



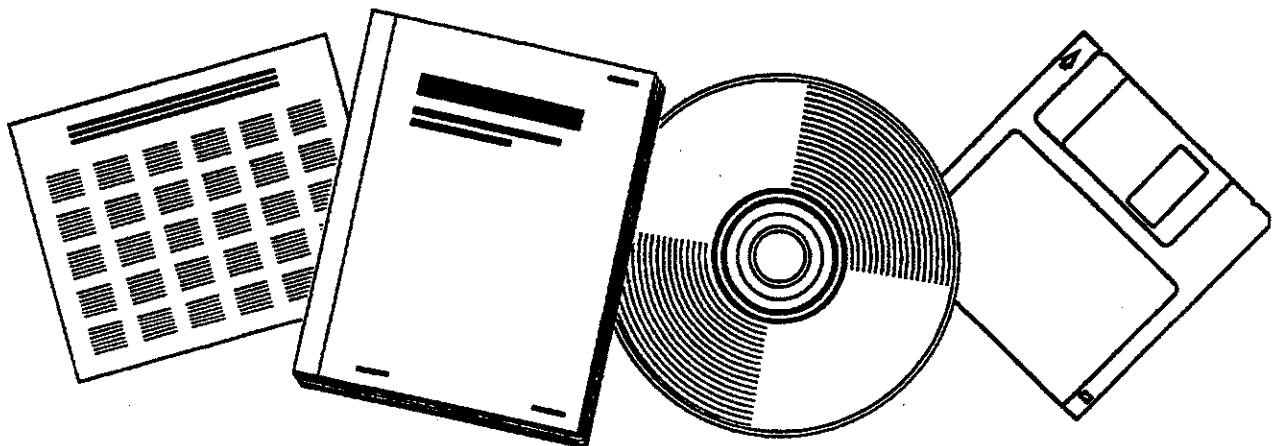
N9111196

**NTIS**<sup>®</sup>  
Information is our business.

# GAS-LIQUID CONTACTING AT ELEVATED PRESSURES

TECHNISCHE UNIV. TWENTE, ENSCHEDE  
(NETHERLANDS)

1989



U.S. DEPARTMENT OF COMMERCE  
National Technical Information Service

**Gas-liquid contacting at elevated pressures**

**Proefschrift**

ter verkrijging van  
de graad van doctor aan de Universiteit Twente  
op gezag van de rector magnificus  
prof. dr. ir. J. H. A. de Smit  
volgens besluit van het College van Dekanen  
in het openbaar te verdedigen op  
vrijdag 20 januari 1989 te 16.00 uur

door

**Martin Herke Oyevaar**  
geboren op 24 januari te Broek op Langedijk.

Dit proefschrift is goedgekeurd door de promotor

Prof. dr. ir. K. R. Westenberg

*aan Yvonne  
aan mijn ouders*

## Summary

### Summary

Many gas-liquid operations in the process industry are carried out at elevated pressures. Nevertheless almost all research on gas-liquid contacting is concerned with atmospheric pressure. Only in recent years specific attention has been paid to the influence of pressure on the hydrodynamics and the mass transfer parameters in gas-liquid contactors operating at elevated pressures. Most of these studies indicate that the pressure has a significant effect on the hydrodynamics and the mass transfer parameters and that the use of data obtained at atmospheric pressure is dangerous for scale-up and design of high pressure gas-liquid contactors.

In this thesis the influence of pressure on gas-liquid contacting has been investigated in several gas-liquid reactors. Interfacial areas and gas hold-ups in mechanically agitated gas-liquid reactors and bubble columns have been determined at elevated pressures up to 8.0 MPa.

In the first chapter all studies concerning the influence of pressure on mass transfer phenomena in gas-liquid systems and reactors are critically reviewed. Some twenty papers have been published which deal or touch upon the influence of the operating pressure in gas-liquid systems. They can roughly be subdivided into three groups dealing with the influence of the operating pressure on:

1. the formation and coalescence behaviour of single bubbles in gas-liquid systems.
2. the gas and liquid phase mass transfer coefficients in gas-liquid reactors.
3. the volumetric liquid phase mass transfer coefficient, the interfacial area and the gas hold-up in gas-liquid reactors.

Points of agreement and conflict are indicated and discussed. Finally it is concluded that:

1. the initial bubble size at a single orifice decreases with increasing pressure.
2. the gas phase mass transfer coefficient  $k_G$  is inversely proportional with pressure to the power  $n$ , where  $n$  depends on the mass transfer mechanism.
3. the liquid phase mass transfer coefficient  $k_L$  is not influenced by pressure.
4. the gas hold-up  $\epsilon_G$  in bubble columns increases with increasing pressure.

The combination of larger gas hold-ups and smaller bubble diameters may lead to considerably larger interfacial areas at elevated pressures. However, in order to support this hypothesis insufficient data on interfacial areas in gas-liquid contactors at elevated pressures are available.

The influence of the operating pressure on the interfacial areas and the gas hold-ups in mechanically agitated reactors and bubble columns has been investigated up to pressures of 8.0 MPa. The results of these investigations are reported and discussed in Chapters 2, 3 and 4. The interfacial areas are determined by means of the chemical method using the reaction between  $\text{CO}_2$  and aqueous diethanolamine (DEA) as gas-liquid model reaction, the gas hold-ups by observation of the height differences between the gassed and the non-gassed dispersion level.

### Summary

In Chapter 2 interfacial areas and gas hold-ups at pressures up to 1.7 MPa as determined in a mechanically agitated reactor made of glass, of a diameter equal to  $D = 88$  mm and of standard geometry are reported. Superficial gas velocities between 0.25 and 2.0 cm/s are applied and the agitation rate varies between 4 and 30 rps. The chemical method and the choice for the reaction between  $\text{CO}_2$  and aqueous diethanolamine (DEA) as gas-liquid model reaction system are elucidated. Empirical relations for the absorption rate constant  $m (k_{1,p} (c_{\text{DEA,L}})^p D_A)^{0.5}$  as a function of the free DEA concentration as well as for the solubility  $m$ , the viscosity  $\mu_L$  and the density  $\rho_L$  as a function of the total DEA concentration are given.

It is evaluated that realistic values for the interfacial areas can be determined provided the conversion levels of  $\text{CO}_2$  in the gas phase are kept below 80%. In contrast to the scarce information in literature the gas hold-ups as well as the interfacial areas are found to be independent of the reactor pressure.

