktach spalania. Różnice te pozwalają twierdzić, iż mają one związek z różnym stopniem aktywacji wolnych rodników spowodowany wielkością i rodzajem powierzchni właściwej wypełnienia. Istotne różnice w temperaturach zapłonu mogą sugerować, że powierzchnia fazy stałej wykazuje działanie pseudokatalityczne aktywujące rodniki w fazie inicjacji reakcji chemicznej. Analiza wyników badań pozwala sformułować hipotezę dotyczącą mechanizmu procesu spalania w wypełnieniu monolitycznym w zależności od temperatury w strefie spalania. Wyniki badań kinetycznych prowadzą do stwierdzenia, że reakcja spalania niskostężonej mieszany metanu z powietrzem w zależności od temperatury zachodzi z większym lub mniejszym udziałem na powierzchni wypełnienia (spalanie heterogeniczne / powierzchniowe – rodniki tworzą się na ściankach wypełnienia) oraz w wolnej przestrzeni kanałów (spalanie homogeniczne). Porównanie, które pokazuje Tabela 6 wskazuje, że ze wzrostem temperatury rosną wartości wyznaczonych parametrów kinetycznych E_j , $k_{0,j}$ w przyjętej dla reakcji następczych postaci równania (1), w eksperymentach MB65/LT i MB65/HT zbliżają się do wartości uzyskanych dla wolnej przestrzeni [23] oraz pozwala przypuszczać, że w temperaturach bliskich inicjacji reakcji, spalanie przebiega na powierzchni wypełnienia. Natomiast w wysokich temperaturach spalanie zachodzi głównie w wolnej przestrzeni kanałów monolitu, o czym świadczą wysokie wartości E_j , $k_{0,j}$. Można oczekiwać, że w sytuacji, kiedy spalanie zachodziłoby na wypełnieniu o powierzchni właściwej jeszcze mniejszej niż w przypadku monolitu B to wyznaczone parametry kinetyczne osiągnęłyby wartości bliższe wartościom wyznaczonym w wolnej przestrzeni.

Tabela 6. Zestawienie wyznaczonych parametrów kinetycznych dla mechanizmów następczych w badanych układach reakcyjnych

Table 6. Summary of kinetic parameters for consecutive mechanisms in experimental setup

Reakcja	Eksperyment	E_j [J·mol ⁻¹]	$k_{0,j}$ [mol ^(1-a) ·m ^{-3(1-a)} ·s ⁻¹]	a_j [-]	T
$CH_4 \longrightarrow CO$	MB65/LT	120 441	$1,98 \times 10^5$	0,9	↓
	MB65/HT	222 551	$7,21 \times 10^{10}$	0,8	
	Wolna przestrzeń	363 055	$2,80 \times 10^{18}$	1,5	
$CO \longrightarrow CO_2$	MB65/LT	146 356	$3,61 \times 10^7$	1,1	↓
	MB65/HT	293 880	$5,81 \times 10^{13}$	0,3	
	Wolna przestrzeń	587 247	$6,25 \times 10^{28}$	1,7	

4. WNIOSKI

- Termiczne spalanie niskostężonych mieszanin metan-powietrze w reaktorze z wypełnieniem strukturalnym może przebiegać wg różnych mechanizmów.
- Uzyskane różnice (Tabela 5) dot. składu spalin jak i temperatur inicjacji reakcji spalania w zależności od układu reakcyjnego, pozwalają twierdzić, iż mają one związek z różnym stopniem aktywacji wolnych rodników

spowodowany wielkością i rodzajem powierzchni właściwej wypełnienia, z którą kontaktuje się faza gazowa w strefie spalania. Doświadczalnie wykazano, że im większa powierzchnia właściwa tym niższa temperatura zapłonu i mniejsza ilość CO w spalinach.

- c) Przeprowadzone eksperymenty ukazują, że reakcja w zależności od temperatury przebiega wg innego mechanizmu i opisanie procesu równaniem kinetycznym z zastosowaniem tych samych parametrów kinetycznych w szerokim zakresie temperatur staje się niemożliwe. Świadczą o tym zupełnie inne wartości parametrów kinetycznych wyznaczone w eksperymentach MB65/LT i MB65/HT.
- d) Sformułowano hipotezę dotyczącą mechanizmu procesu spalania w wypełnieniu monolitycznym, który łączy w sobie spalanie powierzchniowe (rodniki tworzą się na ściankach wypełnienia) jak i homogeniczne w fazie gazowej. Wielkość udziałów tych 2 rodzajów spalania w całościowym procesie jest uzależniona od temperatury, w której ten proces zachodzi.

OZNACZENIA - SYMBOLS

a_j	- wykładniki potęgowe dla stężenia metanu w równaniu kinetycznym exponents at methane concentration in the kinetic equation
C	- stężenie składnika, $\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$ concentration of component
E_j	- energia aktywacji w j -tym równaniu kinetycznym, $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ activation energy in the j -th kinetic equation
$k_{0,j}$	- stała szybkości reakcji w j -tym równaniu kinetycznym, $\text{mol}^{(1-a)}\cdot\text{m}^{-3(1-a)}\cdot\text{s}^{-1}$ reaction rate constant in the j -th kinetic equation
R	- stała gazowa, $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ gas constant
$r_{\text{hom},j}$	- szybkość reakcji, $\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{s}^{-1}$ reaction rate
t	- czas, s time
T	- temperatura, K lub $^{\circ}\text{C}$ temperature
Δ_{C_j}	- średni błąd modułowy stężenia wylotowego dla j -tej reakcji, % average relative error for the outlet concentration of the j -th reaction
Δ_{r_j}	- średni błąd modułowy szybkości j -tej reakcji, % average relative error for the reaction rate of the j -th reaction

AKRONIMY - ACRONYMS

HT	- eksperymenty wysokotemperaturowe High Temperature experiments
LT	- eksperymenty niskotemperaturowe Low Temperature experiments
MA38	- eksperymenty w monolicie A w reaktorze o średnicy 38 mm experiments in monolith A in reactor with a diameter of 38 mm
MB65	- eksperymenty w monolicie B w reaktorze o średnicy 65 mm experiments in monolith B in reactor with a diameter of 65 mm
TFRR	- termiczny reaktor rewersyjny Thermal Flow Reversal Reactor
VAM	- metan zawarty w powietrzu wentylacyjnym Ventilation Air Methane

PIŚMIENICTWO CYTOWANE – REFERENCES

- [1] PAWLACZYK, A., Rozprawa doktorska: Opis procesu homogenicznego spalania niskostężonych mieszanin powietrze-metan w wypełnieniu monolitycznym i ocena jego przydatności do modelowania reaktorów rewersyjnych., Instytut Inżynierii Chemicznej PAN, 2013, Gliwice. p. 213.
- [2] EPA, *Assessment of the Worldwide Market Potential for Oxidizing Coal Mine Ventilation Air Methane*. 2003.
- [3] SLEPTEREV, A. A., SALNIKOV, V. S., TSYRULNIKOV, P. G., NOSKOV, A. S., TOMILOV, V. N., CHUMAKOVA, N. A., and ZAGORUIKO, A. N., *Homogeneous high-temperature oxidation of methane*. React. Kinet. Catal. Lett., 2007, 91, No 2 273.
- [4] WESTBROOK, C. K., DRYER, F. L., *Simplified Reaction Mechanisms for the Oxidation of Hydrocarbon Fuel in Flames*. Combust. Sci. Technol., 1981, 27, 31.
- [5] COFFEE, T. P., KOTLAR, A. J., MILER, M. S., *The overall reaction concept in premixed laminar steady-state flames. 1. Stoichiometries*. Combust. Flame, 1983, 54, 155.
- [6] COFFEE, T. P., KOTLAR, A. J., MILER, M. S., *The overall reaction concept in premixed laminar steady-state flames. 2. Initial temperatures and pressures*. Combust. Flame, 1984, 58, 59.
- [7] WARNATZ, J., *Combustion Chemistry*. 1984, New York: Springer Verlag.
- [8] TSANG, W., HAMPSON, R. F., *Chemical Kinetic Data Base for Combustion Chemistry. Part I. Methane and Related Compounds*. J. Phys. Chem. Ref. Data, 1986, 15, 1087.
- [9] TSANG, W., *Chemical Kinetic Data Base for Combustion Chemistry. Part 2. Methanol*. J. Phys. Chem. Ref. Data, 1987, 16, 471.
- [10] DAGAUT, P., BOETTNER, J. C., CATHONNET, M., *Methane Oxidation: Experimental and Kinetic Modeling Study*. Combust. Sci. Technol., 1991, 77, 127.
- [11] SMITH, G. P., FRENKLACH, M., WANG, H., BOWMAN, T., GOLDEN, D., GARDINER, W., LISSIAWSKI, V., and SERAUSKAS, R. *The Combustion Research Bulletin*, 1994, 81.
- [12] MACKIE, J. C., *Partial Oxidation of Methane: The Role of the Gas-Phase Reactions*. Catal. Rev. - Sci. Eng., 1991, 33, 169.

- [13] HUNTER, T. B., WANG, H., LITZINGER, T. A., FRENKLACH, M., *The oxidation of methane at elevated pressures : experiments and modeling*. Combust. Flame, 1994, 97, 201.
- [14] RANZI, E., SOGARO, A., GAFFURI, P., PENNATI, G., and FARAVELLI, T., *A Wide Range Modeling Study of Methane Oxidation*. Combust. Sci. Technol., 1994, 96, 279.
- [15] BARBE, P., BATTIN-LECLERC, F., COME, G.M., *Experimental and modeling study of methane and ethane oxidation between 773 and 1573 K*. J. Chim. Phys., 1995, 92, 1666.
- [16] WILK, M., MAGDZIARZ, A., *Modele chemiczne procesu spalania metanu jako głównego składnika gazu ziemnego*. Archiwum Spalania, 2010, 10, 1-2 51.
- [17] WITEKOWA, S., *Kinetyka Chemiczna*. 1962, Warszawa: PWN.
- [18] GOSIEWSKI, K., WARMUZINSKI, K., JASCHIK, M., TANCZYK, M., *Kinetics of thermal combustion of lean methane-air mixtures in reverse flow reactors*. Chemical and Process Engineering, 2007, 28, 335.
- [19] *European Union Project (Contract No. ICA2-CT-2000-10035): Recovery of methane from vent gases of coal mines and its efficient utilization as a high temperature heat source – Final Report 2003*.
- [20] BOSHOFF-MOSTERT, L., VILJOEN, H.J., , *Analysis of homogeneous combustion in monolithic structures*. Chem. Eng. Sci., 1996, 89, 1107.
- [21] COEKELBERGS, R. F. R., MATHIEU, M. P., *Quelques aspects cinétiques de la pyrolyse du methane*. Génie Chimique, 1963, 89, 183.
- [22] GOSIEWSKI, K., MATROS, Y. S., WARMUZINSKI, K., JASCHIK, M., and TANCZYK, M., *Homogeneous vs. catalytic combustion of lean methane-air mixtures in reverse-flow reactors*. Chem. Eng. Sci., 2008, 63, 5010.
- [23] GOSIEWSKI, K., PAWLACZYK, A., WARMUZINSKI, K., JASCHIK, M., *A study on thermal combustion of lean methane-air mixtures: Simplified reaction mechanism and kinetic equations*. Chemical Engineering Journal, 2009, 154, 9.
- [24] PAWLACZYK, A., GOSIEWSKI, K., *Simplified Kinetic Model For Thermal Combustion Of Lean Methane – Air Mixtures In a Wide Range Of Temperatures*. International Journal of Chemical Reactor Engineering, 2013 11(1), 1.
- [25] EU PROJECT, *European Union Project (Contract No. ICA2-CT-2000-10035): Recovery of methane from vent gases of coal mines and its efficient utilization as a high temperature heat source – Final Report 2003*.

ANNA PAWLACZYK, KRZYSZTOF GOSIEWSKI

SUMMARY OF HOMOGENEOUS COMBUSTION KINETIC STUDIES OF LEAN METHANE-AIR MIXTURES IN MONOLITH BED

The paper presents results of kinetic studies of non-catalytic combustion of lean methane-air mixtures in monolith bed in a wide range of temperatures being carried out within PhD Thesis [1].

Homogeneous oxidation of methane is obviously free-radical process that may consist of several (to several hundreds) of elementary reactions. It is very important to find a suitable description of kinetic mechanism of homogeneous methane combustion which will be a compromise between simple one- or two- stage and multi- stage models based on large number of reactions to be convenient for complex numerical simulation.

Computer thermal reversed flow reactor model simulations [18] with use of several kinetic models [20-22, 25] revealed large differences in simulation results. Divergence concerned mainly ignition

temperature of the reaction (difference approaching 290°C) what caused significant (of about 360°C) change of simulated maximum reactor temperature. The first kinetic experiments [22] on the monolith packing were carried out using ceramic samples with relatively narrow channel called in the paper as Monolith A. Neither experiments nor kinetic models used in these simulations included *CO* generation in products. As was shown in the further studies [23] *CO* production depends on the temperature and environment in which combustion takes place, especially on the area of the surface in contact with the gas phase.

