

DISS. ETH NO. 22853

TRANSPORT MECHANISMS IN CONTINUOUS
REACTION SYSTEMS WITH POROUS
STRUCTURES

A thesis submitted to attain the degree of
DOCTOR OF SCIENCES of ETH ZURICH
(Dr. sc. ETH Zurich)

presented by
RICHARD HÄFELI
MSc ETH PE
born on October 19, 1985
citizen of Speicher (AR), Switzerland

accepted on the recommendation of
Prof. Dr. Dr. h.c. Philipp Rudolf von Rohr, examiner
Prof. Dr. Simon Kuhn, co-examiner

2015

Abstract

There is a trend in the chemical and pharmaceutical industries to shift from batch reactors to continuous tubular reactors. In the latter, internal structures can be used as catalyst support and static mixing elements. In multi-phase reactions, the internal structure can further serve to produce small droplets or bubbles. The present thesis investigates transport mechanisms in single- and multi-phase flow through a regular foam-like porous structure.

Theoretically, the conservation equations for mass, energy, and momentum describe concentration, temperature, and velocity. However, the exact geometry of a porous structure is often unknown. Furthermore, it can be computationally too expensive to model the entire reactor. Therefore, macroscopic models are used. In macroscopic models, the fluid and solid contained in the reactor are modeled as a continuum. The transport coefficients of these macroscopic models are investigated experimentally.

To investigate transport mechanisms on the microscopic scale, optical measurements were performed inside a porous structure. Porous structures were manufactured from WaterShed, a transparent solid used in rapid prototyping. In order to allow optical measurements inside this structure, the refractive index of the fluid was matched to that of the solid. Two fluids were used: anisole and an aqueous solution of sodium iodide and zinc iodide. Since anisole dissolves the porous structure, a varnish coating was used to increase its durability. The brine was found to be more convenient because it does not attack the porous structure. The proposed system of two fluids and the solid manufactured by rapid prototyping allows optical measurements in single- and two-phase flow by particle image velocimetry and laser induced fluorescence.

Using particle image velocimetry, the velocity field was investigated inside the porous structure. At a hydraulic Reynolds number of $Re_h > 300$, isotropy of velocity fluctuations was observed. Measurements with two

different fluids and with structures of two different dimensions were then compared using scaling laws derived by employing Reynolds similarity. The agreement between the experiments was satisfactory, even for quantities known to contain a substantial degree of uncertainty, e.g., the dissipation rate of turbulent kinetic energy. Employing the $k - \varepsilon$ model of turbulence, the turbulent diffusivity was then estimated. When compared with the macroscopic experiments, it was concluded that longitudinal dispersion is mainly governed by differences in mean velocity while turbulent transport plays a minor role at hydraulic Reynolds numbers between 150 and 450.

Finally, two-phase flow through a foam-like porous structure and a Sulzer SMXTM static mixing element was compared. The droplet size and position within the internal structures were observed by laser-induced fluorescence. It is recognized that at low flowrates, droplets follow preferred paths, whereas at higher flowrates, they are more homogeneously distributed within the structures. The droplet size distribution was found to be well represented by the Sauter mean diameter. Measuring along the axis of the two static mixers, I found that droplets disintegrate more quickly in the foam-like porous structure. As both geometries have the same porosity and hydraulic diameter, I conclude that the change in the free cross section is also an important parameter. I observed that in the geometry with large changes in the free cross section, the droplets are smaller.

Zusammenfassung

Pharmazeutische Produkte werden vorwiegend in Rührkesselreaktoren hergestellt. Alternativ werden immer häufiger kontinuierliche Rohrreaktoren in Betracht gezogen. In diesen können Einbauten als statische Mischer und als Katalysatorträger verwendet werden. Darüber hinaus dienen diese in Zweiphasenströmungen der Dispergierung. In der vorliegenden Dissertation werden Wärme- und Stofftransportprozesse in geometrisch definierten porösen Strukturen untersucht.

Die Temperaturverteilung in einem Rohrreaktor mit poröser Struktur kann theoretisch mittels CFD berechnet werden. Oft ist jedoch die genaue Geometrie unbekannt. Des Weiteren ist es rechnerisch sehr aufwändig, alle Effekte ausreichend aufzulösen. Deshalb wird hier ein makroskopisches Reaktormodell angewendet. In makroskopischen Modellen wird das Fluid und die poröse Struktur als Kontinuum modelliert. Die Transportkoeffizienten in diesen makroskopischen Erhaltungsgleichungen werden experimentell bestimmt.

Mikroskopische Untersuchungen können das Verständnis von Transportvorgängen auf makroskopischer Skala verbessern. Deswegen wurden optische Messungen in einer porösen Struktur durchgeführt. Dazu wurde diese mit einem Rapid-Prototyping-Verfahren aus einem transparenten Material gefertigt. Für die Experimente wurden zwei Fluide gewählt, welche den gleichen Brechungsindex haben wie die poröse Struktur: Anisol und eine wässrige Lösung von Natriumiodid und Zinkiodid. Da Anisol die poröse Struktur auflöst, wurde diese mit einer Lackschicht überzogen um die Lebensdauer zu verlängern. Die Salzlösung eignet sich für Experimente besser, da dieses Problem nicht auftritt. Die Kombination der zwei Fluide und der transparenten Struktur ermöglicht optische Messungen in Ein- und Zweiphasenströmungen durch poröse Strukturen.

Mittels Particle Image Velocimetry wurde eine Einphasenströmung durch die poröse Struktur untersucht. Es wurde beobachtet, dass ab einer hydraulischen Reynolds-Zahl von $Re_h > 300$ die Geschwindigkeitsfluk-

tuationen isotrop sind. Für die Versuche wurden die zwei Fluide und zwei poröse Strukturen unterschiedlicher Dimension verwendet. Die Übereinstimmung dieser Experimente war zufriedenstellend, auch für Grössen welche nur schwer mit Particle Image Velocimetry messbar sind, wie zum Beispiel die Dissipationsrate der turbulenten kinetischen Energie. Mit dem $k - \varepsilon$ Modell wurde schliesslich die turbulente Diffusivität aus den Geschwindigkeitsdaten berechnet. Ein Vergleich mit dem makroskopischen Experiment lässt den Schluss zu, dass im Reynoldszahlbereich zwischen 150 und 450 die axiale Dispersion hauptsächlich durch Unterschiede in der mittleren Strömungsgeschwindigkeit hervorgerufen wird. Der turbulente Massentransport spielt verglichen dazu nur eine untergeordnete Rolle.

Schliesslich wurde eine Zweiphasenströmung durch die poröse Struktur und durch einen Sulzer SMXTM Mischer untersucht. Mittels laser-induzierter Fluoreszenz wurde die Grösse und die Position von Tropfen innerhalb dieser Strukturen bestimmt. Bei tiefen Geschwindigkeiten folgten die Tropfen bevorzugten Pfaden, während bei höherer Geschwindigkeit eine homogene Tropfenverteilung beobachtet wurde. Es stellte sich heraus dass die Grösse der Tropfen gut durch den Sauterdurchmesser repräsentiert wird. Bei der Durchströmung der zwei statischen Mischer nimmt dieser kontinuierlich ab, wobei in der Schaumstruktur kleinere Tropfen beobachtet werden. Da beide Mischer die gleiche Porosität und den gleichen hydraulischen Durchmesser aufweisen, schlussfolgere ich, dass auch die freie Querschnittsfläche ein wichtiger Parameter ist. Im Mischer mit stark variierender freier Querschnittsfläche wurden kleinere Tropfen beobachtet.