Chapter 3 contains the results on the interfacial areas and the gas hold-ups at pressures up to 1.85 MPa in a bubble column of a diameter equal to  $D = 85.5$  mm and for superficial gas velocities between 1 and 10 cm/s. Also interfacial areas in the bubble column packed with glass cylinders of  $5.0 \times 4.0$  mm are reported.

The gas hold-ups as well as the interfacial areas in the bubble column increase with increasing operating pressure. It is discussed that the positive influence of pressure on the gas hold-ups and the interfacial areas in the bubble column originates from the formation of smaller bubbles at the gas distributor. These smaller bubbles have lower rising velocities and lead to an increase in the gas hold-up and interfacial area with increasing pressures. Furthermore, it is concluded that the transition from the bubbly flow towards the churn-turbulent regime in the bubble column at elevated pressures occurs at higher gas velocities and higher gas hold-ups.

Contrarily to the bubble column the interfacial areas in the packed bubble column are unaffected by pressure. Both the mechanically agitated reactor in Chapter 2 and the packed bubble column exhibit no influence of pressure on the gas hold-ups and interfacial areas, because in both gas-liquid contactors the coalescence-breakup process of the bubbles is dominated by the agitator or the packing. Any influence of pressure on the bubble formation at the gas distributor is therefore masked by the coalescence-breakup process in these contactors.

In Chapter 4 interfacial areas and gas hold-ups determined at pressures up to 8.0 MPa in a mechanically agitated gas-liquid reactor and a bubble column with a diameter of 81 mm are presented for superficial gas velocities between 1 and 5 cm/s and 1 and 10 cm/s respectively. These determinations are a follow-up of those in the aforementioned chapters and they are executed in an experimental installation, which uses gas recycle around the reactor in order to prevent excessive consumption of the gas phase reactants and inerts.

## Summary

Contrarily to the results on interfacial areas in a mechanically agitated reactor at pressures up to 1.7 MPa in Chapter 2 a positive influence of pressure on the interfacial areas can be observed for higher pressures and higher superficial gas velocities. The product of the gas density  $\rho_G$  and the superficial gas velocity at the orifice  $v_{G, or}$  is found to be an important parameter for the manifestation of the pressure effect. For values of  $\rho_G v_{G, or}$  larger than 200 kg/m<sup>2</sup>s the interfacial areas increase with increasing reactor pressure. Below this value of 200 kg/m<sup>2</sup>s no influence of pressure can be observed. An influence of pressure on the interfacial areas in the mechanically agitated reactor of Chapter 2 has not been observed, because the values of  $\rho_G v_{G, or}$  were lower than 200 kg/m<sup>2</sup>s.

The gas hold-ups in the bubble column in water as well as in an aqueous solution of DEA with antifoam increase with increasing pressure. This pressure effect on the gas hold-ups in bubble columns originates from the formation of smaller bubbles at the gas distributor. The relative increase in the gas hold-ups is smaller in water and also if a porous plate instead of a perforated plate is used as gas distributor. The differences in the magnitude of the pressure effect are caused by differences in the coalescence behaviour of the gas bubbles in both liquids and by differences in the bubble formation process at the two types of gas distributors respectively.

The interfacial areas in the bubble column also increase with increasing pressure. The relative increase in the interfacial areas  $a_p/a_{atm}$  with increasing pressure may be as large as 200% for a pressure increase from  $P = 0.15$  to 8.0 MPa, depending on the type of gas distributor and the superficial gas velocity used.

It is known that the combination of high conversions of the reactant in the gas phase and of non-uniform bubble sizes in gas-liquid dispersions may lead to an underestimation of the interfacial area as determined by the chemical method. The interfacial area  $a_{chem}$  in a gas-liquid contactor as determined by the chemical method deviates from the true geometrical interfacial area  $a_{geo}$ , because the overall conversion of the gas phase reactant represents an incorrect average for the driving force if bubble sizes and residence times are not uniform. The deviations of  $a_{chem}$  from  $a_{geo}$  become larger the broader the distribution  $\tau_r/d_g$  and the higher the overall conversion  $\Omega_A$  of the reactant in the gas phase.

In Chapter 5 model calculations are presented for a mechanically agitated gas-liquid reactor and a bubble column. The effect of gas phase backmixing as well as the effect of bubble coalescence is taken into account: results are presented for zero, first and second order reactions in the gas phase reactant and for a series of extreme macromixing and intermediate micromixing conditions of the gas phase.

For a gas-liquid model reaction, which is first order in the gas phase reactant, it is calculated that:

1. for a mechanically agitated reactor the error in  $a_{chem}$  will always be smaller than 10% if  $\Omega_A$  is lower than 0.99.
2. for a bubble column the error in  $a_{chem}$  will be smaller than 20% for most practical applications

### *Summary*

if  $\Omega_A$  is lower than 0.99.

It is concluded that, provided the residence time distribution of the gas phase is known, gas-liquid model reaction systems with absorption of  $\text{CO}_2$  in alkanolamine solutions can be used for the determination of accurate values for the interfacial areas in gas-liquid contactors. This despite the high solubility of  $\text{CO}_2$  compared to other gases, which generally results in high  $\text{CO}_2$  conversions. Taking into account the advantages of the reaction between  $\text{CO}_2$  and alkanolamines compared to the traditional reaction between  $\text{O}_2$  and sodium sulphite, the use of  $\text{CO}_2$ -alkanolamine systems for the determination of interfacial areas by the chemical method is recommended.

In this thesis we refrained from correlating our results at elevated pressures, because they are obtained in laboratory scale gas-liquid contactors with diameters between 8 and 9 cm and only for water and one other particular gas-liquid system. Before these results can be correlated and applied to industrial gas-liquid contactors more research in larger gas-liquid contactors and other gas-liquid systems is necessary. Furthermore, correlating the results by a product of dimensionless groups would also imply effects of several process parameters such as  $\rho_L$ ,  $\sigma_L$  and  $\mu_L$ , which have not been varied systematically in this study.

However, the results as obtained in the mechanically agitated gas-liquid reactors as well as those in the bubble columns indicate that the operating pressure in these gas-liquid contactors has a considerable effect on the interfacial area and the gas hold-up. Correlations for the interfacial areas and the gas hold-ups as determined at atmospheric pressure may therefore lead to considerable miscalculations at higher pressures. As the interfacial area and the gas hold-up are important design parameters for gas-liquid contactors specific attention should be paid to the effect of pressure on the interfacial area and the gas hold-up.