Own kinetic studies were undertaken to obtain simplified model for combustion in the monolith channels geometries forecasted for further industrial applications (called as Monolith B). The kinetic experiments in [1] were carried out using a setup shown in Fig.1. The paper presents results of these studies on thermal methane combustion over monoliths, moreover comparing them with the earlier results carried out in the free space. The experiments revealed that reaction mechanism depends on temperature in combustion zone. Therefore it is not possible describe process by kinetic equation (1) with the same kinetic parameters in a wide range of temperature. This is confirmed by totally different values of E_j , $k_{0,j}$ obtained in experiments MB65/LT and MB65/HT. The problem with kinetic description in a wide range temperature was solved by combining kinetic parameters, obtained in LT and HT experiments, in one algorithm presented in [24].

The study revealed an influence of size, type of monolith's surface and temperature in combustion zone on the reaction mechanism and its kinetics. This has led to the conclusion that combustion in the monolith is not purely homogeneous, since it combines heterogeneous effects of the free radicals activation at the monolith surface with homogeneous combustion in the empty space of the monolith channels. Either the kinetic equations of the type (1) parameters E_j , $k_{0,j}$ or the light-off (i.e. ignition) temperature significantly vary with the combustion temperature. Therefore a hypothesis that the share of combustion type: heterogeneous with surface effect (on the monolith's wall) and homogeneous (in the free space) depends on the temperature in the combustion zone was formulated.

MARCIN PIĄTEK¹, MARZENA IWANISZYN¹, ANNA GANCARCZYK¹, BOŻENA JANUS¹,
TADEUSZ KLESZCZ¹, JOANNA KRYCA², FRANCISZEK OWCZAREK¹,
JOANNA ŁOJEWSKA², ANDRZEJ KOŁODZIEJ^{1,3}

OPORY PRZEPŁYWU I ZJAWISKA TRANSPORTU DLA PIANY METALOWEJ: WYNIKI BADAŃ EKSPERYMENTALNYCH

1 - Instytut Inżynierii Chemicznej PAN Gliwice, 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

Wyznaczono eksperymentalnie opory przepływu i współczynniki transportu przy przepływie powietrza przez pianę NiCr rozważaną jako nośnik katalizatora w reaktorach strukturalnych. Współczynniki wnikania ciepła wyznaczono ogrzewając pianę przepływającym przez nią prądem elektrycznym. Współczynniki wnikania masy wyznaczono w oparciu o analogię Chiltona-Colburna. Otrzymane wyniki porównano z reaktorem ze złożem ziaren usypanych oraz monolitem.

Flow resistance and transport properties for air flow through metallic NiCr foam were experimentally studied. The foam was considered as a catalyst carrier in structured reactors. Heat transfer coefficients were determined by foam heating by electric current flowing directly through it. Mass transfer coefficients were determined based on the Chilton-Colburn analogy. The results were compared with packed bed and monolithic reactor.

1. WPROWADZENIE

Reaktory ze złożem ziaren usypanych są tradycyjnie stosowane w przemyśle chemicznym i rafineryjnym. Największą zaletą tego rozwiązania jest jego prostota, niski koszt oraz znana intensywność wnikania ciepła i masy do powierzchni ziaren. Ograniczeniem tego klasycznego rozwiązania są duże opory przepływu, warunkowane małą wolną objętością złoża (rzędu 0,3-0,6), oraz często niewielkie współczynniki efektywności ziaren [1]. Poszukiwania odmiennego rozwiązania przyczyniło się do wprowadzenia ceramicznych monolitów jako alternatywy dla złoża ziaren. Dzięki regularnej budowie, monolity charakteryzują się dużo mniejszymi oporami przepływu, mniejsza jest także intensywność zjawisk transportowych.

Pierwotne zastosowanie pian stałych jako filtrów ciekłych metali [2] szybko zostało poszerzone o ich kolejne aplikacje. Ze względu na swoje właściwości, takie jak: znaczna porowatość, duża powierzchnia właściwa i stosunkowo małe opory przepływu, struktury te są brane pod uwagę jako alternatywne wypełnienie reaktorów [2,3].

Celem prezentowanej pracy było eksperymentalne wyznaczenie współczynników wnikania ciepła, współczynników transportu masy (stosując analogię Chiltona-Colburna) oraz oporów przepływu powietrza dla piany chromoniklowej 30 PPI (*pores per inch* – porów na cal). Otrzymane wyniki porównano z tradycyjnymi rozwiązaniami: złożem ziaren o średnicy 2 mm i monolitem 100 cpsi (*channel per square inch* – kanałów na cal kwadratowy).

2. METODYKA POMIARÓW. CHARAKTERYSTYKA PIAN

Praca prezentuje wyniki badań dla piany metalowej NiCr 30 PPI (Recemat BV, Holandia). Badania oporów przepływu i współczynników transportu ciepła przeprowadzono w laboratoryjnym reaktorze o przekroju prostokątnym, 45x30 mm. Przez reaktor przepływało powietrze tłoczone dmuchawą. Uzyskano prędkości w zakresie 0,6-11,1 m·s⁻¹. Stosowano pianę metalową uformowaną w kształcie prostopadłościanu wypełniającą w pełni przekrój poprzeczny reaktora, wymiar w kierunku przepływu powietrza wynosił 10 mm. Piana była ogrzewana płynącym przez nią prądem elektrycznym o natężeniu do 150 A. Temperatury przepływającego powietrza oraz powierzchni piany mierzono przy pomocy kilku termopar typu K. Termopary o średnicy 0,05 mm przyklejono do powierzchni piany za pomocą specjalnego kleju, który zapewniał doskonałą izolację elektryczną i odpowiednie przewodnictwo cieplne. Natężenie przepływu powietrza mierzono rotametrem, opory przepływu powietrza przez pianę mierzono mikromanometrem Recknagla oraz miernikiem elektrycznym. Metodyka prowadzenia pomiarów została szerzej omówiona w pracach [4,5,6].

Charakterystyczne parametry badanej piany zostały opisane w pracy [3]. W tab. 1 zestawiono najważniejsze dane.

Tabela 1. Zmierzone parametry próbki piany NiCr (w nawiasach dane producenta)
Table 1. Measured parameters of NiCr foam sample (producer's data in parentheses)

Średnia średnica porów, d_p	0,64 (0,6)·10 ⁻³ m
Średnia średnica mostków, d_m	0,12 ·10 ⁻³ m
Porowatość, ε	0,879 (0,922)
Powierzchnia właściwa, a	7875 (2800) m ² ·m ⁻³

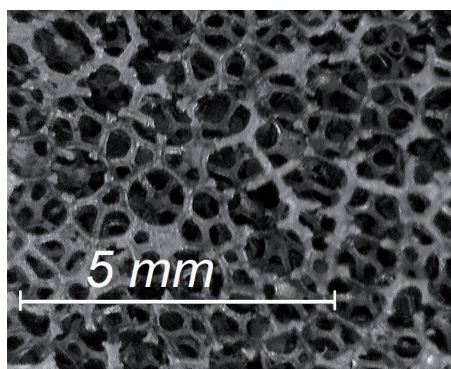
Parametry morfologiczne piany (d_p , d_m , ε , a) otrzymano korzystając z mikrotomografu SkyScan 1172 (Aarselaar, Belgia) o mocy lampy rentgenowskiej 8 W i maksymalnym możliwym napięciu 80 kV [2]. W nawiasach podano dane podawane przez

producenta [8]. Wyniki otrzymane dla piany NiCr zestawiono w tab. 2 z parametrami złoża ziaren o średnicy 2 mm oraz monolitu 100 cpsi.

Tabela 2. Parametry morfologiczne piany NiCr, usypanego złoża ziaren 2 mm oraz monolitu 200 cpsi

Table 2. Morphological parameters of NiCr foam, packed bed of 2 mm grains and monolith 200 cpsi

Wypełnienie	Opis	Porowatość ϵ , -	Powierzchnia właściwa a , $\text{m}^2 \cdot \text{m}^{-3}$	Średnica d_p , mm
Piana NiCr	30 porów na cal	0,879	7875	0,64
Złoże ziaren	rozmiar ziaren 2 mm	0,48	1570	2,0
Monolit	100 kanałów na cal^2	0,72	1339	długość kanału 200 mm



Rys. 1. Obraz piany NiCr z mikroskopu optycznego (Delta Optical, Polska)

Fig. 1. Digital Microscope image of NiCr foam (Delta Optical, Poland)

3. PODSTAWY TEORETYCZNE

Piany charakteryzują się strukturą, którą trudno jest opisać uniwersalnym modelem matematycznym. Jest to jedna z istotnych trudności projektowania reaktorów z wypełnieniem z pian. Dwa najczęściej spotykane warianty obliczania oporów przepływu to model opływu ciała stałego oraz model przepływu przez niezdefiniowany materiał porowaty. W niniejszej pracy, będącej wstępem do badań pian stałych, wykorzystano drugie podejście. Otrzymane wyniki porównane zostały z danymi literaturowymi.

Współczynniki oporu hydraulicznego Fanninga zostały obliczone ze wzoru Darcy-Weisbacha:

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

Współczynniki Fanninga korelowano równaniem o postaci:

$$f = \frac{A}{\text{Re}} + B \quad (2)$$

Liczbę Reynoldsa zdefiniowano z wykorzystaniem rzeczywistej prędkości gazu ($w=w_0/\varepsilon$) i średniej średnicy porów d_p :

$$\text{Re} = \frac{w_0 d_p \rho}{\varepsilon \eta} \quad (3)$$

Współczynniki wnikania ciepła obliczono na podstawie średniej logarytmicznej różnicy temperatur pomiędzy powierzchnią piany i przepływającym strumieniem powietrza. Otrzymane wyniki opisano równaniem:

$$\text{Nu} = C \text{Re}^A \text{Pr}^B \quad (4)$$

W pracy nie zostały przeprowadzane niezależne badania transportu masy. Wykorzystano analogię Chiltona-Colburna, omówioną w pracy Iwaniszyn i wsp. [7]. Analogia dla przepływu laminarnego ($\text{Re} < 2100$) ma postać:

$$j^H = \text{St}^H \text{Pr}^{\frac{2}{3}} = \frac{\text{Nu}}{\text{Re} \text{Pr}^{\frac{1}{3}}} = \frac{f}{2} = j^M = \text{St}^M \text{Sc}^{\frac{2}{3}} = \frac{\text{Sh}}{\text{Re} \text{Sc}^{\frac{1}{3}}} \quad (5)$$

co sprowadza się do relacji:

$$\frac{\text{Sh}}{\text{Nu}} = \frac{\text{Sc}^{1/3}}{\text{Pr}^{1/3}} \quad (6)$$

Błąd średni mierzonych wartości był obliczany z zależności:

$$e_m = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \left| \frac{x_{\text{exp}-i} - x_{\text{obl}-i}}{x_{\text{obl}-i}} \right| = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n e_i \quad (7)$$

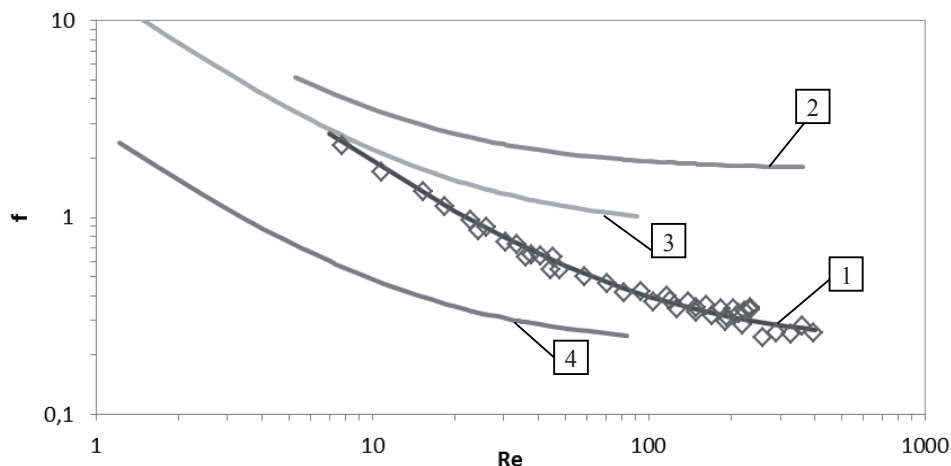
4. WYNIKI POMIARÓW

4.1. OPORY PRZEPŁYWU

Wyniki badań oporów przepływu dla piany obejmujące 42 punkty pomiarowe skorelowano zależnością:

$$f = \frac{16,99}{\text{Re}} + 0,227 \quad (8)$$

Błąd średni wynosi 5,5%, natomiast błąd maksymalny 16%, współczynnik korelacji $R^2=0,97$. Rys. 2 prezentuje otrzymane wyniki pomiarów wraz z opracowaną korelacją, ponadto umieszczone zostały rozwiązania dostępne w literaturze.



