

Hemijski reaktori sa oscilirajućim tokom fluida

Danijela S. Slavnić, Branko M. Bugarski, Nikola M. Nikačević

Univerzitet u Beogradu, Tehnološko–metalurški fakultet, Beograd, Srbija

Izvod

Ekonomski i ekološki pritisci, kao što su globalna konkurencija, povećanje energetskih i drugih troškova proizvodnje, zahtevi za visokim kvalitetom proizvoda i smanjenje otpada, primoravaju farmaceutsku, finu hemijsku i biohemijsku industriju na radikalne promene u proizvodnji. Jedan od efikasnih načina za sveobuhvatno poboljšanje proizvodnje (smanjenje troškova i bolju kontrolu reakcije) je prelazak sa tradicionalno šaržnih procesa na kontinualne. Međutim, reakcije od interesa za pomenute industrijske sektore su često spore, pa bi kontinualni cevni reaktori trebalo da budu nepraktično velikih dužina za režime strujanja koji obezbeđuju zadovoljavajuće prenose toplote i mase i uske raspodele vremena zadržavanja. Reaktori sa oscilirajućim tokom fluida (ROT) nude rešenje jer obezbeđuju kontinualni rad, strujanje blisko klipnom, visoke prenose mase i toplote, a pri tom se mogu koristiti male brzine strujanja, te su reaktori prihvatljivih dužina za spore reakcije. Ove pozitivne karakteristike se ostvaruju zbog jako dobrog mešanja u reaktoru, usled stvaranja vrtloga pri sudaru generisanog talasa fluida sa internim pregradama. Osim navedenih prednosti u ROT se obezbeđuju i niži smicajni naponi (za isti unos energije) u odnosu na reaktore sa mehaničkim mešalicama, što je značajno za aplikacije u biohemijskom i biomedicinskom inženjerstvu. U ovom preglednom radu je predstavljen princip rada ovih reaktora, različite konstrukcije i osnovni kriterijumi za projektovanje. Prikazani su reprezentativni rezultati istraživanja, koji jasno potvrđuju prednosti ovih uređaja u odnosu na konvencionalne i navedeni su primeri intenzifikacije procesa primenom ROT u različitim industrijskim sektorima, kao što su farmaceutski, polimerni, biogoriva, prerada otpadnih voda i dr.

Ključne reči: intenzifikacija procesa, reaktori sa oscilirajućim tokom, šaržni ka kontinualnim procesima, mešanje pomoću oscilacija fluida.

Dostupno na Internetu sa adrese časopisa: <http://www.ache.org.rs/HI/>

PREGLEDNI RAD

UDK 66.011:66.06

Hem. Ind. 68 (3) 363–379 (2014)

doi: 10.2298/HEMIND130419062S

OSNOVNE KARAKTERISTIKE REAKTORA SA OSCILIRAJUĆIM TOKOM FLUIDA

Procesna industrija se suočava sa različitim izazovima. Pre svega, društvo zahteva održivi razvoj industrije koja ne zagađuje životnu sredinu, više koristi obnovljive izvore energije i odlikuje se visokom energetskom efikasnošću. Ovi zahtevi ogledaju se u strožijim propisima o proizvodnji i upravljanju otpadom, emisiji CO₂, zagađenju vode i vazduha, itd. Sa druge strane, ekonomski zahtevi kao što su globalna konkurencija, brzi izlazak proizvoda na tržište, česte fluktuacije cena i dugotrajna ekonomska kriza, povećavaju pritiske na procesnu industriju. Društvo i ekonomija zahtevaju radikalno nova, ekološki efikasna i brza tehnička rešenja za trenutne izazove [1].

Razmatrajući različite pristupe u okviru hemijskog inženjerstva može se zaključiti da koncepti intenzifikacije procesa najviše obećavaju, pogotovo kada su povezani sa zelenom hemijom i procesnim sistemskim inženjerstvom [2]. Jedan od uspešnih primera intenzi-

fikacije procesa su reaktori sa oscilirajućim tokom fluida koji se mogu primeniti za različite aplikacije u hemijskoj, biohemijskoj i farmaceutskoj industriji i zaštiti životne sredine. Ovaj tip reaktora omogućava da se spore reakcije, koje se uobičajno odigravaju u šaržnim sistemima, odvijaju kontinualno, što vodi do značajnih investicionih i operativnih ušteda i bolje kontrole toka reakcije. U ovom radu su predstavljeni osnovni principi funkcionisanja reaktora sa oscilirajućim tokom i prikazani reprezentativni rezultati istraživanja koji potvrđuju prednosti ovog tipa reaktora u odnosu na klasične. Na kraju rada su navedeni primeri upotrebe, kako oni realizovani u industriji, tako i potencijalni koji su u fazi istraživanja i razvoja.

Jedan od najbitnijih fenomena u hemijskom inženjerstvu je mešanje fluida koje ključno utiče na prenos mase i toplote, performanse reakcije i uniformnost proizvoda. Kontinualni procesi često zahtevaju uređaje u kojima se ostvaruje dobro mešanje fluida, kod kojih je vreme zadržavanja precizno definisano, odnosno u kojima se ostvaruje strujanje fluida približno idealno klipnom strujanju [3]. Efikasan prenos mase i/ili toplote u toku kontinualnih procesa može se ostvariti pri turbulentnom strujanju fluida. Poboljšanje mešanja u nekim procesima je ostvareno na taj način što se u uređaj postavlja pakovani ili struktuirani sloj ili su u njega ugrađene pregrade. U šaržnim reaktorima se i

Prepiska: N. Nikačević, Univerzitet u Beogradu, Tehnološko–metalurški fakultet, Karnegijeva 4, 11000 Beograd.

E-pošta: nikacevic@tmf.bg.ac.rs

Rad primljen: 19. april, 2013

Rad prihvaćen: 13. jun, 2013

danas mešanje najčešće obavlja preko dodatnih mehaničkih mešalica, a u pojedinim slučajevima se intenzivira ugradnjom pregrada. Mešanje pomoću oscilirajućeg toka nudi visoko efikasnu alternativu za klasično mešanje kako za šaržne, tako i za kontinualne procese [4].