## Samenvatting

### Samenvatting

Veel gas-vloeistof processen in de procesindustrie vinden plaats bij verhoogde druk. Daarentegen is tot nu toe bijna al het onderzoek aan gas-vloeistof reactoren uitgevoerd bij atmosferische druk. In de laatste jaren wordt echter steeds meer aandacht besteed aan de invloed van de druk op de hydrodynamica en de stofoverdrachtsparameters in gas-vloeistof reactoren. Veel van deze studies geven aan dat de druk zowel de hydrodynamica als de stofoverdrachtsparameters beïnvloedt. Het gebruik van atmosferische gegevens en correlaties voor het opschalen en het ontwerp van hoge druk gas-vloeistof reactoren kan dan ook leiden tot ernstige fouten in het ontwerp.

In dit proefschrift wordt de invloed van de druk op de stofoverdrachtsparameters in verschillende gas-vloeistof reactoren onderzocht. Daarvoor zijn in geroerde gasbelwassers en bellenkolommen de kontaktoppervlakken en de gas hold-ups tot drukken van 8.0 MPa bepaald.

In het eerste Hoofdstuk worden alle literatuurstudies, waarin de invloed van de druk op de stofoverdrachtsparameters in gas-vloeistof reactoren en systemen wordt besproken, samengevat. In totaal zijn er een twintigtal artikelen, die geheel of gedeeltelijk de invloed van de druk in specifieke gas-vloeistof systemen behandelen, gepubliceerd. Globaal kunnen ze worden onderverdeeld in een drietal groepen m.b.t. de invloed van de druk op:

1. de belvorming en het coalescentiegedrag van enkele bellen in gas-vloeistof systemen.
2. de gas- en vloeistoffase stofoverdrachtscoëfficiënt in gas-vloeistof reactoren.
3. de volumetrische stofoverdrachtscoëfficiënt in de vloeistoffase, het kontaktoppervlak en de gas hold-up in gas-vloeistof reactoren.

De overeenkomsten en verschillen worden aangegeven en becommentarieerd. Uiteindelijk wordt er geconcludeerd dat:

1. de initiële belgrootte aan een enkele gasinlaat afneemt met toenemende druk.
2. de gasfase stofoverdrachtscoëfficiënt  $k_G$  omgekeerd evenredig is met de druk tot de macht  $n$ , waarbij  $n$  wordt bepaald door het stofoverdrachtsmechanisme.
3. de vloeistoffase stofoverdrachtscoëfficiënt  $k_L$  niet wordt beïnvloed door de druk.
4. de gas hold-up  $\epsilon_G$  in een bellenkolom toeneemt met toenemende druk.

De combinatie van toenemende gas hold-ups en kleinere beldiameters leidt bij het verhogen van de druk waarschijnlijk tot een aanzienlijke toename in het kontaktoppervlak. Er zijn echter te weinig gegevens over kontaktoppervlakken in hoge druk gas-vloeistof reactoren bekend om deze conclusie te onderbouwen.

Zoals al eerder vermeld, is de invloed van de druk op de kontaktoppervlakken en de gas hold-ups in geroerde gasbelwassers en bellenkolommen onderzocht tot drukken van 8.0 MPa. De resultaten van deze experimenten worden weergegeven in de Hoofdstukken 2, 3 en 4. De kontaktopper-

## Samenvatting

vlakken zijn bepaald d.m.v. de chemische methode, waarbij de reactie tussen  $\text{CO}_2$  en in water opgeloste diethanolamine (DEA) als gas-vloeistof modelreactie wordt gebruikt. De gas hold-ups zijn bepaald d.m.v. het meten van het hoogteverschil tussen het begaste en onbegaste vloeistofniveau.

Hoofdstuk 2 behandelt de experimentele resultaten m.b.t. de kontaktoppervlakken en de gas hold-ups, die tot een druk van 1.7 MPa in een glazen geroerde gasbelwasser met een diameter van 88 mm en standaardgeometrie zijn bepaald. Daarbij zijn de superficiële gassnelheid en het toerental gevarieerd tussen respectievelijk 0.25 - 2.0 cm/s en 4 - 30 rps. De chemische methode en de keuze voor de reactie tussen  $\text{CO}_2$  en in water opgeloste DEA als gas-vloeistof modelreactie worden in dit Hoofdstuk toegelicht. Voor dit model gas-vloeistof systeem worden uiteindelijk empirische relaties voor zowel de absorptiesnelheidsconstante  $m (k_{1,p} (c_{\text{DEA},L})^p D_A)^{0.5}$  als functie van de vrije DEA concentratie als voor de oplosbaarheid  $m$ , de viscositeit  $\mu_L$  en de dichtheid  $\rho_L$  als functie van de totale amine concentratie gegeven.

Het blijkt dat realistische waarden voor het kontaktoppervlak in een geroerde gasbelwasser kunnen worden bepaald, mits de  $\text{CO}_2$  conversie in de g. fase beneden de 80% wordt gehouden. In tegenstelling tot de schaarse informatie uit de literatuur worden zowel de gas hold-up als het kontaktoppervlak niet beïnvloed door de druk.

In Hoofdstuk 3 worden de experimentele resultaten m.b.t. de kontaktoppervlakken en de gas hold-ups, die tot een druk van 1.85 MPa en bij gassnelheden tussen 1 en 10 cm/s in een bellenkolom met een diameter van 85.5 mm zijn bepaald, behandeld. Daarnaast worden ook de resultaten m.b.t. de kontaktoppervlakken, die in dezelfde bellenkolom maar nu gepakt met glazen cylinders van 5.0 x 4.0 mm zijn bepaald, weergegeven.

Zowel de gas hold-up als het kontaktoppervlak in de bellenkolom nemen toe met toenemende druk. De positieve invloed van de druk op de gas hold-up en het kontaktoppervlak wordt veroorzaakt door de formatie van kleinere belen aan de gasinlaat. Deze kleinere belen hebben een lagere stijgsnelheid en dit leidt tot een toename van de gas hold-up en het kontaktoppervlak met toenemende druk. Daarnaast wordt er geconcludeerd, dat bij een hogere reaktordruk in de bellenkolom de overgang van het bubbly flow regime naar het churn-turbulent regime plaatsvindt bij een hogere gassnelheid en een hogere gas hold-up.