Rys. 2. Wyniki pomiarów oporów przepływu dla piany NiCr 30 PPI – zależność współczynników Fanninga od liczby Reynoldsa. Linia 1 – korelacja (8), 2 – Lacroix i wsp. [9], 3 – Giani i wsp. [10], 4 – Liu i wsp. [11]

Fig. 2. Pressure drop experimental results for NiCr 30 PPI foam – Fanning friction factor vs. Reynolds number. Line 1 – eq. (8), 2 – Lacroix et al. [9], 3 – Giani et al. [10], 4 – Liu et al. [11]

Wyniki eksperymentalne nie pokrywają się z żadnym z prezentowanych modeli zaczerpniętych z literatury. Modele zaproponowane przez Giani i wsp. [10] oraz Liu

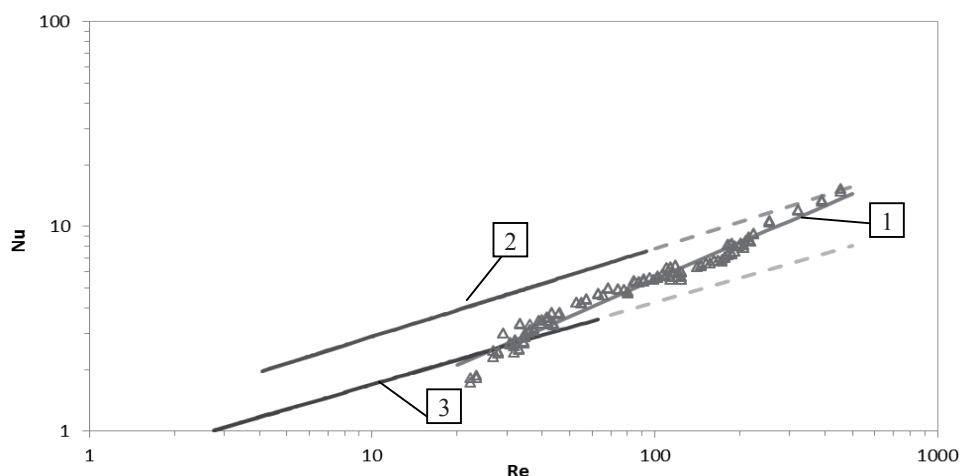
i wsp. [11] reprezentują podejście do przepływu przez pianę jako opływ ciała stałego. Różnice wartości pomiędzy uzyskanymi wynikami eksperymentalnymi a danymi literaturowymi są znaczne. Największe różnice obserwuje się dla modelu Lacroix i wsp. [9]. Charakter zależności jest jednak podobny.

4.2. TRANSPORT CIEPŁA I MASY

Podczas pomiarów wnikania ciepła dla piany NiCr 30 PPI uzyskano 143 punkty pomiarowe, które skorelowano zależnością:

$$Nu = 0,39 Re^{0,599} Pr^{1/3} \quad (9)$$

Błąd średni wynosi 7,1%, natomiast błąd maksymalny 23,9%, współczynnik korelacji $R^2=0,97$. Rys. 3 przedstawia otrzymane wyniki pomiarów wraz z opracowaną korelacją, ponadto umieszczone zostały rozwiązania dostępne w literaturze.



Rys. 3. Wnikanie ciepła dla piany NiCr 30 PPI – zależność liczby Nusselta od liczby Reynoldsa.

Linia 1 – korelacja (9), 2 – Giani i wsp. [10], 3 – Albanakis i wsp. [12]

Fig. 3. Heat transfer for NiCr 30 PPI foam – Nusselt number vs. Reynolds number.

Line 1 – eq. (9), 2 – Giani et al. [10], 3 – Albanakis et al. [12]

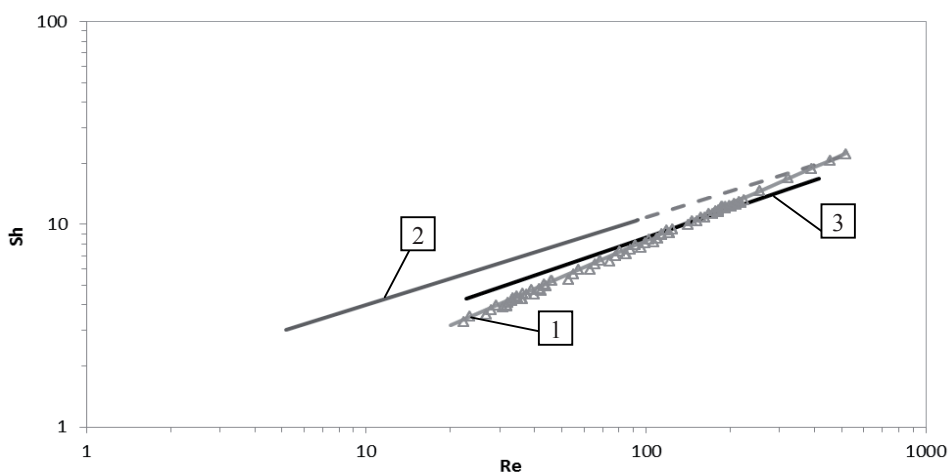
Z wykresu na rys. 3 wynika, że dane eksperymentalne leżą pomiędzy korelacjami zaproponowanymi przez Giani i wsp. [10] oraz Albanakisa i wsp. [12]. Zakres liczb Reynoldsa w pracach [10, 12] istotnie różni się od stosowanego w prezentowanych badaniach. Jest to głównie wynikiem odmiennej definicji liczby Reynoldsa. Autorzy cytowanych tu prac [10, 12] modelowali przepływ przez pianę jako opływ ciała stałego, a w liczbie Reynoldsa stosowali średnią średnicę mostka piany (*strut*), która jest zwykle kilka razy mniejsza, niż stosowana w niniejszej pracy, w definicji liczby Reynoldsa, przeciętna średnica poru (komórki) piany. Było to konsekwencją wstępnego założenia odmiennego modelu, a mianowicie przepływu laminarnego przez kapilarę,

względnie niezdefiniowane ciało porowate. W tej sytuacji wyniki prac [10, 12] musiały zostać ekstrapolowane, aby osiągnąć zakres liczb Reynoldsa stosowany w prezentowanych badaniach. Różnice zakresów liczb Reynoldsa w niniejszej pracy i w cytowanych artykułach [10, 12] nie wynikają zatem z istotnie odmiennych geometrii badanych pian ani ze znacznie się różniących się natężeń przepływu gazu, lecz głównie z zasadniczo różnych definicji liczby Reynoldsa.

Stosując analogię Chiltona-Colburna dla przepływu laminarnego, szerzej opisaną w pracy Iwaniszyn i wsp. [7], otrzymano równanie dla transportu masy:

$$Sh = 0,39 Re^{0,599} Sc^{1/3} \quad (10)$$

Wyniki przedstawiono na rys. 4; naniesiono również dane literaturowe.



Rys. 4. Wnikanie masy dla piany NiCr 30 PPI – zależność liczby Sherwooda od liczby Reynoldsa.

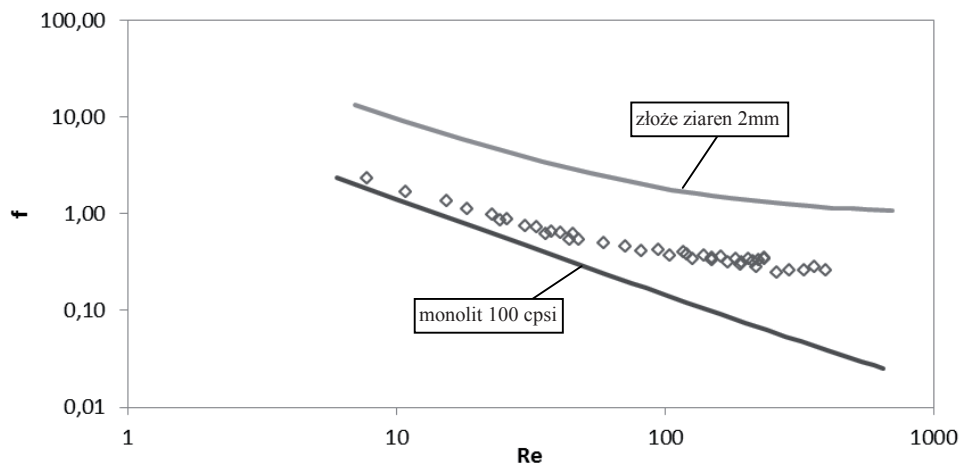
Linia 1 – równanie (10), 2 – Giani i wsp. [10], 3 – Garrido i wsp. [13]

Fig. 4. Mass transfer for NiCr 30 PPI foam – Sherwood number vs. Reynolds number. Line 1 – eq. (10), 2 – Giani et al. [10], 3 – Garrido et al. [13]

5. PORÓWNANIE Z TRADYCYJNYMI WYPEŁNIENIAMI REAKTORÓW KATALITYCZNYCH

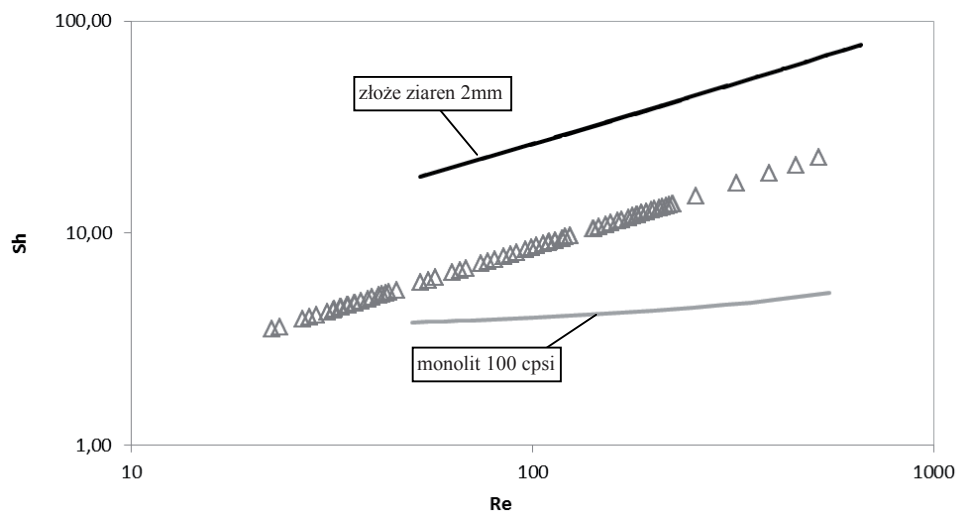
Wyniki uzyskane dla piany NiCr 30 PPI zostały porównane z klasycznymi wypełnieniami reaktorów: monolitem 100 cpsi oraz złożem usypanych ziaren o śr. 2 mm. Opory przepływu ziaren usypanych obliczono z równań Erguna [14], a liczby Sherwooda uzyskano stosując równania podane przez Wakao i Kagui [16], współczynniki oporu hydrodynamicznego Fanninga oraz liczby Sherwooda dla monolitu obliczono ze wzorów Hawthorne'a [15]. Na rys. 5 porównano współczynniki Fanninga dla zba-

danej piany oraz monolitu i złoża usypanych ziaren. Z kolei na rys. 6 porównano liczby Sherwooda.



Rys. 5. Porównanie współczynników hydrodynamicznych Fanninga dla piany NiCr 30 PPI, złoża ziaren o średnicy 2 mm oraz monolitu 100 cpsi

Fig. 5. Comparison of flow resistances for NiCr 30 PPI foam, packed bed of 2 mm grains and monolith 100 cpsi



Rys. 6. Porównanie intensywności transportu masy dla piany NiCr 30 PPI, złoża ziaren 2mm oraz monolitu 100 cpsi

Fig. 6. Comparison of mass transfer intensity for NiCr 30 PPI foam, packed bed of 2 mm grains and monolith 100 cpsi

Z przedstawionego na rys. 5 wykresu wynika, że opory przepływu dla badanej piany są mniejsze niż dla złoża ziaren, ale nieco większe niż dla monolitu, zwłaszcza dla zakresu $Re > 50$. Wykres na rys. 6 wskazuje na mniejszą intensywność transportu masy dla piany w porównaniu ze złożem 2 mm ziaren, natomiast w porównaniu z monolitem intensywność transportu masy jest większa. Pianę NiCr można więc uznać za rozwiązanie pośrednie pomiędzy monolitem a złożem ziaren, biorąc pod uwagę zarówno opory przepływu, jak też intensywność transportu masy.

WNIOSKI

W pracy przedstawiono korelacje opisujące opory przepływu, transport ciepła i masy dla piany metalowej NiCr o gęstości porów 30 PPI. Korelacje odzwierciedlają wyniki eksperymentów z zadowalającą dokładnością. Rozrzut wyników literaturowych jest znaczny, uzyskane rezultaty mieszczą się w ich obszarze.

Interesujące właściwości pian, przede wszystkim duża powierzchnia właściwa, powodują zainteresowanie nimi jako potencjalnymi nośnikami katalizatorów. W szczególności ich charakterystyki transportowe i hydrodynamiczne wydają się korzystne dla szybkich reakcji katalitycznych. Opory przepływu przez piany są relatywnie niewielkie.