Mešanje pomoću oscilacija se istražuje poslednjih trideset godina, a najčešća primena je u cevnim reaktorima [5]. Ideja o načinu poboljšanja mešanja oscilacijama zasniva se na stvaranju kontrolisanih cikličnih vrtloga u zapremini fluida [6,7]. Takvo mešanje se najčešće ostvaruje u dugim cevima u kojima su ugrađene pregrade (raspoređene duž cevi), a tečnost ili višefazni fluid aksijalno osciluje delovanjem dijafragme, mehova ili klipova, koji se nalaze na jednom ili na oba kraja cevi. U drugom tipu uređaja iz ove klase, oscilacije se generišu mehaničkim pomeranjem pregrada u reaktoru, što je ređi slučaj primene [8]. Oscilatorno proticanje fluida kroz set pregrada podstiče formiranje vrtloga, samim tim i efikasno radialno mešanje. Za male vrednosti amplitude i niske vrednosti frekvencije oscilacija, strujanje fluida je dobro definisano, a za velike vrednosti amplitude i visoke vrednosti frekvencije strujanje fluida postaje turbulentno [8]. Treba napomenuti da se pri oscilovanju fluida u cevi bez pregrada, ne javljaju vrtlozi, te se ne obezbeđuje željeni intenzitet mešanja. Nasuprot ovde obrađenih reaktora sa oscilirajućim tokom, treba razlikovati i reaktore sa periodičnim radom koji su takođe dosta iztraživani i primenjeni. Ovo su klasični cevni reaktori ili reaktori sa pakovanim slojem, koji rade periodično, tj. uvode se oscilacije u protoku, koncentraciji ili temperaturi u cilju poboljšanja same hemijske reakcije, prenosa mase ili iskorišćenja toplote i slično.

Reaktori sa oscilirajućim tokom (ROT) mogu raditi i kao šaržni i kao kontinualni uređaji, postavljeni bilo u horizontalni ili vertikalni položaj. Ispitivane su brojne različite konfiguracije pregrada, ali najčešće su korišćene one koje imaju jedan otvor na sredini (izgledaju kao prsten) postavljene na međusobnom rastojanju od oko 1,5 prečnika cevi. Upotreba ovakvih pregrada omogućava da strujanje bude aksisimetrično za relativno male vrednosti amplitude i niske vrednosti frekvencije oscilacija [8]. Na slici 1 je prikazana uobičajna konstrukcija reaktora sa oscilirajućim tokom.

Na slici 2 je prikazana skica reaktora kod kojeg se oscilatorno kretanje fluida postiže delovanjem meha na jedan kraj reaktora, koji je povezan sa obrtnim cilindrom.

Postoje tri slična tipa reaktora sa pregradama u kojima se ostvaruje odlično mešanje [10]:

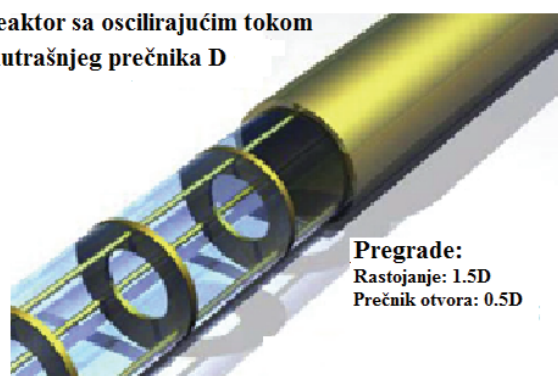
1. *Oscilirajući reaktor sa pregradama* (eng. *Oscillatory Baffled Reactor*). Reaktor u kojem se najčešće odvijaju šaržni i polušaržni procesi i uglavnom je postavljen vertikalno. U ovom uređaju oscilovanje fluida se postiže delovanjem klipa ili mehova koji su postavljeni

sa donje strane reaktora ili pomeranjem seta pregrada delovanjem mehaničke sile čiji se izvor nalazi sa gornje strane.

2. *Kontinualni reaktor sa oscilirajućim tokom – ROT* (eng. *Continuous Oscillatory Baffled Reactor*). Cevni reaktor koji se koristi za kontinualne procese i može biti postavljen horizontalno, vertikalno ili pod uglom. Ovaj tip reaktora sa pregradama je najčešće korišćen, te će njegove osnovne karakteristike i prednosti biti opisane u daljem tekstu.

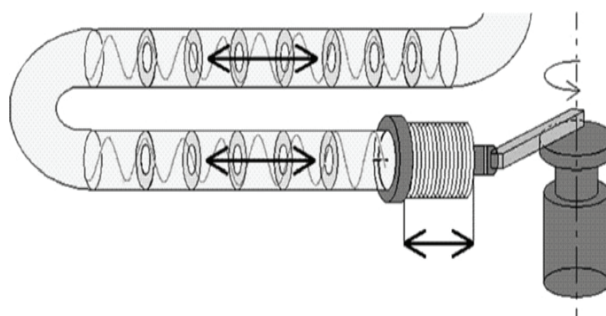
3. *Cevni reaktor sa pregradama* (eng. *Tube Baffled Reactor*). Po efektima, ovaj tip reaktora je sličan kontinualnom reaktoru sa oscilirajućim tokom, osim što se u ovom slučaju ne koriste oscilacije. Uniformno mešanje se ostvaruje strujanjem fluida kroz set perforiranih pregrada postavljenih u unutrašnjost reaktora, što dovodi do stvaranja vrtloga u prostorima između pregrada, slično kao kod tzv. statičkog miksera. Ovaj reaktor takođe omogućava dobar prenos mase i toplote kao i ROT.

Reaktor sa oscilirajućim tokom unutrašnjeg prečnika D



Slika 1. Reaktor sa oscilirajućim tokom. Unutrašnji izgled sa konstrukcijom pregrada. Adaptirano iz ref. [5] uz odobrenje izdavača Elsevier.

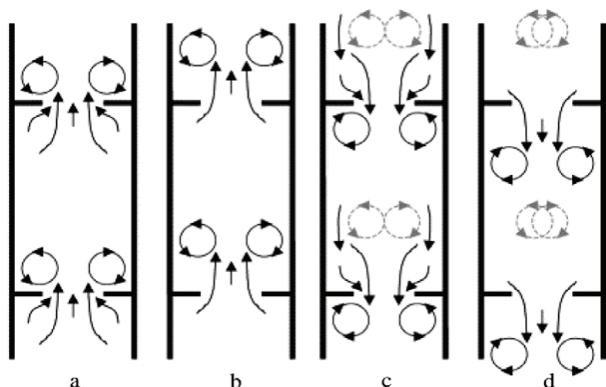
Figure 1. Oscillatory flow reactor. The reactor interior with baffles construction. Adopted from ref. [5] with the approval of publisher Elsevier.