In tegenstelling tot de bellenkolom worden de kontaktoppervlakken in de gepakte bellenkolom niet beïnvloed door de druk. Zowel de geroerde gasbelwasser, die werd behandeld in Hoofdstuk 2, als de gepakte bellenkolom vertonen geen invloed van de druk op het kontaktoppervlak en de gas hold-up, omdat in deze gas-vloeistof reaktoren de grootte van de gasbellen grotendeels wordt bepaald door de roerder en de pakking. De invloed van de druk op het belvormingsproces aan de gasinlaat wordt overheerst door het coalescentie- en opbrekingsproces van de gasbellen in de reaktor zelf, waardoor er uiteindelijk geen drukeffect waar te nemen is.

## Samenvatting

In Hoofdstuk 4 worden de kontaktoppervlakken en de gas hold-ups, die tot een druk van 8.0 MPa in een geroerde gasbelwasser en een bellenkolom met diameters van 81 mm zijn bepaald, weergegeven. De superficiële gassnelheden, waarbij is gewerkt, varieerden respectievelijk tussen 1 - 5 en 1 - 10 cm/s. De experimenten zijn een vervolg op de experimenten tot een druk van circa 2 MPa, die zijn weergegeven in de voorafgaande hoofdstukken. De experimenten zijn uitgevoerd in een hoge druk gas-vloeistof installatie, waarin het gas wordt gerecirculeerd om zodoende een groot verbruik van gasreaktanten en inertien te voorkomen.

In tegenstelling tot de resultaten m.b.t. de kontaktoppervlakken in de geroerde gasbelwasser tot een druk van 1.7 MPa in Hoofdstuk 2, wordt er bij hogere drukken en hogere gassnelheden nu wel een invloed van de druk gevonden. Het blijkt dat het produkt van de gasdichtheid,  $\rho_G$ , en de superficiële gassnelheid aan de gasinlaat,  $v_{G, or}$ , een belangrijke parameter is voor het optreden van het drukeffect. Voor waarden van  $\rho_G v_{G, or}$  groter dan 200 kg/m<sup>2</sup>s neemt het kontaktoppervlak toe met toenemende druk, terwijl voor omstandigheden met waarden van  $\rho_G v_{G, or} < 200$  kg/m<sup>2</sup>s geen invloed van de druk wordt waargenomen. De kontaktoppervlakken, zoals die zijn bepaald in de geroerde gasbelwasser in Hoofdstuk 2, zijn onafhankelijk van de druk, omdat de waarden van  $\rho_G v_{G, or}$  tijdens deze metingen altijd lager dan 200 kg/m<sup>2</sup>s waren.

De gas hold-ups in de bellenkolom met water of met een waterige DEA oplossing met antifoam als vloeistof nemen toe met toenemende druk. Het drukeffect op de gas hold-up in de bellenkolom wordt veroorzaakt door de formatie van kleinere bellen aan de gasinlaat. De relatieve toename in de gas hold-up is kleiner in water dan in de DEA oplossing. De relatieve toename is ook kleiner als een poreuze plaat in plaats van een geperforeerde plaat als gasinlaat wordt gebruikt. De verschillen in grootte van het drukeffect worden veroorzaakt door verschillen in coalescentiegedrag van de gasbellen in de beide vloeistoffen en door verschillen in het belvormingsproces aan de twee verschillende typen gasinlaat.

De kontaktoppervlakken in de bellenkolom nemen ook toe met toenemende druk. De relatieve toename van het kontaktoppervlak met toenemende druk,  $a_p/a_{aam}$ , kan voor een druktoename van  $P = 0.15$  tot 8.0 MPa afhankelijk van het type gasinlaat en de superficiële gassnelheid oplopen tot 200%.

Het is bekend, dat bij toepassing van de chemische methode de combinatie van een hoge conversie van de gasfase reaktant met een niet-uniforme grootte van de gasbellen in de gas-vloeistof dispersie kan leiden tot een onderschatting van het kontaktoppervlak. Het kontaktoppervlak, dat met de chemische methode wordt bepaald,  $a_{chem}$ , verschilt van het werkelijke geometrische kontaktoppervlak,  $a_{geo}$ , omdat uit de overall conversie van de gasfase reaktant altijd een fout gemiddelde voor de drijvende kracht voor stofoverdracht wordt afgeleid als de grootte en de verblijftijden van de gasbellen niet uniform zijn. De afwijking tussen  $a_{chem}$  en  $a_{geo}$  wordt groter naarmate de verdeling van  $\tau_p/d_p$  breder en de overall conversie van de gasfase reaktant,  $\Omega_A$ , groter wordt.

### Samenvatting

In Hoofdstuk 5 worden voor een geroerde gasbelwasser en een bellenkolom een aantal modelberekeningen, waarin het verschil tussen  $a_{chem}$  en  $a_{geo}$  als functie van conversie en belldiameterverdeling wordt berekend, gepresenteerd. Tevens wordt in deze berekeningen het effect van gasfase backmixing en het effect van coalescentie van de gasbellen op het verschil tussen  $a_{chem}$  en  $a_{geo}$  berekend. Resultaten worden gepresenteerd voor nulde, eerste en tweede orde reacties in de gasfase reaktant en voor een aantal extreme en aantal praktische condities voor de macro- en micromenging van de gasfase.

Voor een gas-vloeistof modelreactie, die eerste orde in  $\omega$  gasfase reaktant is, wordt berekend dat:

1. voor een geroerde gasbelwasser de fout in  $a_{chem}$  altijd kleiner zal zijn dan 10% als  $\Omega_A$  lager is dan 0,99.
2. voor een bellenkolom de fout in  $a_{chem}$  voor praktische omstandigheden meestal kleiner zal zijn dan 20% als  $\Omega_A$  lager is dan 0,99.

Er wordt geconcludeerd dat, mits de verblijftijdsspreiding van de gasfase bekend is, gas-vloeistof modelreacties gebaseerd op absorptie van  $CO_2$  in alkanolamine oplossingen voor een nauwkeurige bepaling van het contactoppervlak in gas-vloeistof reactoren kunnen worden toegepast. Dit ondanks het feit dat de hoge oplosbaarheid van  $CO_2$  vergeleken met andere gassen meestal tot hoge gasfase conversies van  $CO_2$  leidt. Als daarnaast de voordelen van de reactie tussen  $CO_2$  en alkanolamines t.o.v. de traditionele modelreactie tussen  $O_2$  en sulfiet in ogenschouw worden genomen, dan kan het gebruik van  $CO_2$ -alkanolamine systemen voor de bepaling van contactoppervlakken m.b.v. de chemische methode worden aanbevolen.