OZNACZENIA - SYMBOLS

d_p	– średnia średnica porów, m average pores diameter
d_m	– średnia średnica mostków, m average struts diameter
a	– powierzchnia właściwa, m^{-1} specific surface area
A	– pole przekroju poprzecznego próbki, m^2 cross section of the sample
f	– współczynnik oporu hydrodynamicznego Fanninga, bezwymiarowy Fanning friction factor
Nu	– liczba Nusselta, $Nu = \alpha d_p \lambda^{-1}$ Nusselt number
Pr	– liczba Prandtla, $Pr = c_p \eta \lambda^{-1}$ Prandtl number
Re	– liczba Reynoldsa, $Re = w_0 d_p \rho \eta^{-1}$ Reynolds number
Sc	– liczba Schmidta, $Sc = \eta \rho^{-1} D_A^{-1}$ Schmidt number
Sh	– liczba Sherwooda, $Sh = k_C d_p D_A^{-1}$ Sherwood number
w	– prędkość rzeczywista płynu, $m \cdot s^{-1}$ interstitial fluid velocity

w_0	– prędkość średnia płynu (liczona na przekrój pustego aparatu), $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ superficial fluid velocity
ΔP	– opór przepływu, Pa pressure drop (flow resistance)
α	– współczynnik wnikania ciepła, $\text{W}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$ heat transfer coefficient
ε	– wolna objętość void volume
η	– dynamiczny współczynnik lepkości, Pa·s dynamic viscosity
λ	– współczynnik przewodzenia ciepła, $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ thermal conductivity
ρ	– gęstość, $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ density

NDEKSY DOLNE I GÓRNE – SUBSCRIPTS AND SUPERSSCRIPTS

exp	– wartość eksperymentalna experimental
obl	– wartość z korelacji correlation

PIŚMIENICTWO CYTOWANE - REFERENCES

- [1] EDOUARD D., LACROIX M., HUU C., LUCK F., *Pressure drop modeling on SOLID foam: State-of-the art correlation*. Chem. Eng. J., 2008, 144, 299.
- [2] DIETRICH B., GARRIDO G., HABISREUTHER P., ZARZALIS N., MARTIN H., KIND M., KRAUSHAAR-CZARNETZKI B., *Morphological Characterization of Ceramic Sponges for Applications in Chemical Engineering*. Ind. Eng. Chem. Res., 2009, 48, 10395.
- [3] GANCARCZYK A., LESZCZYŃSKI B., WRÓBEL A., MARESZ K., IWANISZYN M., ŁOJEWSKA J., KOŁODZIEJ A., *Piany stałe jako alternatywa dla złoża usypanego w reaktorach trójfazowych.*, Prace naukowe IICH, 2012, 16, 31.
- [4] KOŁODZIEJ A., ŁOJEWSKA J., ŁOJEWSKI T., IWANISZYN M., *Short-channel structures of triangular cross-section*. Int. J. Heat Mass Trans., 2011, 54, 3291.
- [5] KOŁODZIEJ A., ŁOJEWSKA J., *Mass transfer for woven and knitted wire gauze substrates: Experiments and modelling*. Catal. Today, 2009, 147S (suppl.), S120.
- [6] OCHOŃSKA-KRYCA J., IWANISZYN M., PIĄTEK M., JODŁOWSKI P.J., THOMAS J., KOŁODZIEJ A., ŁOJEWSKA J., *Mass transport and kinetics in structured steel foam reactor with Cu-ZSM-5 catalyst for SCR of NO_x with ammonia*. Catal. Today, 2013, 216, 135.
- [7] IWANISZYN M., JAROSZYŃSKI M., OCHOŃSKA J., ŁOJEWSKA J., KOŁODZIEJ A., *Heat and mass transfer analogy: discussion of the problem*. Prace Naukowe IICH PAN, 2011, 15, 37.
- [8] http://www.recemat.nl/eng/datasheets/datasheet_NC.pdf
- [9] LACROIX M., NGUYEN P., SCHWEICH D., *Pressure drop measurements and modeling on SiC foams*. Chem. Eng. Sci., 2007, 62, 3259.
- [10] GIANI L., GROPPI G., TRONCONI E., *Mass-transfer characterization of metallic foams as supports for structured catalysts*. Ind. Eng. Chem. Res., 2005, 44, 4993.
- [11] LIU J.F., WU W.T., CHIU W.C., HSIEH W.H., *Measurement and correlation of friction characteristic of flow through foam matrixes*. Exp. Thermal Fluid Sci., 2006, 30, 329.

- [12] ALBANAKIS C., MISSIRLIS D., MICHAILIDIS N., YAKINTHOS K., GOULAS A., OMAR H., TSIPAS D., GRANIER B., *Experimental analysis of the pressure drop and heat transfer through metal foams used as volumetric receivers under concentrated solar radiation*. Exp. Thermal Fluid Sci., 2009, 33, 246.
- [13] INCERNA GARRIDO G., KRASHAAR-CZARNETZKI B., *A general correlation for mass transfer in isotropic and anisotropic solid foams*. Chem. Eng. Sci., 2010, 65, 2255.
- [14] ERGUN S., *Fluid flow through packed columns*. Chem. Process Eng., 1952, 48, 89.
- [15] HAWTHORN R.D., *Afterburner catalysis – effects of heat and mass transfer between gas and catalyst surface*, AIChE Symposium Series, 1974, 70, 428.
- [16] WAKAO N., KAGUEI S., *Heat and mass transfer in packed beds*, Gordon and Breach Science Publisher, New York, 1982.

MARCIN PIĄTEK, MARZENA IWANISZYN, BOŻENA JANUS, FRANCISZEK OWCZAREK, TADEUSZ KLESZCZ,
ANDRZEJ KOŁODZIEJ

FLOW RESISTANCE, TRANSPORT PHENOMENA FOR METALLIC FOAM: EXPERIMENTS

Solid metallic foams are relatively new materials in chemical and process engineering. They offer several advantages, like: high specific surface area, large porosity and low flow resistance. Foams have been originally developed as filters for liquid metals purification [2], but nowadays they are applied to many purposes in chemical industry, for example as an interior filling of heat exchangers or air-oil separators. They also display very interesting properties as a structured catalyst carrier.

In this paper, the experimental study is presented on flow resistance, heat and mass transfer of NiCr metallic foam. The average foam density, according to the manufacturer (Recamet BV, Netherlands), is 30 pores per inch (PPI). Foam is characterized by computer microtomography (SkyScan 1172, Aarselaar, Belgium) to derive geometrical factors, like specific surface area, pore and strut dimensions; the data were presented previously by Gancarczyk et al. [3]. In the second section, the experimental description was given. The heat transfer intensity was measured applying electrical heating of metallic foam by the current flowing directly via the foam body. The temperatures of flowing gas stream and of foam surface were measured by several thermocouples; these measuring the surface temperature were pasted up using special epoxide glue securing good heat conduction and excellent electric isolation. Flow resistance was measured using the Recknagel micromanometer. Experimental method was the same as in the works of Kołodziej and Łojewska [4,5], or Ochońska-Kryca et al. [6].

In the third section, Fanning friction factor (eq. 1), Reynolds number (eq. 3) are defined. In this paper, flow mechanism is defined arbitrarily as a flow through undefined porous material. The flow resistance results are presented in terms of Fanning friction factor versus Reynolds number (fig. 2) and compared with literature models given by Lacroix et al. [9], Giani et al. [10] and Liu et al. [11]. The results of heat transfer are presented in terms of Nusselt versus Reynolds numbers (fig. 3) and also compared with other equations from the literature, given by Giani et al. [10] and Albanakis et al. [12]. The heat and mass transfer analogy, discussed thoroughly in [7] was used to transform the heat transfer results to the mass transfer representation (fig. 4) and a comparison was presented with equations given by Giani et al. [10] and Garrido et al. [13].

New equations (eq. 8, 9, 10) describing the hydrodynamic, mass and heat transport for metallic foams are proposed. The results are compared with the literature and also compared with packed bed of 2 mm grains and monolith 100 cpsi. The heat and mass transfer intensity of the studied foam is satisfactorily high, while its flow resistances is low, much lower than that of packed bed of grains, and comparable with monolith for small Reynolds numbers. Metallic foams appear as promising catalyst carrier for many fast catalytic reaction.

KLAUDIA ODROZEK¹⁾, KATARZYNA MARESZ²⁾, AGNIESZKA KORENIUK²⁾, JULITA MROWIEC-BIAŁOŃ^{1,2)}

NANOCZĄSTKI ZŁOTA JAKO AKTYWNE KATALIZATORY UTLENIANIA GLUKOZY

¹⁾Politechnika Śląska, Wydział Chemiczny, Katedra Inżynierii Chemicznej i Projektowania Procesowego,
ul. Ks. M. Strzody 7, 44-100 Gliwice

²⁾Instytut Inżynierii Chemicznej PAN, Gliwice, ul. Bałtycka 5, 44-100 Gliwice

W pracy przedstawiono właściwości katalizatorów do selektywnego utleniania glukozy za pomocą nadtlenu wodoru do kwasu glukonowego. Katalizatory otrzymano poprzez osadzenie nanocząstek złota na modyfikowanych tlenkiem tytanu mezostrukturalnych materiałach SBA-15. Zbadano wpływ ilości wprowadzonego tlenu tytanu i sposobu osadzania nanocząstek na aktywność katalityczną oraz właściwości strukturalne otrzymanych materiałów.

Our research work was focused on selective, catalytic oxidation of glucose to gluconic acid with hydrogen peroxide as oxidant. Proposed catalysts consist of gold nanoparticles supported on alumina and titania functionalized mesoporous SBA-15 material. The catalytic activity and structural properties of obtained materials were investigated.

1. WPROWADZENIE

Odkrycie przez Harutę [1] katalitycznych właściwości nanocząstek złota spowodowało, że jest ono od kilkunastu lat obiektem badań wielu naukowców. Prowadzone są szeroko zakrojone badania dotyczące ich właściwości, metody przygotowania oraz potencjalnego zastosowania [2–6]. Na szczególną uwagę zasługuje złoto naniesione w postaci nanocząstek na tlenki metali, gdyż wykazuje wtedy wysoką aktywność katalityczną w reakcjach utleniania w stosunkowo niskich temperaturach oraz przy użyciu niewielkiej ilości katalizatora [7–9]. Co więcej, katalizatory po reakcji mogą być z łatwością wydzielone z mieszaniny poreakcyjnej i ponownie użyte w kolejnym procesie, co z punktu widzenia ekologicznego oraz ekonomicznego jest bardzo ważne [10–12]. Dlatego też podejmuje się coraz więcej prób katalizowania nanocząstkami złota komercyjnie ważnych reakcji chemicznych. Przykładem takiej reakcji jest utlenianie glukozy do kwasu glukonowego za pomocą

H₂O₂ lub tlenu. Kwas glukonowy oraz jego sole są obecnie bardzo ważnymi produktami przemysłowymi, wykorzystywanymi między innymi w przemyśle spożywczym, drogerijnym, tekstylnym, metalurgicznym i farmaceutycznym [13]. Światowa produkcja kwasu glukonowego oparta jest głównie na procesach biotechnologicznych. Wadą tej metody jest trudność utrzymania wysokiej selektywności reakcji oraz produkcja dużej ilości odpadów, w związku z czym poszukuje się nowych metod otrzymywania kwasu glukonowego [14, 15].

Głównym celem pracy było otrzymanie efektywnych, katalizatorów na bazie krzemionkowych, mezostrukturalnych materiałów typu SBA-15, modyfikowanych tlenkiem tytanu, a następnie aktywowanych nanocząstkami złota metodą osadzeniowo-strącaniową z użyciem mocznika oraz koloidalno-osadzeniową (CD) z wykorzystaniem borowodorku sodu jako czynnika redukującego. Jako nośnik wybrano materiał typu SBA-15, ze względu na specyficzne właściwości, tj. dużą powierzchnię właściwą oraz wąski rozkład wielkości jednorodnych, heksagonalnie uporządkowanych porów. Ponadto charakteryzuje się on dobrą stabilnością hydrotermalną oraz grubymi ścianami szkieletu krzemowego [16].

Zbadane zostały właściwości fizykochemiczne otrzymanych materiałów metodami: adsorpcji azotu, SAXS, XRD oraz TEM. Właściwości katalityczne otrzymanych materiałów były weryfikowane w reakcji utleniania glukozy za pomocą nadtlenu wodoru.

2. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Synteza katalizatorów składała się z trzech zasadniczych etapów. Pierwszym z nich była synteza krzemionkowego nośnika typu SBA-15 zgodnie z procedurą zaproponowaną przez Zhao [16].