Slika 2. Primer generisanja oscilacija u reaktoru sa oscilirajućim tokom. Pruzeto iz ref. [9] uz odobrenje izdavača Elsevier.

Figure 2. Illustration of oscillations generation in oscillatory flow reactor. Adopted from ref. [9] with the approval of publisher Elsevier.

U ROT celokupna zapremina fluida osciluje, a povratni tok fluida se periodično sudara sa pregradama formirajući vrtloge sa obe strane pregrada. Ovi vrtlozi obezbeđuju aksijalno i radijalno mešanje u prostoru između dve uzastopne pregrade duž celog reaktora, pri čemu intenzitet mešanja zavisi samo od uslova oscilovanja (amplituda i frekvencija oscilacija) [4,11,12]. Prednost oscilirajućeg toka je u tome što se može kontrolisati s dobrom preciznošću dajući pritom širok opseg režima strujanja fluida – od laminarnog do potpuno turbulentnog strujanja [4,6,13]. Na slici 3 prikazan je mehanizam mešanja pomoću oscilirajućeg toka.



Slika 3. Mehaniizam mešanja pomoću oscilirajućeg toka. Schematski prikaz vrtloga u trenutku: a) početka udarnog talasa, b) maksimalne brzine udarnog talasa, c) početka povratnog talasa i d) maksimalne brzine povratnog talasa. Preuzeto iz ref. [7] uz odobrenje izdavača Elsevier.

Figure 3. Mixing mechanism in an oscillatory flow reactor. Schematic view of vortices in moment of: a) start of up stroke, b) maximum velocity in up stroke, c) start of down stroke and d) maximum velocity in down stroke. Adopted from ref. [7] with the approval of publisher Elsevier.

Zbog pojave vrtloženja, ukupno strujanje u ROT je blisko klipnom, što je poželjna slika proticanja za kontinualne reaktore. Kontrolisanje oscilatornih uslova omogućava da aksijalna disperzija bude minimizirana, a da raspodela vremena zadržavanja ne zavisi od brzine fluida na ulazu [6,11,14]. To znači da se i pri malim brzinama fluida, koje bi nominalno dale laminarni tok fluida, postiže veoma efikasno radijalno mešanje, kao pri turbulentnom toku u cevi (za šta su potrebne mnogo veće brzine strujanja). Zbog ovoga reaktor sa oscilirajućim tokom omogućava da se šaržni procesi sa dugim reakcionim vremenom (veće od 10 min) odvijaju kontinualno (*eng. Batch-to-continuous*) [4,15]. Nasuprot tome, standardni cevni reaktori su nepraktični za spore reakcije jer je potrebna veoma velika dužina reaktora pri radu sa brzinama koje daju približno klipno strujanje i dobar prenos mase i toplote (turbulentni režim).

U reaktoru sa oscilirajućim tokom postiže se intenzivnije i uniformnije mešanje pri manjim smicajnim

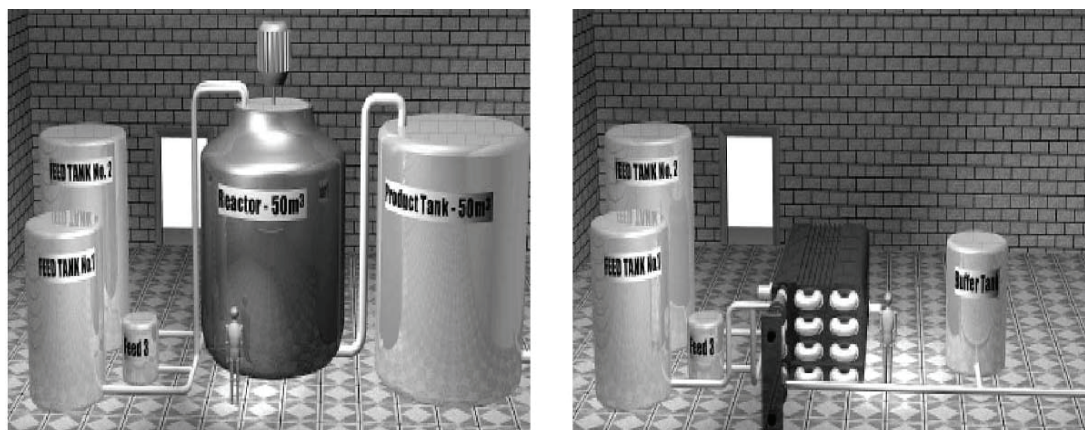
naponima u odnosu na standardne reaktore sa mehaničkim mešanjem (mešalicama), za iste vrednosti uložene energije [16–18]. Takođe, zbog dobrog mešanja koje se ostvaruje u ovom tipu reaktora, odnosno dobrog kontakta između faza, prenos mase i toplote je intenzivniji, tj. koeficijenti prenosa su znatno veći [6,15,19–21]. Mali smicajni naponi u ROT daju veliku prednost ovim reaktorima u odnosu na klasične mešalice za reakcije sa osetljivim i nestabilnim komponentama, kao što su mikroorganizmi, ćelije i drugi biohemijski elementi. Karakteristike mešanja fluida u ROT ostaju nepromenjene prilikom uvećanja razmera uređaja, odnosno nema gubitka efikasnosti mešanja [22]. Sa druge strane, karakteristike mešanja u reaktorima sa mešalicama veoma zavise od dimenzija sistema, te prilikom uvećanja razmera reaktora dolazi do stvaranja zona sa smanjenom efikasnošću mešanja [22].

ROT se može efikasno primeniti za intenzifikaciju različitih procesa u hemijskoj, biohemijskoj i farmaceutskoj industriji, što će biti prikazano u poglavlju 8. Tehničke i ekonomske prednosti su mnogobrojne i značajne, a dobar primer su dali Harvey i saradnici za reakciju saponifikacije sterilestra [4,23]. Oni su pokazali da je neophodna zapremina kontinualnog reaktora sa oscilirajućim tokom deset puta manja u poređenju sa zapreminom konvencionalnog šaržnog reaktora, za istu količinu proizvedenog sterola (slika 4). Takođe su pokazali da bi se ova reakcija mogla odvijati i na nižoj temperaturi i za znatno kraće vreme (12 min) nego u šaržnom reaktoru gde ova reakcija traje 2 h, a proizvodnja jedne šarže 24 h [4,23]. Potencijalne ekonomske pogodnosti koje nudi primena kontinualnog reaktora sa oscilirajućim tokom date su u tabeli 1 [10].