In dit proefschrift is er vanaf gezien de bij verhoogde druk verkregen resultaten te correlëren, omdat ze bepaald zijn in kleine gas-vloeistof reactoren met diameters tussen 8 en 9 cm en alleen voor water en één andere vloeistof. Daarnaast zou correlatie van de resultaten d.m.v. een product van dimensieloze groepen een bepaalde afhankelijkheid van verschillende parameters zoals  $\rho_L$ ,  $\sigma_L$  en  $\mu_L$ , die niet systematisch gevarieerd zijn, suggereren. Voordat de resultaten kunnen worden gecorreleerd en algemeen toegepast op industriële gas-vloeistof reactoren zal er eerst meer onderzoek in grotere reactoren en aan andere gas-vloeistof systemen moeten worden uitgevoerd.

De resultaten, zoals die zijn gevonden in de geroerde gasbelwasser en de bellenkolom, geven echter wel duidelijk aan dat de reaktordruk in de gas-vloeistof reactoren een aanzienlijk effect op het contactoppervlak en de gas hold-up heeft. Het gebruik van correlaties, die zijn bepaald bij atmosferische druk, voor de berekening van contactoppervlakken en gas hold-ups bij verhoogde druk kan dan ook tot ernstige fouten leiden. Omdat zowel het contactoppervlak als de gas hold-up belangrijke parameters voor het ontwerp van gas-vloeistof reactoren zijn, zal bij het ontwerp van deze reactoren zeker aandacht aan het effect van de druk op contactoppervlak en gas hold-up moeten worden besteed.

## Voorwoord

Aan de tot standkoming van dit proefschrift hebben vele medewerkers en studenten van de Faculteit Chemische Technologie meegewerkt. Ik wil hierbij iedereen, die de afgelopen jaren aan mijn promotie onderzoek heeft bijgedragen, van harte bedanken.

Daarbij zou ik als eerste Prof. dr. ir. K. R. Westerterp willen bedanken voor de mogelijkheden, die hij voor mij heeft geschapen, om te kunnen promoveren. Daarnaast wil ik de stichting Scheikundig Onderzoek Nederland (SON) bedanken voor de financiële ondersteuning van het promotie onderzoek gedurende de afgelopen 4 jaar.

Het ontwerp en de konstruktie van hoge druk apparatuur vereist ervaring en vakkundigheid. Tijdens het ontwerp van alle apparatuur heb ik de adviezen van de heren Bebseler en Lefebvre altijd zeer op prijs gesteld. De konstruktie verliep in goede samenwerking met de heer Boers en de technici van de Centrale Technische Dienst.

Gerrit Schorffhaar was verantwoordelijk voor de opbouw van de proefopstellingen in de proeffabriek en heeft daarbij voortreffelijk werk geleverd. Daarna is hij vele malen bijgesprongen en heeft hij veel technische problemen snel opgelost. De technici van het Hoge Druk Laboratorium, Arie Pleiter, Karst van Bree, Wim Leppink en Hennie Vunderink, hebben de opstelling in het H.D.L. vakkundig opgebouwd. Zij stonden ook altijd met raad en daad klaar wanneer er aanpassingen en/of verbouwingen moesten plaatsvinden. Alle technici hebben dan ook een essentiële bijdrage geleverd aan de uitvoering van mijn promotie onderzoek.

De heer Knoops en de medewerkers van de glasinstrumentenmakerij waren verantwoordelijk voor het maken van alle glazen apparatuur, de CTD dependance, Gerrit Krabbe, Rob Beltman en Wim Veldsink voor de overige apparatuur. John Meinema en Arie Pleiter hebben de veiligheidsaspecten van het onderzoek begeleid.

Alle apparatuurbestellingen verliepen via het apparatuurcentrum, Ben Haafkes, Jan Jagt en Wim Flarvoet, die tevens voor de ontvangst en de registratie van de apparatuur zorgden. Jan Heezen stond altijd klaar wanneer er automatiseringsproblemen waren. Bert Kamp, Joachim Olde Bolhaar en Harry Olde Velthuis zorgden voor de vervaardiging en het onderhoud van apparatuur en elektronische instrumenten.

Het werk, dat in dit proefschrift wordt beschreven, was nooit tot stand gekomen zonder het enthousiasme, de inzet en de ideeën van vele studenten, stagiaires en praktikanten. Robin Bos, Wietze Kuper, Ruud Morssinkhof, Tanco de la Rie, Kees van der Sluijs, Marcel Thijert en Ad Zijl hebben zeer veel werk verzet tijdens hun doktoraalopdracht, die zij in het kader van mijn promotie onderzoek uitvoerden. Victor Coffa, Edwin Kippers en Albert Willemsen hebben als

### *Voorwoord*

HTS-afstudeerder binnen het promotie onderzoek gewerkt. Harold Borkink en Wietze Kuper hebben beide een opdracht uitgevoerd in het kader van een doctoraalpraktikum. Samir Abdelkader, Astrid Goseling en Hans Manders hebben als LAESTE en MTS-stagiaires veel experimenten en analyses verricht.

Tot slot wil ik iedereen, die hier niet genoemd is en die toch op enigerlei wijze heeft bijgedragen aan de tot standkoming van dit proefschrift, bedanken.

*Acknowledgements* - The author is indebted to the Netherlands Foundation for Chemical Research (SON) and the Netherlands Organization for the Advancement of Scientific Research (NWO) for their financial support.

## STELLINGEN

behorende bij het proefschrift van M.H. Oyevaar, Universiteit Twente (1989).

1. De grootte van de bellen, die ontstaan aan een enkele gasinlaat, neemt bij een gelijkblijvende volumetrische gasdoorzet af met toenemende druk.

LaNauze, R. D. and Harris I. J., 1974, *Trans. Instn Chem. Engrs* 52, 337-348.

Dit proefschrift.