Następnie posyntezyowano funkcjonalizowano otrzymane nośniki tlenkiem tytanu, zgodnie z następującą procedurą: 1g nośnika, uprzednio poddanego adsorpcji pary wodnej (2 h) i wygrzanego w 200 °C (2 h), dodano do 35 cm³ roztworu di-izo-propoksy-bis-acetyloacetonian tytanu (IV) w etanolu i mieszano w 40 °C (24 h). Następnie po odparowaniu rozpuszczalnika materiał poddawano kalcynacji w temperaturze 500 °C (8 h), stosując szybkość grzania 1,3 °C min⁻¹. Wprowadzona ilość tytanu wynosiła 1, 2, 5 %.

Nanocząstki złota osadzano na modyfikowanych nośnikach metodą mocznikową lub koloidalno-osadzeniową (CD) [17, 18]. W pierwszej metodzie 1 g nośnika dodawano do 50 cm³ roztworu mocznika (0,21 M l⁻¹) i mieszano w 80 °C (1 h), po czym wkraplano 2,1 cm³ roztworu HAuCl₄ (10 g l⁻¹) i kontynuowano mieszanie przez 20 h w tej samej temperaturze, chroniąc mieszaninę przed dostępem światła. Następnie materiał odfiltrowywano, przemywano kilkakrotnie wodą destylowaną, suszono w 80 °C, a następnie wygrzewano w 200 °C (2 h). W metodzie CD otrzymywano najpierw koloidalny roztwór złota w wodzie w reakcji redukcji HAuCl₄ (0,2 g l⁻¹) za pomocą świeżo przygotowanego 0,1 M roztworu NaBH₄, w obecności

alkoholu poliwinylowego, jako stabilizatora powstających nanocząstek. Do otrzymanego koloidalnego roztworu, zawierającego 0,01 g Au, wprowadzano 1 g nośnika i mieszano przez 1,5 h. Następnie zawiesinę filtrowano, osad przemywano kilkakrotnie wodą destylowaną i suszono w 80 °C. W obu metodach ilość wprowadzonego złota wynosiła 1 %, a jako jego prekursor stosowano kwas chlorozłotowy ($\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$).

Właściwości materiałów charakteryzowano za pomocą następujących technik badawczych: adsorpcji azotu (Micromeritics ASAP 2020), małokątowego (SAXS) i wysokokątowego (XRD) rozpraszania promieni rentgenowskich (Bruker D8 Advance spectrometer), transmisyjnej mikroskopii elektronowej, TEM (JOEL 3010).

Właściwości katalityczne materiałów badano w reakcji utleniania glukozy do kwasu glukonowego za pomocą nadtlenu wodoru. Proces prowadzono w reaktorze okresowym, stosując 120 cm³ 1 M roztworu glukozy oraz stosunek molowy H_2O_2 do glukozy 1:1. Roztwór H_2O_2 (30 %) dodawano w jednej dawce. Stężenie katalizatora wynosiło 3,2 g·l⁻¹, a powstający kwas glukonowy neutralizowano za pomocą 2 M roztworu KOH, utrzymując pH w zakresie 7,5 – 8,5. Reakcję prowadzono w 60 °C, stosując mieszanie z szybkością 400 obrotów na minutę. Stopień konwersji glukozy obliczano na podstawie ilości roztworu wodorotlenku potasu zużytego do neutralizacji powstałego kwasu. Skład mieszaniny reakcyjnej analizowano za pomocą HPLC.

3. OMÓWIENIE WYNIKÓW

3.1. WŁAŚCIWOŚCI STRUKTURALNE

Na podstawie danych adsorpcyjnych otrzymanych z niskotemperaturowej adsorpcji azotu wyznaczano parametry tekstury oraz rozkłady objętości porów otrzymanych materiałów. Porównano właściwości trzech katalizatorów z różną zawartością tlenku tytanu: 1 % (Au1TiS), 2 % (Au2TiS) oraz 5 % (Au5TiS), w których nanocząstki złota zostały wprowadzone metodą mocznikową. Wyznaczono powierzchnię właściwą S_{BET} , objętość porów V_p oraz średnią średnicę porów D_{BJH} . Wyniki zestawiono w Tabeli 1, izotermę adsorpcji i desorpcji oraz rozkład wielkości porów dla reprezentatywnej próbki przedstawiono na rys. 1 i 2.

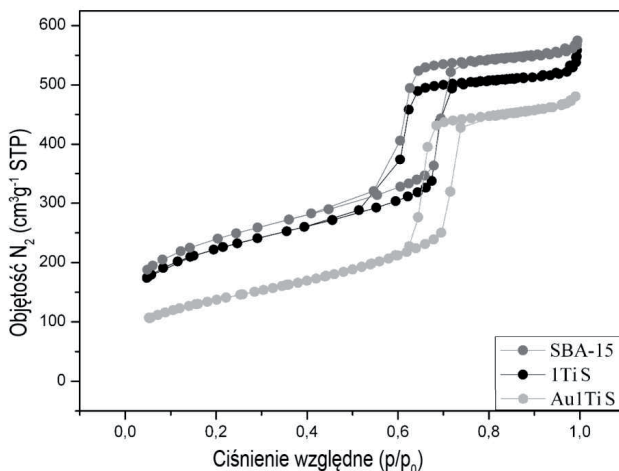
Tabela 1. Właściwości strukturalne
Table 1. Structural properties

Nazwa	S_{BET} [m ² /g]	V_{P} [cm ³ /g]	D_{BIH} [nm]
SBA-15	848	0,87	5,5
1TiS	793	0,82	5,3
Au1TiS	463	0,73	7,0
SBA-15	915	0,98	6,2
2TiS	825	0,86	5,5
Au2TiS	425	0,76	7,7
SBA-15	869	0,89	6,9
5TiS	740	0,78	5,5
Au5TiS	357	0,66	7,3

Krzemionkowe materiały SBA-15 charakteryzowały się dużą powierzchnią właściwą 848 – 915 m²·g⁻¹, objętością porów w zakresie 0,87 – 0,98 cm³·g⁻¹ oraz wąskim rozkładem wielkości porów w zakresie średnic 5,5 – 6,9 nm.

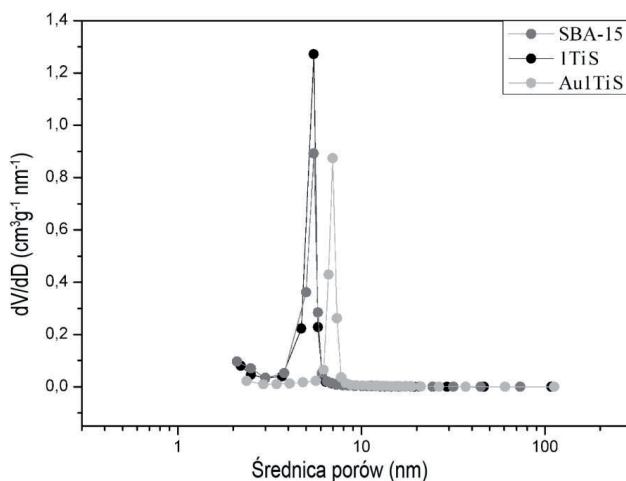
Modyfikacja nośnika tlenkiem tytanu spowodowała nieznaczne zmniejszenie powierzchni właściwej, objętości oraz wielkości porów o około 6 – 15 % w zależności od ilości wprowadzonego tlenku. Natomiast osadzenie nanocząstek złota spowodowało znaczne zmniejszenie powierzchni właściwej, nawet o 50 %. Zmniejszyła się również objętości porów, przy jednoczesnym zwiększeniu ich średnic (Tabela 1).

Na podstawie izoterm adsorpcji i desorpcji (rys. 1) stwierdzono, iż otrzymano materiały mezoporowate o uporządkowanej strukturze. Potwierdza to charakterystyczny przebieg izoterm, które zgodnie z klasyfikacją IUPAC są typu IV ze stromą pętlą histerezy (H1) dla wysokich ciśnień względnych. Po modyfikacji SBA-15 tlenkiem tytanu kształt izoterm nie zmienił się, co wskazuje, że struktura SBA-15 została zachowana. Wykres przedstawiony na rys. 2 potwierdza, że otrzymano materiał posiadający wąski rozkład jednorodnych porów.



Rys. 1. Izotermy adsorpcji/desorpcji N_2 dla SBA-15 oraz po jego modyfikacji tlenkiem tytanu i aktywacji nanocząstkami złota

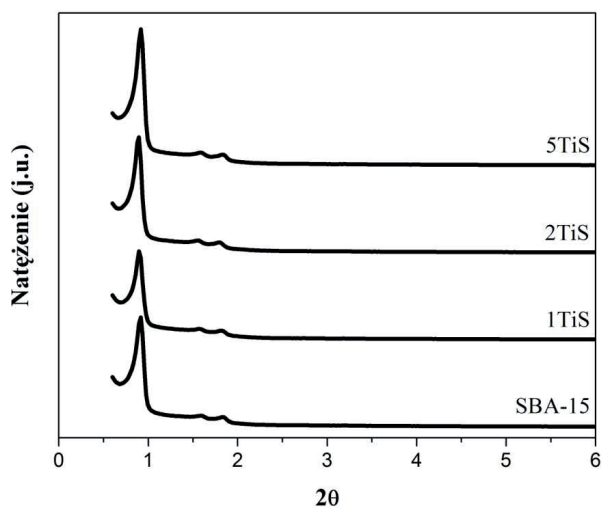
Fig. 1. Nitrogen adsorption/desorption isotherms for pristine and modified SBA-15 with titania and gold nanoparticles



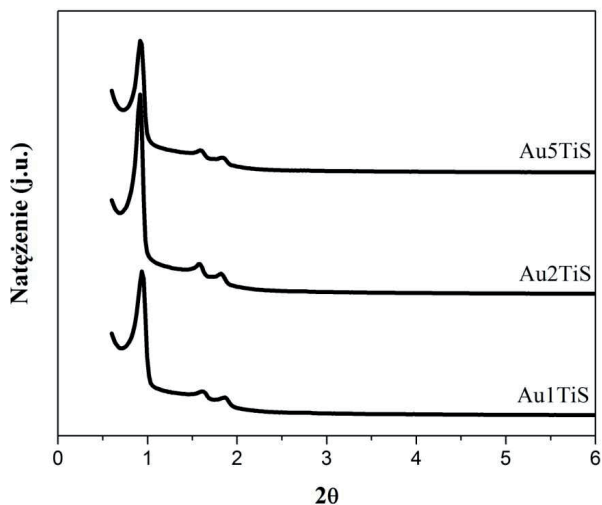
Rys. 2. Rozkład wielkości porów w czystym, zmodyfikowanym tlenkiem tytanu oraz nanocząstkami złota SBA-15

Fig. 2. Pore size distribution in pristine and modified SBA-15 with titania and gold nanoparticles

Zachowanie heksagonalnego uporządkowania porów potwierdzają badania materiałów metodą XRD w zakresie małych kątów 2θ . Modyfikacja i aktywacja nośników nie powodowała zmian strukturalnych (rys. 3, 4). Również ilość wprowadzanego tlenku tytanu nie miała wpływu na charakterystyczne uporządkowanie (rys. 3).



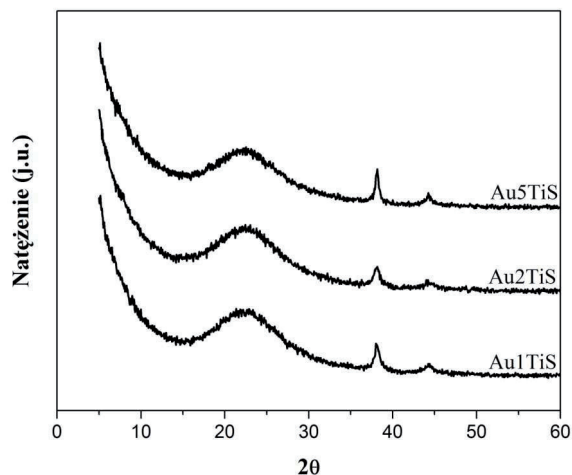
Rys. 3. Widma SAXS SBA-15 oraz po jego modyfikacji tlenkiem tytanu
Fig. 3. SAXS spectra of pure and titania modified SBA-15



Rys. 4. Widma SAXS materiałów aktywowanych nanocząstkami złota
Fig. 4. SAXS spectra of materials activated with gold nanoparticles

Badania materiałów metodą XRD w zakresie kątów 2θ od 5° do 60° potwierdziły obecność amorficznej krzemionki w szkielecie – świadczy o tym szeroki refleks w zakresie kątów 2θ od 15° do 30° (rys. 5). Z kolei, dobrze widoczne refleksy dla

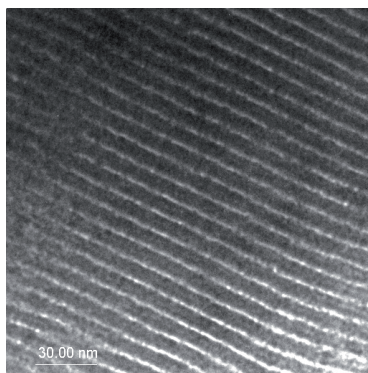
$2\theta = 38^\circ$ i 44° , charakterystyczne dla płaszczyzn krystalograficznych 111 i 200 złota o strukturze regularnej, świadczą o wprowadzeniu do nośnika polikrystalicznych nanocząstek złota o wielkości od kilku do ok. 30 nm.