ISTORIJSKI RAZVOJ REAKTORA SA OSCILIRAJUĆIM TOKOM

Oscilatorno kretanje fluida kroz niz periodično postavljanih suženja pokazalo se kao dobar način ostvarivanja efikasnog kontakta između faza i povećanja brzine prenosa mase u višefaznim sistemima još kada je Van Dijick (1935) predložio kolonu sa vibracionim pločama (*eng. Reciprotating plate column – RPC*) kao uređaj za ekstrakciju tečno–tečno [24,19,25]. Ploče u ovom tipu uređaja su pričvršćene za centralni nosač koji se pomera gore–dole, periodično, delovanjem zglobnog uređaja koji je postavljen na vrh kolone [25].

Četrdesetih i pedesetih godina dvadesetog veka za ekstrakciju urana iz fosforne kiseline primenjivale su se kolone sa pločama i kolone sa pakovanim slojem (*eng. Pulsed packed column – PPC*) radi poboljšanja selektivne ekstrakcije. Sadržaj kolone je pulsirao ili direktnim delovanjem klipa ili pneumatski, naizmeničnim uduvavanjem i izduvavanjem vazduha [4]. U operacijama ekstrakcije urana, tečno–tečno, i danas se koriste pulsne kolone sa velikim protocima (60 m³/h); paralelno sa



Slika 4. Intenzifikacija procesa proizvodnje sterola u reaktoru sa oscilirajućim tokom. a) Konvencionalni šaržni proces; b) intenzifikovani proces u ROT. Preuzeto iz ref. [4] uz odobrenje izdavača elsevier.
Figure 4. Intensification of sterol production utilizing oscillatory flow reactor. a) Conventional batch process; b) Intensified process in oscillatory flow reactor. Adopted from ref. [4] with the approval of publisher Elsevier.

Tabela 1. Prednosti reaktora sa oscilirajućim tokom u odnosu na konvencionalne šaržne i kontinualne reaktore [10]
Table 1. The advantages of oscillatory baffled reactors over conventional batch and continuous reactors [10]

Pogodnost	Obim	Napomena
Reakciono vreme	do 90%	Uniformno mešanje, poboljšani prenos mase i toplote omogućavaju značajno smanjenje reakcionog vremena u ROT
Manje sporednih proizvoda	do 90%	Zbog bolje kontrole hemijske reakcije i rada reaktora, u ROT nastaje manja količina otpada
Veći prinos	do 20%	Veći prinos u ROT se ostvaruje usled manje količine nepoželjnih proizvoda, i smanjenja drugih gubitaka
Energetska ušteda	do 75%	Značajno manja uložena energija za mešanje u poređenju sa klasičnim mešalicama; bolje kontrolisana razmena toplote
Kapitalni troškovi	do 50%	Klipno strujanje u ROT se postiže pri malim brzinama (mali nominalni Re) što vodi ka značajno kraćim reaktorima, time i manjim neophodnim prostorom -niži kapitalni troškovi
Ušteda katalizatora	do 100%	U nekim reakcijama kao što je oksidacija aromatičnih jedinjenja, katalizator se može potpuno eliminisati iz procesa

pulsnim kolonama za ekstrakciju urana koriste se i ekstraktori različitih konstrukcija, tipa mešač–odvajač (*eng. Mixer-settler*), sa znatno većim protocima ($250 \text{ m}^3/\text{h}$).

Andrew Karr je razvio kolonu sa vibracionim pločama i koristio za ekstrakciju intermedijera penicilina, tzv. Karova kolona (1959. godine). U koloni su se nalazile ploče pričvršćene na jednoj ili više vertikalnih osovina koje su se pomerale delovanjem elektro-mehaničkog oscilatora postavljenog na vrh kolone. Ploče su sadržale veliki broj gusto raspoređenih otvora [4]. Ovakav način rada kolone uticao je na povećanje dodirne površine između faza, a samim tim i na povećanje koeficijenta prenosa mase [15].

Kolone sa vibrirajućim pločama (RPC) i kolone sa pulsirajućim pakovanim slojem (PPC), koje su koristile prednosti mešanja pomoću oscilacija, bili su uređaji koji su imali značajnu ulogu u industriji sve do ranih osamdesetih godina prošlog veka kada su brojne istraživačke grupe postale zainteresovane za primenu oscilirajućeg

toka fluida u većem broju procesa [4]. Karova kolona se i danas koristi za ekstrakciju tečno - tečno [15].

Reaktori sa oscilirajućim tokom predstavljaju noviji tip reaktora čiji se rad zasniva na oscilovanju samog toka fluida. Nasuprot kolonama sa vibracionim pločama, ovaj tip reaktora se dosta razlikuje jer oscilovanje fluida u većoj meri poboljšava mešanje nego što utiče na povećanje kontaktne površine. Za razliku od kolona sa vibracionim pločama kod kojih su perforirane ploče (pregrade) postavljene na veoma malom rastojanju, pregrade (prstenovi) u reaktorima sa oscilirajućim tokom se nalaze na rastojanju $\approx 1,5D$, a primarni mehanizam mešanja je, gore objašnjeno, generisanje vrtloga u zapremini tečnosti [15].

OSNOVNI KRITERIJUMI ZA PROJEKTOVANJE REAKTORA SA OSCILIRAJUĆIM TOKOM

Predloženi pristup projektovanju reaktora sa oscilirajućim tokom je zasnovan na održavanju geomet-

rijske i dinamičke sličnosti, pri čemu se koriste različite bezdimenzione grupe i druge empirijske korelacije specifične za oscilirajuće tokove [15,26].

Geometrijska i dinamička sličnost

Geometrijska sličnost projektovanog reaktora sa oscilirajućim tokom se obezbeđuje održavanjem dve geometrijske vrednosti konstantnim: 1) rastojanja između pregrada, L , i 2) površine otvorenog dela pregrade (prstena), S :

$$L = 1,5D \quad (1)$$

$$S = \frac{d_0^2}{D^2} \quad (2)$$

gde je d_0 prečnik otvora, D unutrašnji prečnik reaktora. Površina otvorenog dela pregrada ima vrednost u opsegu 0,2–0,4, najčešće vrednost 0,25 kada prečnik otvora ima vrednost jedne polovine unutrašnjeg prečnika, D [15].