2. De gas hold-up en het kontaktoppervlak in een bellenkolom nemen bij een gelijkblijvende volumetrische gasdoorzet toe met toenemende druk. De door Deckwer et al en Kölbel et al waargenomen druk onafhankelijkheid van het kontaktoppervlak en de gas hold-up in een bellenkolom wordt veroorzaakt door een te geringe variatie in de experimentele condities.

Deckwer, W.-D., Louisi, Y., Zaidi, A. and Ralek, M., 1980, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* 19, 699-708.

Kölbel, H., Borchers, E. and Langemann, H., 1961, *Chem.-Ing.-Techn.* 33, 668-675.

Dit proefschrift.

3. De invloed van de druk op het kontaktoppervlak en de gas hold-up in een bellenkolom is minder groot wanneer een poreuze plaat in plaats van een geperforeerde plaat als gasinlaat wordt gebruikt.

Tarzy, B. L., Chang, M., Coulaloglou, C. A. and Ponzi, P. R., 1984, *Chem. Eng. Oct.* 18-23.

Dit proefschrift.

4. Het door Sridhar en Potter gevonden verband tussen de invloed van de druk op het kontaktoppervlak in een geroerde gasbelwasser en de verhouding van de kinetische energie van de gassroom in de gasinlaat ten opzichte van de totale energie is onjuist.

Sridhar, T. and Potter, O. E., 1980, *Chem. Eng. Sci.* 35, 683-695.

Dit proefschrift.

5. In tegenstelling tot wat Schumpe en Deckwer berekenen is het mogelijk, zelfs bij hoge gasfase konversies van  $\text{CO}_2$ , nauwkeurig kontaktoppervlakken in een geroerde gasbelwasser met behulp van de modelreactie tussen  $\text{CO}_2$  en alkanolamines te bepalen, mits de verblijftijdsspreiding van de gasfase bekend is.

Schumpe, A. and Deckwer, W.-D., 1980, *Chem. Eng. Sci.* 35, 2221-2233.

Dit proefschrift.

6. De door Das et al. gedane aanname, dat de verblijftijdsspreiding van de gasfase in hun geroerde gasbelwasser gelijk aan propstroom kan worden verondersteld, is niet korrekt en leidt tot grote fouten in de berekening van de kontaktoppervlakken.

Das, T. R., Bandopadhyay, A., Parthasarathy, R. and Kumar, R., 1985, *Chem. Eng. Sci.* 40, 209-214.

7. De door Hassan en Robinson voorgestelde correlatie voor de gas hold-up in een geroerde gasbelwasser is niet geschikt voor de berekening van de gas hold-up in grotere geroerde gasbelwassers.

Hassan, I. T. M. and Robinson, C. W., 1980, *AIChE J.* 23, 47-56.

8. De successen van het Nederlands elftal, van Ajax en van PSV op de internationale voetbalvelden leiden uiteindelijk tot een verminderde belangstelling van het publiek voor de nationale voetbalkompetitie.

9. Gezien de recentelijke problemen met de toekenning van de P.C. Hoofdprijs zou de jury er beter aan doen van te voren overleg met alle betrokkenen te plegen.

10. Gezien de huidige opbouw van de promovendi salarissen is het niet meer dan billijk dat in de komende jaren de drukkosten van het proefschrift worden vergoed.



## Contents

Contents	
Summary	1
Contents	5
Voorwoord	9
Introduction	15
<b>Chapter 1 : State of the art</b>	<b>19</b>
Abstract	20
1. Introduction	21
2. Pressure review	21
2.1. Formation and coalescence behaviour of single bubbles	21
2.2. Gas and liquid phase mass transfer coefficients	25
2.3. Volumetric liquid phase mass transfer coefficients, interfacial areas and gas hold-ups	29
2.3.1. <i>Agitated reactors</i>	29
2.3.2. <i>Bubble columns</i>	30
3. Discussion	34
4. Conclusions	37
Notation	38
References	38
<b>Chapter 2 : Interfacial areas and gas hold-ups in a mechanically agitated gas-liquid reactor at elevated pressures from 0.1 to 1.7 MPa</b>	<b>41</b>
Abstract	42
1. Introduction	43
2. Chemical method	44
2.1. Theory	44
2.2. Gas-liquid model system	46

## Contents

3. Experimental	47
3.1. Chemical system	47
3.2. Experimental installation	48
3.2.1. <i>The reactor</i>	48
3.2.2. <i>The gas system</i>	48
3.2.3. <i>The liquid system</i>	51
3.2.4. <i>Automation</i>	52
3.3. Experimental procedure	52
4. Results	53
4.1. Visual and photographic observations	53
4.2. Evaluation of the absorption experiments	55
4.2.1. <i>Driving force for mass transfer</i>	55
4.2.2. <i>Absorption experiments</i>	56
4.3. Interfacial areas	58
4.4. Gas hold-ups	60
5. Discussion	62
6. Conclusions and final remarks	63
Notation	64
References	65
<b>Chapter 3 : Interfacial areas and gas hold-ups in two and three phase bubble column reactors at elevated pressures from 0.1 to 1.85 MPa</b>	<b>69</b>
Abstract	70
1. Introduction	71
2. Experimental	73
2.1. Experimental method	73
2.2. Experimental installation and procedure	75
2.3. Liquid phase mass transfer coefficients and experimental conditions	76
3. Results	79
3.1. Gas hold-ups in the bubble column	79
3.1.1. <i>Experimental results</i>	79
3.1.2. <i>Comparison with literature correlations</i>	80
3.1.3. <i>Influence of pressure on the flow regimes</i>	82

## Contents

3.2. Interfacial areas in the bubble column	84
3.2.1. <i>Experimental results</i>	84
3.2.2. <i>Underestimation of the interfacial areas</i>	86
3.2.3. <i>Comparison with literature correlations</i>	87
3.3. Interfacial areas in the packed bubble column	89
3.3.1. <i>Liquid phase mass transfer coefficients</i>	89
3.3.2. <i>Interfacial areas</i>	90
4. Discussion and conclusions	93
Notation	94
References	95
<b>Chapter 4 : Interfacial areas and gas hold-ups in gas-liquid contactors at elevated pressures from 0.1 to 8.0 MPa</b>	<b>99</b>
Abstract	100
1. Introduction	101
2. Experimental	102
2.1. Experimental method	102
2.2. Experimental installation	104
2.2.1. <i>The reactors</i>	104
2.2.2. <i>The gas system</i>	106
2.2.3. <i>The liquid system</i>	108
2.3. Experimental procedure	108
3. Results	109
3.1. Mechanically agitated reactor	109
3.1.1. <i>Interfacial areas up to 1.2 MPa</i>	109
3.1.2. <i>Interfacial areas up to 8.0 MPa</i>	112
3.1.3. <i>Discussion of the results</i>	114
3.2. Bubble column	117
3.2.1. <i>Gas hold-ups</i>	117
3.2.1.1. <i>Experimental results</i>	117
3.2.1.2. <i>Comparison with literature data</i>	119
3.2.2. <i>Interfacial areas</i>	121
3.2.2.1. <i>Gas hold-ups in the aqueous solution of DEA with antifoam</i>	121
3.2.2.2. <i>Interfacial areas in the aqueous solution of DEA with antifoam</i>	123