Rys. 5. Widma XRD materiałów aktywowanych nanocząstkami złota

Fig. 5. XRD spectra of materials activated with gold nanoparticles

Heksagonalne uporządkowanie porów potwierdzono również metodą transmisyjnej mikroskopii elektronowej, a obraz materiału SBA-15 przedstawiono na rys. 6.



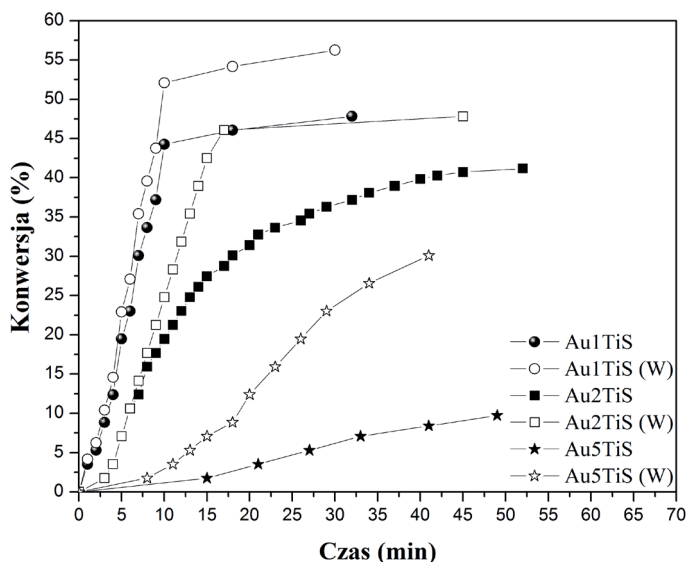
Rys. 6. Obraz TEM SBA-15; powierzchnia równoległa do porów

Fig. 6. TEM image of SBA-15; longitudinal section (view along the pore direction)

3.2. BADANIA KATALITYCZNE

Właściwości katalityczne materiałów badano w reakcji utleniania glukozy do kwasu glukonowego za pomocą nadtlenku wodoru. Właściwości te oceniano na podstawie zmiany stopnia konwersji glukozy w czasie, który był obliczany z ilości roztworu wodorotlenku potasu zużytego do neutralizacji powstałego kwasu.

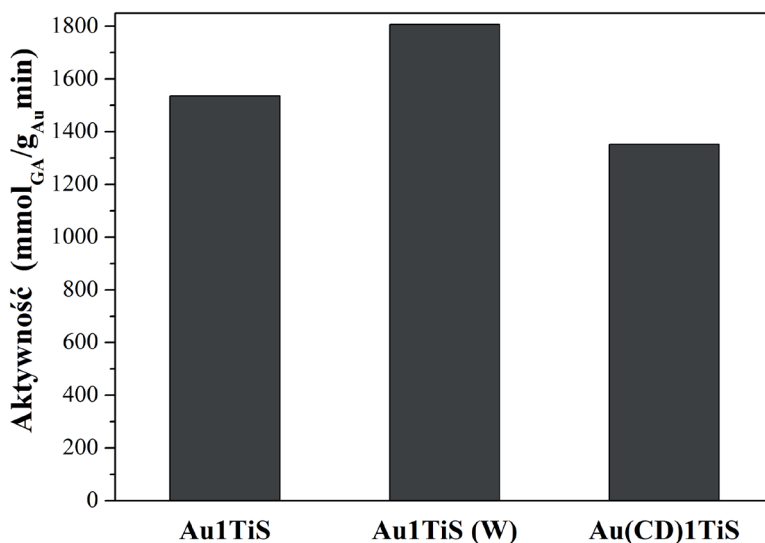
Na rys. 7 przedstawiono zależność konwersji od czasu dla procesu utleniania glukozy za pomocą H_2O_2 (stosunek molowy reagentów 1 : 1) w obecności trzech katalizatorów z różną zawartością tlenku tytanu: 1 % ($Au1TiS$), 2 % ($Au2TiS$) oraz 5 % ($Au5TiS$) oraz po ich bezpośredniej obróbce termicznej przed wprowadzeniem do reaktora (2 h, 200 °C). Wszystkie otrzymane materiały były aktywne w procesie utleniania, a ich aktywność katalityczna silnie zależała od ilości tlenku tytanu.



Rys. 7. Wpływ ilości tlenku tytanu oraz obróbki termicznej (W) na zmiany konwersji glukozy w czasie
Fig. 7. Glucose conversion vs. time for catalysts with different titania content and after thermal treatment (W)

Największą konwersję uzyskano w obecności katalizatora zawierającego 1 % tlenku tytanu. Zwiększenie jego ilość do 5% spowodowało drastyczne obniżenie konwersji o około 80%. Natomiast wygrzanie katalizatorów bezpośrednio przed wprowadzeniem do reaktora spowodowało zwiększenie ich aktywności, około 17 % dla najlepszego katalizatora ($Au1TiS$). Taka zmiana właściwości katalitycznych badanych materiałów spowodowana jest prawdopodobnie zwiększeniem hydrofobowości powierzchni katalizatorów.

Otrzymano również katalizator, w którym nanocząstki złota były osadzone na nośniku metodą koloidalno-osadzeniową ($\text{Au}(\text{KO})1\text{TiS}$), w celu porównania wpływu metody osadzania na właściwości katalityczne (rys. 8). Uzyskana aktywność była mniejsza (ok. 12 %) niż w przypadku katalizatorów otrzymanych metodą mocznikową. Zaletą otrzymanych katalizatorów była wysoka selektywność tworzenia kwasu glukonowego, sięgająca 96 %.



Rys. 8. Porównanie katalizatorów
Fig. 8. Comparison of the catalysts

4. WNIOSKI

- Metoda mocznikowa osadzania nanocząstek złota na modyfikowanych tlenkiem tytanu SBA-15 umożliwia otrzymanie aktywniejszych materiałów niż w metodzie koloidalno-osadzeniowej (CD).
- Otrzymano aktywne katalizatory w procesie utleniania glukozy za pomocą nadtlenku wodoru.
- Największą aktywnością charakteryzował się katalizator, w którym nanocząstki złota otrzymano metodą mocznikową na nośniku, modyfikowanym tlenku tytanu w ilości 1 % i wygrzanym bezpośrednio przed procesem utleniania.
- Uzyskano wysoką selektywność tworzenia kwasu glukonowego, dochodzącą do 96 %.

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE – REFERENCES

- [1] HARUTA M., YANADA N., KOBAYASHI T., IJIMA S., *Gold catalysts prepared by coprecipitation for low-temperature oxidation of hydrogen and carbon monoxide*. J. Catal. 1989, 115, 301.
- [2] BOND G., THOMSON D., *Formulation of mechanism for gold-catalyzed reaction*. Gold Bull. 2009, 42, 247.
- [3] MA Z., DAI S., *Development of novel supported gold catalysts: a materials perspective*. Nano Res. 2011, 4, 3.
- [4] GONG J., *Structure and surface chemistry of gold-based model catalysts*. Chem. Rev. 2012, 112, 2987.
- [5] HARUTA M., *Gold as a novel catalyst in the 21st century: preparation, working mechanism and applications*. Gold Bull. 2004, 37, 27.
- [6] SCHMID G., CORAIN B., *Nanoparticulated gold: syntheses, structures, electronics, and reactivities*. J. Inorg. Chem. 2003, 17, 3081.
- [7] CORMA A., GARCIA H., *Supported gold nanoparticles as catalysts for organic reactions*. Chem. Soc. Rev. 2008, 37, 2096.
- [8] MCPHERSON J.S., THOMSON D.T., *Selectivity of gold catalysts for applications of commercial interest*. Top Catal. 2009, 52, 743.
- [9] ZHANG Y., CUI X., SHI F., DENG Y., *Nano-gold catalysis in fine chemical synthesis*. Chem. Rev. 2012, 112, 2467.
- [10] ALCAIDE B., ALMENDROS P., ALONSO J.M., *Gold-catalyzed cyclizations of alkynol-based compounds: synthesis of natural products and derivatives*. Molecules. 2011, 16, 7815.
- [11] CORTI C., HOLLIDAY R., THOMPSON D., *Commercial aspects of gold catalysis*. Appl. Catal. A-Gen. 2005, 291, 253.
- [12] HARUTA M., DATO M., *Advances in catalysis of Au nanoparticles*. Appl. Catal. A-Gen. 2001, 222, 201, 427.
- [13] RAMACHANDRAN S., FONTANILLE P., PANDEY A., LARROCHE C., *Gluconic acid: properties, applications and microbial production*. Food. Tech. Biotechnol. 2006, 44, 185.
- [14] DOWDELLS C., JONES R.L., MATTEY M., BENČINA M., LEGIŠA M., MOUSDALE D.M., *Gluconic acid production by Aspergillus terreus*. Lett. Appl. Microbiol. 2010, 51, 252.
- [15] BUCHHOLZ K., SEIBEL, *Industrial carbohydrate biotransformation*. Carbohydr. Res. 2008, 343, 1966.
- [16] ZHAO D., FENG J., HUO Q., MELOSH N., FREDRICKSON G.H., CHMELKA B.F., STUCKY G.D., *Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores*. Science, 1998, 279, 548.
- [17] BAATZ C., PRÜBE U., *Preparation of gold catalysts for glucose oxidation*. Catal. Today, 2007, 122, 325.
- [18] BIELLA S., PRATI L., ROSSI M., *Selective Oxidation of D-Glucose on Gold Catalyst*. J. Catal. 2002, 206, 242.

KLAUDIA ODROZEK, KATARZYNA MARESZ, AGNIESZKA KORENIUK, JULITA MROWIEC-BIAŁOŃ

GOLD NANOPARTICLES AS ACTIVE CATALYST OF GLUCOSE OXIDATION

Gold catalysts are under investigation by many scientists nowadays, because of their unique properties. Especially when they are deposited as nanoparticles on the selected group of metal oxide, it exhibit extraordinary high catalytic performances. Moreover gold can catalyze reaction under mild conditions and they are active in extremely small amounts. That is why more and more industrially important

reaction are tested and investigated toward application of gold nanoparticles as their catalyst. One of them is oxidation of glucose to gluconic acids and its derivatives which are nowadays considered as very important industrial products. There are widely used nearly in all branches from the medicine, pharmacy, food industry to metallurgy. Despite of some disadvantages such as lack of ability to control formation of by-products and problem with production of large amount of waste, the biotechnological process is much often used then the catalytic ones. That is why our research group are working on preparation and utilization gold catalyst for this commercially very important reaction.

Our catalysts consist of gold nanoparticles supported on SBA-15 materials, which are characterized by large specific surface area, narrow pore size distribution, large pores size and thick silica walls and high thermal stability. Furthermore they contain micropores which interconnect hexagonally ordered mesopores, what additionally facilitate diffusion inside the whole porous structure and may offer benefits as catalysts support.

Catalysts were obtained by functionalization of SBA-15 materials with titania oxide using post-synthesis method and subsequent activation with gold nanoparticles by two methods: deposition-precipitation and colloidal-deposition.

The materials prepared had hexagonal arrangement of pores with diameter ca. 7 nm and large specific surface area in the range of 460 to 350 m² g⁻¹ with titania content 1 wt % to 5 wt %, respectively.

Catalytic properties of materials were investigated in the reaction of glucose oxidation with hydrogen peroxide as an oxidant. The activity of materials strongly depended on the titania content and preparation method. The highest activity was obtained for catalyst with 1 wt % of titania and activated with gold nanoparticles using deposition-precipitation method. Direct thermal treatment of catalyst before oxidation process resulted in significant increase of glucose conversion. Selectivity toward gluconic acid formation was ca. 96 %.

ANNA GANCARCZYK, MARCIN PIĄTEK, MIECZYSLAW JAROSZYŃSKI

ZAWIESZENIE CIECZOWE DLA DWUFAZOWEGO PRZEPŁYWU PRZESZŁO ZŁOŻE PIAN STAŁYCH

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

Wyznaczono eksperymentalnie wartości zawieszenia cieczowego dla reaktora trójfazowego wypełnionego złożem pian stałych. Stwierdzono, że powszechnie stosowany czas ociekania złoża, w ociekowej metodzie wyznaczania zawieszenia cieczowego, dla wypełnienia w postaci pian stałych jest zbyt krótki. Opracowano równanie korelujące zmierzone wartości zawieszenia cieczowego w zależności od parametrów operacyjnych reaktora.

The liquid holdup was determined experimentally for a trickle bed reactor with the solid foam filling. It was found that the commonly applied drainage time is too short to determine the liquid holdup properly. The liquid holdup was correlated against reactor operational parameters.