Rastojanje između pregrada utiče na oblik i dužinu vrtloga, dok d_0 kontroliše širinu vrtloga koji se formiraju u ćeliji reaktora sa oscilirajućim tokom. Ukoliko je rastojanje premalo, suzbija se formiranje vrtloga što ograničava njihov rast i redukuje preporučeno radijalno mešanje u svakoj ćeliji. Ukoliko je rastojanje veliko, javlja se suprotan efekat, vrtlozi formirani iza pregrade ne mogu efektivno ući u sledeću ćeliju, dolazi do stagnacije klipnog strujanja, vrtlozi bivaju rasuti i umanjeni [27,28]. Brunold i sardanici su predložili odnos dat jednačinom (1) [12,27].

Dinamika mešanja fluida oscilirajućim tokom definiše se pomoću nekoliko osnovnih bezdimenzionih brojeva: klasični Reynoldsov broj, Re_n , oscilatorni Reynoldsov broj, Re_o , i Strouhalov (*Strouhal*) broj, St_r [6,27].

Reynoldsov broj je definisan na sledeći način:

$$Re_n = \frac{\rho u D}{\mu} \quad (3)$$

pri čemu D predstavlja unutrašnji prečnik reaktora, ρ gustinu fluida, μ dinamičku viskoznost i u srednju površinsku brzinu fluida. Brunold i saradnici [11] su definisali jedan od dva bezdimenziona broja koji kontrolišu mehaniku fluida u reaktoru sa oscilirajućim tokom, oscilatorni Reynoldsov broj:

$$Re_o = \frac{x_0 \omega D \rho}{\mu} \quad (4)$$

$$\omega = 2\pi f \quad (4a)$$

gde je x_0 amplituda oscilacija, ω ugaona brzina oscilacija, a f frekvencija oscilacija [15,27].

Amplituda (x_0) i frekvencija (f) oscilacija predstavljaju dva najznačajnija operativna parametra u reak-

torima sa oscilirajućim tokom. Povećanje frekvencije i amplitude utiče da se i koeficijent prenosa mase $k_f a$, poveća [29]. S obzirom na to da su oscilacije obično oblika sinusoide, pomeraj, x , brzina, v , i ubrzanje, a , imaju sledeće vremenske zavisnosti [28,30]:

$$x = x_0 \sin(\omega t) \quad (5)$$

$$v = x_0 \omega \cos(\omega t) \quad (6)$$

$$a = -x_0 \omega^2 \sin(\omega t) \quad (7)$$

a maksimalna brzina u toku jednog ciklusa oscilacija je $x_0 \omega$.

Za Re_o vrednosti u opsegu 100–300 vrtložni prstenovi se aksisimetrično formiraju u svim ćelijama između pregrada, strujanje pokazuje karakteristike bliske klipnom strujanju. Sa povećanjem vrednosti Re_o broja, simetrija se narušava, mešanje postaje intenzivnije i haotičnije i postaje slično mešanju u reaktorima sa mehaničnim mešanjem [27,28,30–32].

Drugi bezdimenzioni broj koji opisuje mehaniku fluida u reaktoru sa oscilirajućim tokom je Strouhalov broj, St_r , i predstavlja meru efektivnog širenja vrtloga. Definisan je kao odnos unutrašnjeg prečnika reaktora i dužine klipa za formiranje oscilacija [11,27,28]:

$$St_r = \frac{D}{4\pi x_0} \quad (8)$$

Sa povećanjem vrednosti ovog broja, povećava se i bezdimenziona srednja dužina vrtloga koji nastaju pri likom oscilovanja fluida [6,28].

Odnos Re brojeva toka sa oscilacijama i bez njih, odnosno, odnos njihovih brzina dat je sledećom jednačinom [23]:

$$\psi = \frac{Re_o}{Re_n} \quad (9)$$

Da bi se kvantifikovala aksijalna disperzija koriste se Pekletov broj:

$$Pe = \frac{u z}{De} \quad (10)$$

i Šmitov broj:

$$Sc = -\frac{\mu}{\rho De} \quad (11)$$

gde je z dužina reaktora, a De koeficijent aksijalne disperzije [11].

Radni uslovi

Kod reaktora sa oscilirajućim tokom, oscilirajući tok je superponiran na postojeći srednji tok. To znači da je nominalni Reynoldsov broj toka fluida na ulazu vezan za srednju površinsku brzinu fluida, tj. određen je zapre-

minskim protokom, a oscilatorni Reynoldsov broj je određen intenzitetom oscilacija. Uobičajno je da se površinska brzina podešava da bi se dobio željeni protok, čime se podešava vreme zadržavanja i na taj način se određuje kapacitet i dužina reaktora. Potom se biraju oscilatorni uslovi tako da bude veći od Re_n čime se obezbeđuje da superponirane oscilacije diktiraju režim mešanja [15]. Važno je napomenuti da postoje minimalne vrednosti Reynoldsovog broja potrebne za postizanje strujanja: za ulazni tok $Re_n > 50$, i za oscilatorni tok [15,32,33]. Skorija istraživanja su pokazala da je odnos brzina, ψ , veoma bitan prilikom definisanja raspodele vremena zadržavanja u reaktoru sa oscilirajućim tokom. Preporučuje se da ovaj odnos brzina bude u opsegu $2 \leq \psi \leq 6$, da bi se u reaktoru ostvarilo strujanje približno klipnom strujanju [12,34]. Istraživanja su pokazala da se kod reaktora sa oscilirajućim tokom raspodela vremena zadržavanja dobro opisuje kaskadnim modelom strujanja, a da je za klipno strujanje, broj idealno izmešanih sudova u nizu manji od broja ćelija između pregrada. Broj teorijskih sudova u nizu $N \geq 10$ se smatra dovoljnim za postizanje strujanja koje se približava klipnom strujanju [15,34]. Srednje vreme zadržavanja se izračunava na osnovu površinske brzine (zapreminskog protoka), kao i kod klasičnih cev-nih reaktora.

Izračunavanje gustine energije

U kontinualnim reaktorima sa oscilirajućim tokom, gubitak snage potiče i od osnovnog i od oscilirajućeg toka. Pad pritiska usled proticanja fluida kroz reaktor u kojem se nalaze pregrade se može izračunati primenom standardne jednačine za protok kroz otvore koja je proširena članom koji predstavlja ukupan broj identičnih pregrada, N_B :

$$\Delta P = N_B \frac{\rho u^2}{2C_0} \left(\frac{1}{S^2} - 1 \right) \quad (12)$$

gde je C_0 standardni koeficijent otvora i najčešće ima vrednost 0,6, a S predstavlja površinu otvorenog dela pregrade (prstena) definisanu jednačinom (2) [15].