## Contents

3.2.2.3. <i>Comparison with literature data</i>	125
4. Discussion and conclusions	125
Notation	127
References	128
<b>Chapter 5: The use of the chemical method for the determination of interfacial areas in gas-liquid contactors</b>	<b>131</b>
Abstract	132
1. Introduction	133
2. Theory	135
2.1. Chemical method	135
2.2. Absorption from a single bubble	136
2.3. Absorption from a dispersion	138
3. Model calculations	140
3.1. The plug flow case	140
3.1.1. <i>Calculation backgrounds</i>	140
3.1.2. <i>Calculation results</i>	140
3.2. The complete mixing case	141
3.2.1. <i>Calculation backgrounds</i>	141
3.2.2. <i>Calculation results</i>	143
3.3. The intermediate micromixing case	145
3.3.1. <i>Calculation backgrounds</i>	145
3.3.2. <i>Calculation results</i>	148
4. Discussion and conclusions	149
Notation	151
References	152
Appendix	154
Levensloop	157

## Introduction

Gas-liquid contacting is an operation often used in process industry. In this operation the gas-liquid mass transfer may represent a major resistance to the rate of absorption or desorption. The governing factors, e.g. the mass transfer coefficient, the interfacial area and the gas hold-up, are determined largely by the choice of the reactor type. Within practical boundaries they can be varied only in between certain limits by changing the flow rates, the reactor geometry or the degree of turbulence. The gas-liquid mass transfer rate can also be improved by increasing the driving force for the mass transfer. This can be realized through an increase in the concentration of the component being absorbed; either by increasing the partial pressure of the component or the total pressure in the reactor.

Only in the past two decades some research has been reported on the influence of the operating pressure on the mass transfer characteristics in different reactor types, although it has been known already for long that some high pressure gas-liquid reactors operate with extremely high gas hold-ups, see Tarmy et al(1984a, 1984b). These scarce results for different reactors and gas-liquid systems, which have been reported up till now, contradict each other regarding the effect of the operating pressure on the interfacial area and the gas hold-up. Changes up to twofold in the gas hold-up have been reported by Pijls et al(1985), Idogawa et al(1985a, 1985b) and Tarmy et al(1984a, 1984b) in two and three phase *bubble columns* operating up to 15 MPa. On the other hand gas hold-up measurements reported by Vafopoulos et al(1975), Deckwer et al(1980) and Kölbl et al(1961) in bubble columns up to 2.0 MPa show no effect of the reactor pressure. The same contradictions are reported for *mechanically agitated reactors*, where Vafopoulos et al(1975) and Albal et al(1983, 1984) found no influence of the pressure on the volumetric liquid phase mass transfer coefficient and on the interfacial area, while Sridhar and Potter(1980a, 1980b) report an increase in the interfacial area of as much as 75% for a pressure increase from 0.1 to 1.1 MPa.

As the interfacial areas and the gas hold-ups are important parameters in the design of high pressure gas-liquid contactors, correlations and results determined at atmospheric pressure may lead to considerable miscalculations and to serious errors. Knowledge and understanding of possible effects of the operating pressure on the interfacial areas and gas hold-ups is thus essential for good design of these gas-liquid contactors. In order to improve upon the understanding of the mass transfer phenomena at elevated pressures it has therefore been decided to investigate the influence of the operating pressure on the interfacial areas and gas hold-ups in mechanically agitated gas-liquid reactors and bubble columns in which most of the gas-liquid contacting takes place. The results can be used for a better modelling of these reactors, see Westerterp et al(1988), and should also lead to a better and safe design of high pressure gas-liquid contactors.

This thesis contains comprehensive experimental results on interfacial areas and gas hold-ups in laboratory-scale mechanically agitated reactors and bubble columns at elevated pressures. It can be

## Introduction

regarded as a first step in the development of correlations for interfacial areas and gas hold-ups in these gas-liquid contactors at elevated pressures. In order to achieve this goal the measurements should be extended to contactors of a larger scale and an adequate theory to describe and predict pressure effects on the interfacial areas and gas hold-ups should be developed.

In Chapter 1 all literature data on the influence of pressure on the mass transfer phenomena in gas-liquid systems and reactors are reviewed. The literature could be subdivided into three groups dealing with the influence of the operating pressure on:

1. the formation and coalescence behaviour of single bubbles in gas-liquid systems.
2. the gas and liquid phase mass transfer coefficients in gas-liquid reactors.
3. the volumetric liquid phase mass transfer coefficient, the interfacial area and the gas hold-up in gas-liquid reactors.

Finally points of agreement and conflict will be indicated and discussed.

In Chapters 2, 3 and 4 the experimental data on the interfacial areas and gas hold-ups at elevated pressures in the laboratory-scale mechanically agitated reactors and bubble columns are reported and discussed. The interfacial areas have been determined by means of the chemical method using the model reaction between  $\text{CO}_2$  and aqueous diethanolamine (DEA). The chemical method is based on the theory of chemically enhanced absorption of a gas phase component into a liquid in which an irreversible reaction occurs with a liquid phase component, see Danckwerts (1970) and Westerterp et al (1984). The gas hold-ups have been determined by observation of the height difference between the gassed and the non-gassed dispersion level.