1. WPROWADZENIE

Piany stałe, metalowe lub ceramiczne, są znane już od wielu lat. Ze względu na ich atrakcyjne właściwości termiczne, mechaniczne, elektryczne i akustyczne struktury te znalazły szerokie zastosowanie w różnych gałęziach przemysłu. W ostatnich latach zwrócono uwagę na możliwości wykorzystania pian stałych jako wymienników ciepła, mieszaczy statycznych, katalizatorów lub strukturalnych nośników katalizatorów [1–6]. Struktury te bowiem reprezentują grupę materiałów charakteryzujących się dużą powierzchnią właściwą przy równoczesnym małym oporze przepływu płynów przez złożo. Właściwości te wynikają głównie z ich otwartej struktury komórkowej i stosunkowo dużej porowatości (wolnej objętości), wynoszącej nawet do 97%. Piany stałe, jak dotąd, nie zostały jeszcze zastosowane w przemyśle jako wypełnienie reaktorów wielofazowych. Znaczna część pozycji literaturowych, prezentujących wyniki otrzymane dla tego typu aparatów, odnosi się jedynie do jednofazowego przepływu gazu przez złożo pian stałych [np. 3–12]. Natomiast liczba prac dotyczących hydrodynamiki reaktora wielofazowego, w którym gaz i ciecz płyną w dół kolumny

po powierzchni ciała stałego, a zatem aparatu powszechnie stosowanego w przemyśle chemicznym czy petrochemicznym, jest niewielka [13-15]. Ewentualne zastosowanie reaktorów trójfazowych wypełnionych pianami stałymi wymaga badań, na podstawie których wyznaczone zostaną podstawowe parametry hydrodynamiczne aparatu, co jest niezbędne przy opracowywaniu modelu matematycznego reaktora. Kluczowym parametrem, którego znajomość jest konieczna przy projektowaniu i przenoszeniu skali aparatu jest, obok spadku ciśnienia gazu w złożu, zawieszenie cieczowe. Ilość cieczy zawieszonej na wypełnieniu jest identyfikowana z grubością filmu pokrywającego wypełnienie. Wzrost jego grubości nie tylko zmniejsza swobodną objętość złoża, przez którą płynie faza gazowa (a więc zwiększa opory przepływu tej fazy), ale również zmienia warunki transportu gazowego reagenta do aktywnej powierzchni kontaktu. Zawieszenie cieczowe jest również ważnym parametrem bezpieczeństwa procesowego, szczególnie wówczas, gdy w układzie zachodzi reakcja silnie egzotermiczna. Opływający wypełnienie film cieczy odprowadza ciepło reakcji, a równocześnie zapobiega niebezpieczeństwu tworzenia się tzw. „gorących miejsc” na niezmoczonej powierzchni kontaktu, wynikiem czego może być zniszczenie aktywnego katalitycznie złoża. Ilość cieczy zawieszonej na wypełnieniu wpływa również na selektywność procesu, nie jest bowiem obojętne, czy reakcja zachodzi na częściowo zmoczonej (lub zwilżonej), czy też całkowicie zmoczonej powierzchni ziarna, przy czym pod pojęciem powierzchni zmoczonej rozumiana jest powierzchnia po której ciecz spływa w postaci cienkiego filmu, natomiast na powierzchni zwilżonej ciecz utrzymywana jest w wyniku oddziaływań międzycząsteczkowych.

Całkowite zawieszenie cieczowe (ϵ_{Li}), określane jako stosunek objętości cieczy zatrzymanej w złożu w czasie pracy reaktora do objętości zajmowanej przez wypełnienie, jest, w przypadku złoża porowatego, sumą dwóch składowych: zawieszenia cieczowego wewnętrznego i zewnętrznego. Wewnętrzne zawieszenie cieczowe (ϵ_{Lwew}) jest stosunkiem objętości cieczy zatrzymanej za pomocą sił kapilarnych w porach katalizatora do jego objętości. Zewnętrzne zawieszenie cieczowe (ϵ_{Lzew}) jest natomiast stosunkiem objętości cieczy zatrzymanej na powierzchni katalizatora do objętości zajmowanej przez wypełnienie. Dla wypełnienia nieporowatego, jakim są np. piany metalowe, mówić można tylko o zewnętrznym zawieszeniu cieczowym, które jest sumą zawieszenia dynamicznego (ϵ_{Ld}) oraz statycznego (ϵ_{Lst}). Dynamiczne zawieszenie cieczowe jest to objętość cieczy, która płynie swobodnie po powierzchni wypełnienia w czasie pracy reaktora, i zwykle definiowane jest jako stosunek objętości cieczy, która spłynie z powierzchni złoża po równoczesnym odcięciu dopływu i odpływu mediów, do objętości pustego aparatu. Jego wielkość zależy zarówno od parametrów ruchowych reaktora (ciśnienia, natężenia przepływu faz), jak i właściwości fizycznych płynących płynów (gęstości, lepkości, napięcia powierzchniowego). Stosunek objętości cieczy, która po ocieknięciu pozostanie w złożu do objętości zajmowanej przez złożo daje wielkość statycznego zawieszenia cieczowego.

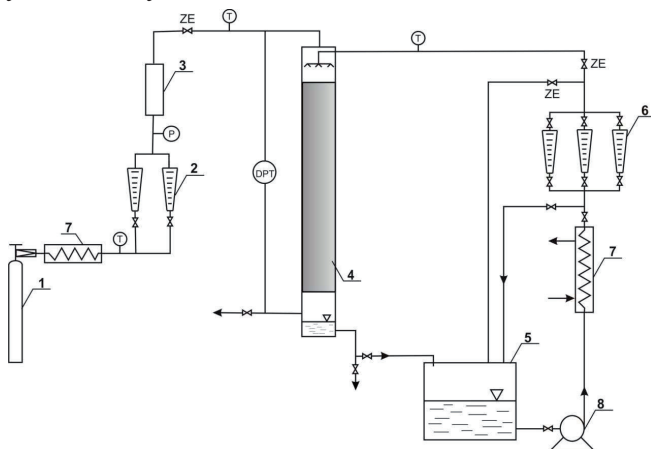
Do pomiaru zawieszenia cieczowego w kolumnach wypełnionych stosowane są różne techniki eksperymentalne, które szczegółowo omówione zostały w pracy [16].

Jedną z nich jest metoda ociekowa, polegająca na pomiarze objętości cieczy spływającej ze złoża po zatrzymaniu zasilania reaktora obiema fazami. W wyniku pomiaru otrzymuje się składową dynamiczną zawieszenia cieczowego. Dla układu, w którym fazą ciekłą jest woda, czas ociekania wynosi zwykle 15 – 30 minut [2, 17–20]. Jednak dla wypełnień strukturalnych typu KATAPAK-S i MULTIPAK, jak przedstawiono w pracy [21], dynamiczne zawieszenie cieczowe otrzymane po upływie 30 min było znacznie mniejsze w porównaniu do otrzymanego przy wydłużonym (nawet do 72 h dla wypełnienia MULTIPAK) czasie pomiaru.

Celem niniejszej pracy było wyznaczenie zawieszenia cieczowego dla reaktora trójfazowego, w którym gaz i ciecz płyną współprądowo w dół kolumny przez złożę pian stałych. Konieczne było zatem sprawdzenie, czy powszechnie stosowany czas ociekania jest wystarczający w przypadku, gdy wypełnieniem jest złożo pian stałych.

2. INSTALACJA DOŚWIADCZALNA

Badania przeprowadzono w instalacji (rys. 1), której głównym elementem była kolumna o średnicy 57 mm i wysokości 1,3 m.



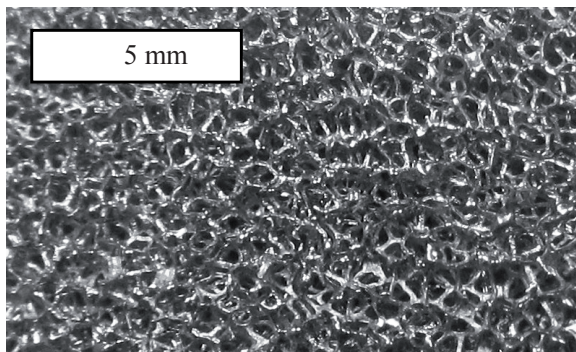
Rys. 1. Schemat instalacji doświadczalnej: 1 – butla z gazem, 2 – rotametry gazowe, 3 – zbiornik wyrównawczy, 4 – kolumna z wypełnieniem, 5 – zbiornik cieczy, 6 – rotametry cieczowe, 7 – wymienniki ciepła, 8 – pompy, ZE – zawory elektromagnetyczne

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

Jako wypełnienie stosowana była piana stała NiCr firmy Recemat o gęstości porów wynoszącej 30 PPI (pores per inch), której zdjęcie przedstawiono na rys. 2. Struktura ta, w postaci krążków o średnicy ok 54 mm i wysokości ok. 10 mm, ułożona została w stos o wysokości 0,9 m. W celu uniknięcia efektu ściankowego oraz ewentualnego przepływu znacznej części cieczy i/lub gazu poza wypełnieniem, wzdłuż ściany aparatu

tu (ang. bypassing), elementy wypełnienia owinięte zostały przezroczystą termokurczliwą folią poliolefinową, która pod wpływem temperatury dokładnie dopasowywała się do ułożonych pian.

Faza gazowa (azot) oraz ciepla, podawane były w sposób ciągły poprzez zraszacz na szczyt kolumny w warunkach otoczenia. Jako fazę ciekłą stosowano wodę ($\rho_L = 999,8 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$, $\eta_L = 1,04\cdot 10^{-3} \text{ Pa}\cdot\text{s}$) oraz 30% roztwór gliceryny ($\rho_L = 1072,2 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$, $\eta_L = 2,5\cdot 10^{-3} \text{ Pa}\cdot\text{s}$). Pomiary zawieszenia cieczowego wykonano metodą ociekową. W tym celu wykorzystano zestaw zaworów, które umieszczono na przewodach wlotowych obu faz oraz na wylocie z kolumny. Pozwoliło to na równoczesne odcięcie dopływu i odpływu płynów z aparatu. Czas ociekania wynosił ok. 20 h.

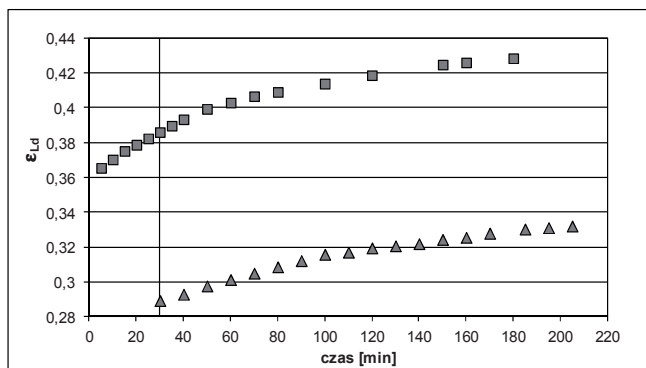


Rys. 2. Zdjęcie piany NiCr
Fig. 2. Picture of the NiCr foam

3. WYNIKI EKSPERYMENTÓW

Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że czas ociekania wynoszący 30 min, dla wypełnień w postaci pian stałych, jest zdecydowanie zbyt krótki, ponieważ, po upływie tego czasu, nadal obserwowano wyraźny wzrost ilości cieczy ociekającej z kolumny, co przedstawiono na rys. 3.

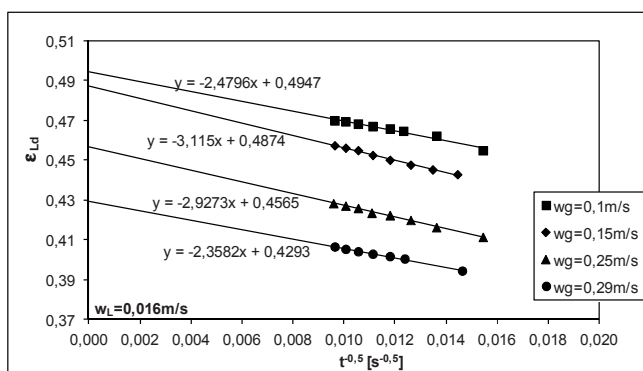
Niewielkie zmiany w ilości zebranej cieczy obserwowano nawet po upływie 3 h. Zdecydowano zatem o wydłużeniu czasu ociekania do ok 20 h. Analiza krzywych ociekania wskazuje na liniową zależność ilości cieczy zawieszonej na złożu od parametru $t^{0,5}$ (gdzie t jest czasem ociekania złoża), co jest zgodne z wnioskami przedstawionymi w pracy [21].



Rys. 3. Zmiana wartości zawieszenia cieczowego w zależności od czasu ociekania złoża, $w_g = 0,1$ m/s, trójkąty – $w_L = 0,0054$ m/s, kwadraty – $w_L = 0,01$ m/s, układ azot – woda

Fig. 3. Liquid holdup value vs. time drainage of the bed, $w_g = 0,1$ m/s, triangles – $w_L = 0,0054$ m/s, squares – $w_L = 0,01$ m/s, nitrogen – water system

Jak zauważyli autorzy, przedstawiając wartość zawieszenia cieczowego w zależności od wartości $t^{0,5}$, w prosty sposób ekstrapolując, z punktu przecięcia linii prostej z osią Y dla $t^{0,5} = 0$, można wyznaczyć wartość ϵ_{Ld} dla nieskończenie długiego czasu ociekania, co, dla przykładu, przedstawiono na rys.4 dla czasu ociekania wynoszącego powyżej 70 min.