Zbog uticaja oscilirajućeg toka, pad pritiska osnovnog toka ima veću vrednost u odnosu na pad pritiska kada je tok stacionaran, odnosno kada nema uticaja oscilacija. Odnos povećanja pritiska osnovnog toka se definiše na sledeći način [20]:

$$\zeta = \left[1 + \left(\frac{4\psi}{\pi} \right)^3 \right]^{1/3} \quad (13)$$

Snaga po jedinici zapremine, odnosno gustina snage ε_n , osnovnog toka je data jednačinom (14):

$$\varepsilon_n = \Delta P \frac{\alpha_c}{V} u \zeta = \Delta P \frac{u}{z} \zeta \quad (14)$$

pri čemu α_c predstavlja površinu poprečnog preseka reaktora, V ukupnu zapreminu, a u površinsku brzinu [20]. Da bi se izračunao gubitak snage oscilatorne komponente toka, može se iskoristiti jednačina kvazi-stacionarnog toka [2,23,25], gde je prosečna snaga po jedinici zapremine, ε_v , definisana na sledeći način:

$$\varepsilon_v = \frac{2N_B \rho (x_0 \omega)^3}{3\pi C_0^2 z} \left(\frac{1}{S^2} - 1 \right) \quad (15)$$

Skorija istraživanja pokazuju da se, ukoliko je Strouhalov broj, St_n , veći od 0,2, gubitak snage može preciznije odrediti po modelu [15]:

$$\varepsilon_v = \frac{3N_B \rho \omega^3 x_0^2 l}{Sz} \quad (16)$$

gde je sa l označena dužina na kojoj se odvija mešanje usled vrtložnog strujanja i empirijski je utvrđeno da ima vrednost od 0,009.

Suma gubitka snage za osnovni tok (jednačina (14)) i gubitka snage oscilirajućeg toka (jednačine (15) ili (16)) predstavlja ukupan gubitak snage u ROT [15]:

$$\varepsilon_t = \varepsilon_n + \varepsilon_v \quad (17)$$

POBOLJŠANJE PRENOSA MASE U ROT

Zapreminski koeficijent prenosa mase, $k_1 \alpha$, zavisi od uslova strujanja, odnosno mešanja u reaktoru i fizičkih karakteristika fluida. U reaktoru sa oscilirajućim tokom, usled pojave vrtloga, koeficijent prenosa mase je značajno veći nego u klasičnim cev-nim reaktorima, pri istim nominalnim protocima. U ROT rastojanje između pregrada je ključni projektni parametar koji utiče na dužinu vrtloga u ćelijama duž reaktora, pa time i na koeficijent prenosa mase. Ukoliko su pregrade previše blizu jedna drugoj, generisanje vrtloga može biti prigušeno što ograničava rast vrtloga i time štetno utiče na najbitniji mehanizam cirkulisanja fluida od zida reaktora do centra. Kao posledica ovoga javlja se mali koeficijent prenosa mase u sistemu. Ako su pregrade isuviše udaljene jedna od druge, vrtlozi koji se formiraju iza pregrade, ne mogu efektivno da pokriju zapreminu između dve pregrade. U ovom slučaju se stvaraju „slobodne“ zone u kojima se vrtlozi mogu rasformirati ili smanjiti, što takođe vodi ka slabijem ukupnom mešanju u uređaju. Jasno je da je optimalno rastojanje između pregrada u reaktoru sa oscilirajućim tokom ono pri kojem se postiže maksimalna dužina vrtložnog kretanja u ćelijama reaktora, bez njihovog prigušenja [35].

Ni i Gao [35] su eksperimentalno pokazali da koeficijent prenosa kiseonika između vazduha i vode raste sa povećavanjem rastojanja između pregrada u vertikalnim reaktorima sa oscilirajućim tokom prečnika 50 i 100 mm i visina 525 i 1050 mm, do vrednosti $1,8D$, a da sa daljim povećanjem rastojanja vrednost koeficijenta

prenosa mase opada. Autori su predložili da se reaktor sa oscilirajućim tokom projektuje tako da rastojanje između pregrada bude $1,5D$ [35].

Takođe, autori su utvrdili [35] da vrednost k_1a , raste sa povećanjem frekvencije i amplitude oscilacija. Pri tom su uočili da za veće vrednosti amplitude, povećanje frekvencije rezultira znatno izraženijim rastom vrednosti k_1a , nego pri istoj promeni frekvencije za manje amplitude. Ovo ukazuje da promene amplitude oscilacija imaju veći uticaj na k_1a nego promene frekvencije jer amplituda oscilacija kontroliše dužinu vrtloga duž kolone [20,35].

Oliviera i Ni [36] su pokazali da je vrednost zapreminskog koeficijenta prenosa mase u dvofaznom sistemu voda–vazduh u ROT četiri puta veća od vrednosti koja se ostvaruje u barbotажnoj koloni i da, ukoliko raspodeljivač gasa ima jedan otvor, k_1a ima 13 puta veću vrednost. Ni i saradnici, kao alternativno objašnjenje za poboljšani prenos mase u reaktorima sa oscilirajućim tokom, iznose tvrdnju da ravnomerna raspodela brzine smicanja vodi ka stvaranju tanjih filmova tečnosti u reaktoru, pa otuda i povećanje vrednosti koeficijenta prenosa mase, k_1 [23,37].

Na slici 5 je prikazana zavisnost zapreminskog koeficijenta prenosa mase od gustine energije u reaktoru sa mehaničkim mešanjem (RMM) zapremine 2 l i reaktoru sa oscilirajućim tokom (ROT) prečnika $D = 50$ mm u toku reakcije fermentacije ćelija kvasca *Saccharomyces cerevisiae*. Sa slike 5 se može uočiti da je koeficijent prenosa mase u reaktoru sa oscilirajućim tokom 75% veći nego u reaktoru sa mehaničkim mešanjem [38].