In Chapter 2 interfacial areas and gas hold-ups at pressures up to 1.7 MPa as determined in a mechanically agitated reactor made of glass, of a diameter equal to  $D = 88$  mm and of standard geometry are reported. The chemical method and the choice for the reaction between  $\text{CO}_2$  and aqueous diethanolamine (DEA) as gas-liquid model reaction system are elucidated. Empirical relations for the absorption rate constant  $m (k_{1,p} (c_{\text{DEA,L}})^p D_A)^{0.5}$  as a function of the free DEA concentration as well as for the solubility  $m$ , the viscosity  $\mu_L$  and the density  $\rho_L$  as a function of the total DEA concentration are given. Also extensive descriptions of the experimental installation and the experimental procedure are presented. The fact that the reactor is made of glass allows for visual and photographic observations through the reactor wall.

Chapter 3 contains the results on the interfacial areas and the gas hold-ups at pressures up to 1.85 MPa in a two and three phase bubble column of a diameter equal to  $D = 85.5$  mm. Except for the column the same experimental installation and experimental procedure as in Chapter 2 are used. At several superficial gas velocities liquid phase mass transfer coefficients in the bubble column as well as in the bubble column packed with glass cylinders of  $5.0 \times 4.0$  mm are determined by means of the Danckwerts plot method. The results with respect to the influence of the operating pressure on the interfacial areas and gas hold-ups for both columns as well as for the mechanically agitated reactor are compared. Differences between the reactor types regarding the manifestation and magnitude of the pressure effect will be discussed.

## Introduction

In Chapter 4 interfacial areas and gas hold-ups determined at pressures up to 8.0 MPa in a mechanically agitated gas-liquid reactor and a bubble column are presented. These determinations are a follow-up of the aforementioned chapters and are executed in an experimental installation, which uses gas recycle around the reactor in order to prevent excessive consumption of the gas phase reactants and inerts. The mechanically agitated gas-liquid reactor ( $D = 81$  mm) could be equipped with two gas inlets and two turbine impellers of different size, the bubble column ( $D = 81$  mm) could be operated with a perforated plate or a porous plate as gas distributor.

Schumpe and Deckwer(1980) showed that a combination of high conversions of the reactant in the gas phase and of non-uniform bubble sizes in gas-liquid dispersions may lead to an underestimation of the interfacial area as determined by the chemical method. This is a direct result from the use of the overall conversion over a reactor to calculate the interfacial area, while the conversion within a single bubble depends non-linearly on the specific area of that bubble. Besides that, the bubbles may have different residence times. These two phenomena, the use of an overall conversion and the different residence times of the bubbles, lead to deviations of the chemically determined interfacial area from the true geometric interfacial area; the deviations become larger the broader the bubble size distribution and the higher the conversion of the reactant in the gas phase, see Schumpe and Deckwer(1980).

In Chapter 5 model calculations will be given for both mechanically agitated reactors and bubble columns. In extension to Schumpe and Deckwer(1980), who assumed plug flow behaviour for the gas phase, a constant residence time for all bubbles, a complete segregation of the gas phase and no interaction between the bubbles, the effect of gas phase backmixing as well as the effect of bubble coalescence will be taken into account: results will be presented for zero, first and second order reactions in the gas phase reactant and for a series of extreme macromixing and intermediate micromixing conditions of the gas phase.

## References

- Albal, R. S., Shah, Y. T., Schumpe, A. and Carr, N. L., 1983, Mass transfer in multiphase agitated contactors, *Chem. Eng. J.* 27, 61-80.
- Albal, R. S., Shah, Y. T., Carr, N. L. and Bell, A. T., 1984, Mass transfer coefficients and solubilities for hydrogen and carbon monoxide under Fischer-Tropsch conditions, *Chem. Eng. Sci.* 39, 905-907.
- Danckwerts, P. V., 1970, *Gas-Liquid Reactions*, McGraw-Hill Book Company, London.
- Deckwer, W.-D., Louisi, Y., Zaidi, A. and Ralek, M., 1980, Hydrodynamic properties of the Fischer-Tropsch slurry process, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* 19, 699-708.
- Idogawa, K., Ikeda, K., Fukuda, T. and Morooka, S., 1985a, Behavior of bubbles in a bubble column under high pressure for air-water system, *Kag. Kag. Ronb.* 11, 253-258.

### Introduction

- Idogawa, K., Ikeda, K., Fukuda, T. and Morooka, S., 1985b, Effects of gas and liquid properties on the behavior of bubbles in a bubble column under high pressure, *Kag. Kog. Ronb.* 11, 432-437.
- Kölbel, H., Borchers, E. and Langemann, H., 1961, Grössenverteilung der Gasblasen in Blasensäulen Teil 1: Einflüsse von Flüssigkeitsviscosität und Säuleninnendruck, *Chem.-Ing.-Techn.* 33, 668-675.
- Pijls, N. J. M., Thoenes, D. and van Dierendonck, L. L., 1985, private communication, Eindhoven University, The Netherlands.
- Schumpe, A. and Deckwer, W.-D., 1980, Analysis of chemical methods for determination of interfacial areas in gas-liquid dispersions with non-uniform bubble sizes, *Chem. Eng. Sci.* 35, 2221-2233.
- Sridhar, T. and Potter, O. E., 1980a, Interfacial areas in gas-liquid stirred vessels, *Chem. Eng. Sci.* 35, 683-695.
- Sridhar, T. and Potter, O. E., 1980b, Gas hold-up and bubble diameters in pressurized gas-liquid stirred vessels, *Ind. Eng. Chem. Fund.* 19, 21-26.
- Tarmy, B. L., Chang, M., Couialoglou, C. A. and Ponzi, P. R., 1984a, Hydrodynamic characteristics of three phase reactors, *Chem. Eng. Oct.* 18-23.
- Tarmy, B. L., Chang, M., Couialoglou, C. A. and Ponzi, P. R., 1984b, The three phase hydrodynamic characteristics of the EDS coal liquefaction reactors; their development and scaleup, *Inst. Chem. Engrs Symp. Ser. No. 87*, 303-317.
- Vafopoulos, I., Sztratecsny, K. and Moser, F., 1975, Der Einfluss des Partial- und Gesamtdruckes auf den Stoffaustausch, *Chem.-Ing.-Techn.*, MS 266.
- Westertorp, K. R., van Swaaij, W. P. M. and Beenackers, A. A. C. M., 1984, *Chemical Reactor Design and Operation*, John Wiley & Sons, New York.
- Westertorp, K. R., van Gelder, K. B., Janssen, H. J. and Oyevaar, M. H., 1988, Development of catalytic hydrogenation reactors for the fine chemicals industry, *Chem. Eng. Sci.* 43, 2229-2236.