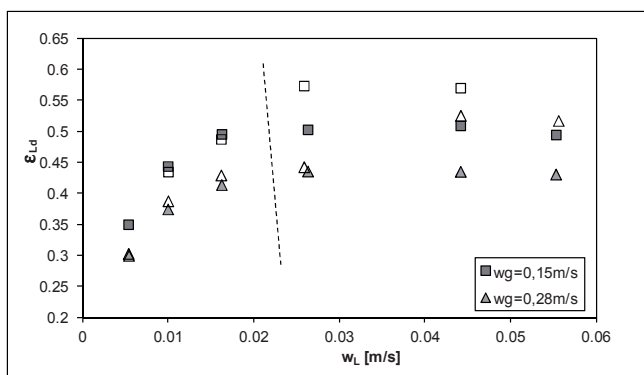


Rys. 4. Zależność zawieszenia cieczowego od wartości $t^{0,5}$, układ azot – woda

Fig. 4. Dependence of liquid holdup on $t^{0,5}$, nitrogen – water system

Stwierdzono bardzo dobrą zgodność pomiędzy wartościami zawieszenia cieczowego otrzymanymi dla czasu ociekania złoża wynoszącego ok. 20 h oraz wyznaczonymi dla nieskończenie długiego czasu, wartości te różniły się maksymalnie do 3%. Dlatego, w dalszej części pracy, brano pod uwagę wartości ϵ_{Ld} wyznaczone dla nieskończenie długiego czasu ociekania złoża ($t^{0,5}=0$).

Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że wartość zawieszenia cieczowego w reaktorze wypełnionym pianami stałymi maleje ze wzrostem prędkości fazy gazowej, natomiast ze wzrostem prędkości przepływu cieczy wartość ε_{Ld} wyraźnie rośnie do pewnej wartości, co jest charakterystyczne dla przepływu strużkowego, a następnie pozostaje prawie stałe, co obserwowane jest w reżimie przepływu pulsacyjnego, co przedstawiono na rys. 5. Wynik ten może zatem sugerować zmianę reżimu hydrodynamicznego, w jakim pracował reaktor podczas prowadzonych badań, co na rysunku 5 hipotetycznie zaznaczono linią przerywaną.



Rys. 5. Wpływ parametrów ruchowych oraz właściwości fizycznych cieczy na wartość zawieszenia cieczowego; dla układu azot – woda (punkty puste) oraz azot – gliceryna 30% (punkty pełne)

Fig. 5. The effect of operating parameters and physical parameters of the liquid phase on the liquid holdup values. Nitrogen – water system (open points), nitrogen – 30% glycerol solution (solid points)

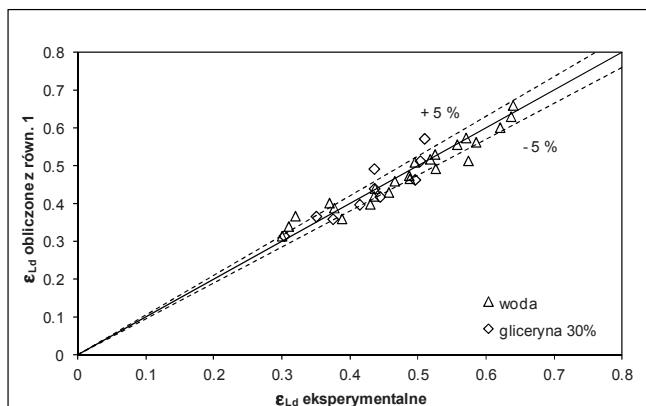
Analizując wpływ właściwości fizycznych cieczy na mierzony parametr można zauważyć, że ze wzrostem lepkości cieczy maleje wartość ε_{Ld} , co zgodne jest z wnioskami przedstawionymi w pracy [15]. Zmiana ta jest bardziej wyraźna dla większych prędkości cieczy.

Otrzymane eksperymentalnie wartości zawieszenia cieczowego w prosty sposób można opisać za pomocą równania korelacyjnego postaci:

$$\varepsilon_{Ld} = 0,175 \left(\frac{L}{G} \right)^{0,218} \quad (1)$$

które ze średnim błędem względnym wynoszącym 4,8% i odchyleniem standardowym $\sigma_{st} = 3,8\%$ przybliża dane eksperymentalne, co przedstawiono na rys. 6.

W równaniu tym nie zastosowano liczb bezwymiarowych (np. Re_L), które w pełni ujęłyby zmianę parametrów fizycznych cieczy. Powodem jest fakt, że nie do końca poznane zostały parametry morfologiczne stosowanej w badaniach piany, stąd trudność w jednoznacznym i w pełni wiarygodnym wyznaczeniu liczb kryterialnych.



Rys. 6. Porównanie wartości ϵ_{Ld} otrzymanych eksperymentalnie i obliczonych wg równania 1

Fig. 6. Comparison of the experimental and calculated from Eq. (1) values of ϵ_{Ld}

WNIOSKI

- W pracy przedstawiono eksperymentalne wyniki zawieszenia cieczowego dla reaktora trójfazowego wypełnionego złożem pian stałych.
- Wyznaczenie wartości zawieszenia cieczowego metodą ociekową dla kolumny wypełnionej pianami stałymi wymaga znacznie dłuższego czasu ociekania złoża od powszechnie stosowanego.
- Zaleca się, by wartość zawieszenia cieczowego dla pian stałych wyznaczana była dla nieskończenie długiego czasu ociekania, tzn. dla $t^{0.5} = 0$.
- Ilość cieczy zawieszonej na złożu pian stałych zmienia się ze zmianą prędkości przepływu obu faz.
- Zaproponowano równanie korelacyjne opisujące zmianę wartości zawieszenia cieczowego w reaktorze wypełnionym pianami stałymi.

OZNACZENIA - SYMBOLS

- | | |
|-----|---|
| G | – natężenie przepływu gazu, $\text{kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$
mass flow rate of gas |
| L | – natężenie przepływu cieczy, $\text{kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$
mass flow rate of liquid |
| t | – czas ociekania, s
drainage time |

w	–prędkość liczona na przekrój pustego aparatu, $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ superficial velocity
ρ_L	–gęstość cieczy, $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ density of liquid
η_L	–lepkość cieczy, $\text{Pa}\cdot\text{s}$ viscosity of liquid

NDEKSY DOLNE I GÓRNE – SUBSCRIPTS AND SUPERSSCRIPTS

L	–ciecz liquid
g	–gaz gas

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE - REFERENCES

- [1] Twigg M.V., Richardson J.T., Fundamentals and applications of structured ceramic foam catalyst, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2007, 46, 4166.
- [2] Leveque J., Rouzineau D., Prevost M., Meyer M., Hydrodynamic and mass transfer efficiency of ceramic foam packing applied to distillation, *Chem. Eng. Sci.*, 2009, 64, 2607.
- [3] Pestryakov A.N., Yurchenko E.N., Feofilov A.E., Foam-metal catalysts for purification of waste gases and neutralization of automotive emission, *Catal. Today*, 1996, 29, 67.
- [4] Pestryakov A.N., Lunin V.V., Devochkin A.N., Petrov L.A., Bogdanchikova N.E., Petranovskii V.P., Selective oxidation of alcohols over foam-metal catalysts, *Appl. Catal. A-Gen.*, 2002, 227, 125.
- [5] Richardson J.T., Remue D., Hung J.-K., Properties of ceramic foam catalyst supports: mass and heat transfer, *Appl. Catal. A-Gen.*, 2003, 250, 319.
- [6] Sirijaruphan A., Goodwin J.G., Rice R.W., Wei D., Butcher K.R., Roberts G.W., Spivey J.J., Metal foam supported Pt catalysts for the selective oxidation of CO in hydrogen, *Appl. Catal. A-Gen.*, 2005, 281, 1.
- [7] Edouard D., Ivanova S., Lacroix M., Vanhaecke E., Pham C., Pham-Huu C., Pressure drop measurements and hydrodynamic model description of SiC foam composites decorated with SiC nanofiber, *Catal. Today*, 2009, 141, 403.
- [8] Fourie J.G., Du Plessis J.P., Pressure drop modeling in cellular metallic foams, *Chem. Eng. Sci.*, 2002, 57, 2781.
- [9] Garrido G.I., Patcas F.C., Patcas S., Kraushaar-Czarnetzki B., Mass transfer and pressure drop in ceramic foams: A description for different pore sizes and porosities, *Chem. Eng. Sci.*, 2008, 63, 5202.
- [10] Giani L., Groppi G., Tronconi E., Mass-Transfer Characterization of Metallic Foams as Supports for Structured Catalysts, *Ind. Eng. Chem. Res.* 2005, 44, 4993.
- [11] Dukhan N., Correlations for pressure drop for flow through metal foam, *Exp. Fluids*, 2006, 41, 665.
- [12] Lacroix M., Dreibine L., Tymowski B., Vigneron F., Edouard D., Bégin D., Nguyen P., Pham C., Savin-Poncet S., Luck F., Ledoux M. -J., Pham-Huu C., Silicon carbide foam composite containing cobalt as a highly selective and re-usable Fischer–Tropsch synthesis catalyst, *Appl. Catal. A-Gen.*, 2011, 397, 62.
- [13] Edouard D., Lacroix M., Pham C., Mbodji M., Pham-Huu C., Experimental Measurements and Multiphase Flow Models in Solid SiC Foam Beds, *AIChE J.*, 2008, 54, 2823.
- [14] Saber M., Huu T.T., Pham-Huu C., Edouard D., Residence time distribution, axial liquid dispersion and dynamic–static liquid mass transfer in trickle flow reactor containing γ -SiC open-cell foams, *Chem. Eng. J.*, 2012, 185-186, 294.

- [15]Stemmet C.P., Bartelds F., van der Schaaf J., Kuster B.F.M., Schouten J.C., Influence of liquid viscosity and surface tension on the gas-liquid mass transfer coefficient for solid foam packings in co-current two-phase flow, *Chem. Eng. Res. Des.*, 2008,86,1094.
- [16]Al-Dahhan M.H., Highfill W., Liquid holdup measurement techniques in laboratory high pressure trickle bed reactors, *Can. J. Chem. Eng.*, 1999, 77, 759.
- [17]Wammes W.J.A., Westerterp K.R., The influence of the reactor pressure on the hydrodynamics in a cocurrent gas-liquid trickle-bed reactor, *Chem. Eng. Sci.*, 1990, 45, 2247.
- [18]Levec J., Grosser K., Carbonell R. G., The hysteretic behavior of pressure drop and liquid holdup in trickle beds, *AIChE J.*, 1988, 34, 1027.
- [19]Iliuta I., Thyriou F.C., Muntean O., Hydrodynamic characteristics of two-phase flow through fixed beds: air/newtonian and non-newtonian liquids, *Chem. Eng. Sci.*, 1996, 51, 4987.
- [20]Gancarczyk A., Hydrodynamika reaktora trójfazowego pracującego w warunkach wymuszonego przepływu pulsacyjnego. Praca doktorska, IIC PAN, 2009.
- [21]Jaroszyński M., Bylica I., Kołodziej A., Górak A., Janus B., Experimental study on liquid hold-up for structured catalytic packings, *Chem. Process Eng.*, 2008, 29, 623.

ANNA GANCARCZYK, MARCIN PIĄTEK, MIECZYSLAW JAROSZYŃSKI

LIQUID HOLDUP FOR TWO PHASE FLOW THROUGH SOLID FOAMS BED

Solid foams (metal or ceramic) are known and widely applied for many years due to their attractive thermal, mechanical, electrical and acoustical properties. During the last decade, a growing interest was noticed in their applications in heat exchangers, reformers, static mixers and as catalysts or structured catalyst support [1–6]. So far, solid foam were not applied as packing in multiphase reactors. Up to date, very few references are known dealing with the gas-liquid flow in the cocurrent trickle bed solid foam reactors [13–15].

The aim of this study was to determine liquid holdup in the trickle bed reactor by drainage method, as well as to assess the required drainage time. The experiments were performed using the set-up shown in Fig.1. The experiments performed proved that after the commonly accepted time of 30 min the liquid still drained out of the packing (Fig. 3). Such a time was evidently too short thus longer times were applied, up to 20 hours. An analysis of the draining curves showed a linear dependence of the draining liquid volume on $t^{-0.5}$ what is presented in Fig. 4. Similar relationship was found by Jaroszyński et al. [21] for structured catalytic packings.

The values of liquid holdup depends on both liquid and gas flow rates as presented in Fig. 5. Simple correlation equation (Eq. 1) was derived that applies to liquids of different physicochemical properties (water and 30% glycerol solution) with the accuracy of 5% (Fig. 6).