POBOLJŠANJE PRENOSA TOPLOTE U ROT

Prenos toplote prinudnom konvekcijom u cevnim sistemima takođe zavisi od uslova strujanja. Kada je strujanje fluida kroz cev potpuno turbulentno, brzina

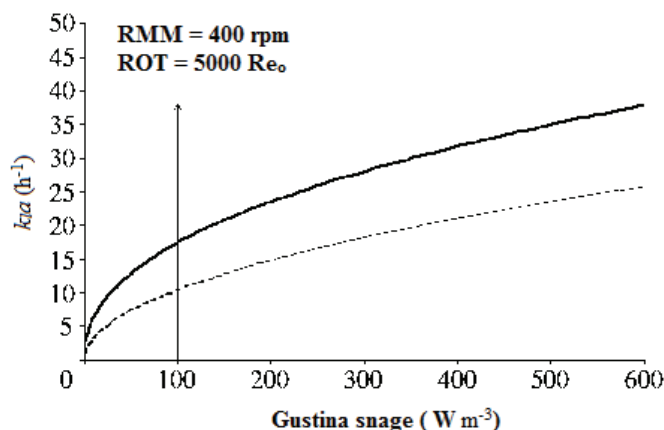
prenosa toplote je relativno velika zahvaljujući radijalnom mešanju koje se javlja pri ovakvom proticanju. Ukoliko su brzine strujanja fluida male ili srednje, odnosno strujanje je laminarno, nema dobrog radijalnog mešanja, te je brzina prenosa toplote smanjena [21]. Oscilatorno kretanje fluida kroz cevni reaktor sa pregradama daje mogućnost poboljšanja prenosa toplote, slično kao kod prenosa mase.

Mackley i Stonestreet [21] su predložili model kojim se za Re_n u opsegu od 100 do 1200 i Re_o u opsegu od 0 do 800 može predvideti vrednost Nuseltovog broja:

$$Nu = 0,35Re_n^{1,3}Pr^{1/3} + 0,3 \left[\frac{Re_o^{2,2}}{(Re_n + 800)^{1,25}} \right] \quad (18)$$

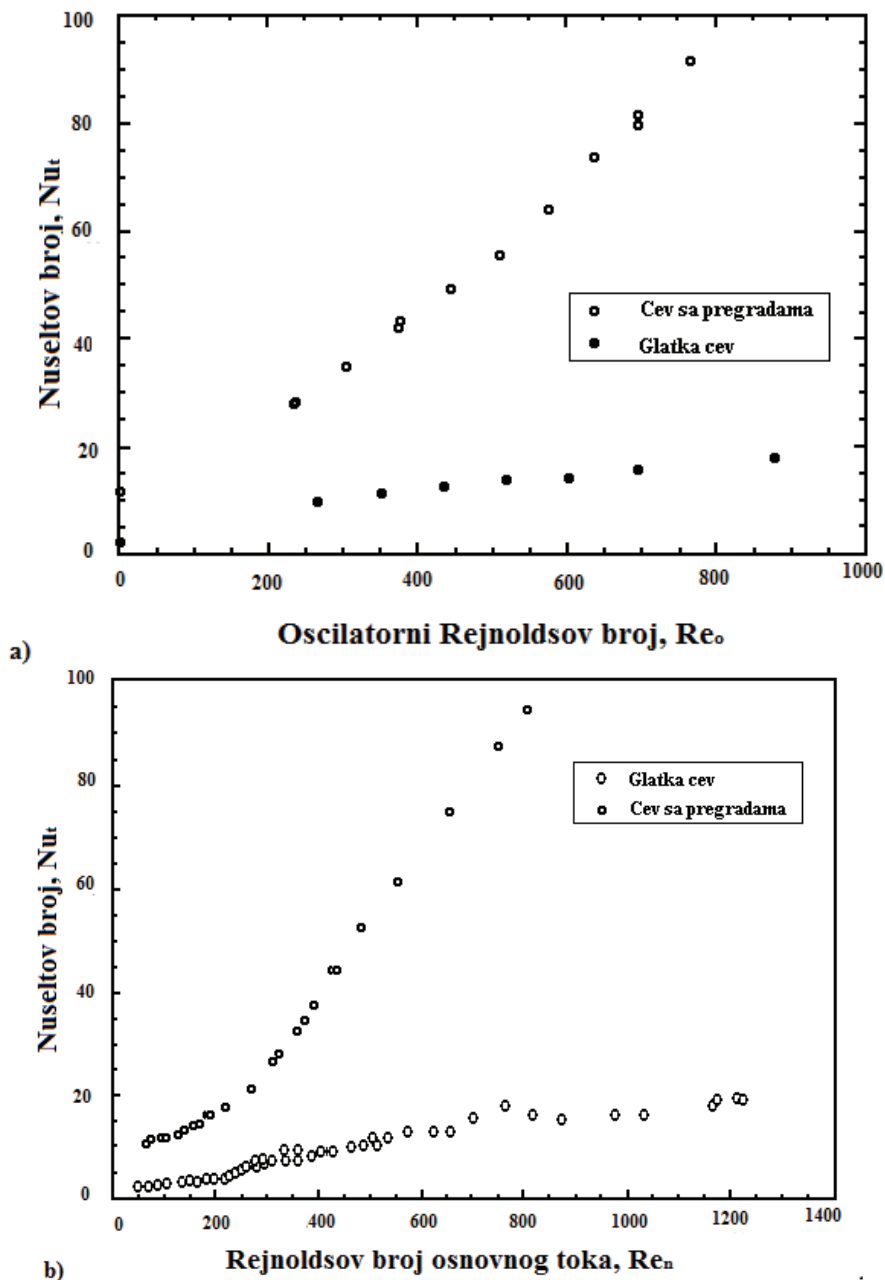
Prvi član zbira u jednačini (18) odgovara stacionarnom strujanju koje doprinosi prenosu toplote i sličan je jednačini koju predlaže Dittus Boelter koja odgovara turbulentnom strujanju, s tim što eksponent od Re_n ima veću vrednost jer uključuje i uticaj prisustva pregrada. Drugi član se odnosi na povećanje Nu broja usled oscilirajućeg toka. Vrednosti Pr i Nu autori su određivali u svakom eksperimentu i njihova međusobna zavisnost nije potpuno utvrđena.

Glavna prednost uređaja sa oscilirajućim tokom je u tome što dobar prenos toplote može da se ostvari pri malim vrednostima Re_n . Autori su pokazali da je vrednost Nu broja u reaktorima sa oscilirajućim tokom 30 puta veća u odnosu na konvencionalne reaktore. Na slici 6a je prikazan uticaj prisustva pregrada na povećanje Nu broja pri oscilacijama u glatkoj cevi i u cevi sa pregradama za $Re_n = 130$. Na slici 6b je data zavisnost Nu od Re_n u glatkim i cevima sa pregradama bez oscilacija fluida [21]. Sa slike 6b se može uočiti i da samo prisustvo pregrada u uređaju utiče na povećanje Nu broja.



Slika 5. Zapreminski koeficijent prenosa mase u reaktoru sa mehaničkim mešanjem (RMM – isprekidana linija) i u reaktoru sa oscilirajućim tokom (ROT – puna linija) u zavisnosti od gustine energije. Adaptirano iz ref. [38] uz odobrenje izdavača Royal Society Publishing.

Figure 5. Volumetric mass transfer coefficient in STR (dashed line) and in OFR (solid line) depending on power density. Adopted from ref. [38] with the approval of publisher Royal Society Publishing.



Slika 6. Upoređivanje prenosa toplote u glatkim i cevima sa pregradama. a) Zavisnost Nu broja od Re_o za $Re_n = 130$; b) zavisnost Nu od Re_n za $Re_o = 0$. Adaptirano iz ref. [21] uz odobrenje izdavača Elsevier.

Figure 6. Comparison of heat transfer efficiency for a smooth and a baffled tube. a) Nu number dependence on Re_o for $Re_n = 130$; b) Nu number dependence on Re_n for $Re_o = 0$. Adapted from ref. [21] with the approval of publisher Elsevier.

SMANJENJE BRZINE SMICANJA U ROT

Smicajni naponi predstavljaju veoma bitan faktor za bioprocese koji uključuju ćelije ili velike molekule kao što su enzimi, jer pri velikim naponima može doći do njihovog oštećenja ili deaktivacije. Brzina smicanja se definiše kao stepen promene brzine kojom jedan sloj fluida struji preko drugog, paralelnog sloja [38].

Ni i saradnici [18] su dali korelacije koje povezuju brzinu smicanja ($\bar{\gamma}$) i gubitak energije (ϵ) sa oscilatornim Reynoldsonim brojem, Re_o , u ROT:

$$\bar{\gamma} = 6 \times 10^{-4} Re_o^{1,2}, \quad 251 \leq Re_o \leq 4021 \quad (19)$$

gde je koeficijent korelacije 98%. Gubitak energije se može odrediti pomoću jednačine:

$$\epsilon = 7,54 \times 10^{-13} Re_o^3 \quad (20)$$

Kombinovanjem jednačina (19) i (20) dobija se izraz koji povezuje brzinu smicanja i gubitak energije:

$$\bar{\gamma} = 62,6 \epsilon^{0,4} \quad (21)$$

Srednja vrednost brzine smicanja u sudu sa mehaničkim mešanjem, $\dot{\gamma}_{ST}$, je direktno proporcionalna brzini mešanja. Metzner i Otto (1957. god) su predložili jednačinu za njeno izračunavanje koja važi za male vrednosti Rejnoldsovog broja [18]:

$$\dot{\gamma}_{ST} = kN_o \quad (22)$$

gde je sa N_o označena rotaciona brzina mešalice u rpm, a sa k konstanta koja zavisi od dizajna mešalice i tipa fluida. Calderbank i Moo-Young (1961) su predložili sledeću korelaciju kojom se k definiše kao:

$$k = B \left(\frac{4n}{3n+1} \right)^{\frac{n}{1-n}} \quad (23)$$

pri čemu je n indeks čija vrednost zavisi od reoloških karakteristika fluida, a B konstanta čija je vrednost 11.

U tabeli 2 su date srednje vrednosti brzine smicanja pseudo-plastičnog fluida u posudi sa mehaničkim mešanjem i koloni sa oscilirajućim tokom pri maksimalnoj vrednosti amplitude od 8 mm [18]. Pri tome vrednosti broja obrtaja mešalice odgovaraju frekvenciji oscilovanja, u cilju adekvatnog poređenja.

Tabela 2. Vrednost srednjih brzina smicanja u posudi sa mehaničkim mešanjem i u koloni sa oscilirajućim tokom [18]
Table 2. A comparison of the mean strain rate in a stirred tank and an oscillatory flow reactor [18]

Parametar	f / Hz; N_o / rpm			
	0,4; 24	0,8; 48	1,2; 72	1,6; 96
$\dot{\gamma}_{ST}$ / s	4,2	8,4	12,6	16,8
$\bar{\gamma}$ / s	3,5	7,1	10,1	13,3

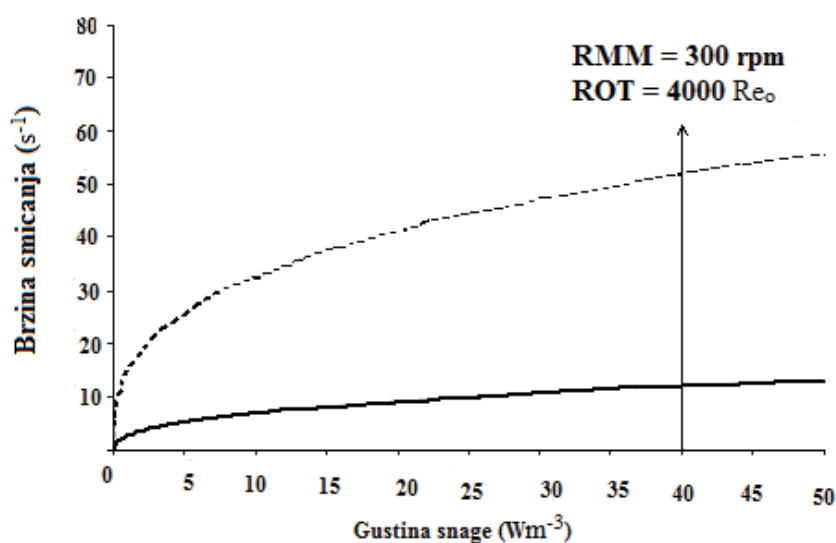
Evidentno je da je za istu pobudu po minuti vrednost srednje brzine smicanja niža u koloni sa oscilirajućim tokom prečnika 50 mm nego u posudi sa mehaničkim mešanjem prečnika 457 mm, s tim što ovakve brzine rotacije u posudi izazivaju mešanje malog intenziteta. Slika 7 pokazuje da je za isti unos energije od 40 W m^{-3} , srednja brzina smicanja u reaktoru sa oscilirajućim tokom 5 puta manja nego u reaktoru sa mehaničkim mešanjem [38].

Pored toga što su dimenzije uređaja sa mehaničkim mešanjem veće, srednja brzina smicanja fluida je veća. Uzevši u obzir ovu činjenicu i dimenzije posmatranih uređaja, zaključuje se da je kolona sa oscilirajućim tokom znatno bolji uređaj u pogledu smicajnih napona od reaktora sa mehaničkim mešanjem [18]. Prikazani rezultati ukazuju da su brzine smicanja u ROT, manje i od zabeleženih u pneumatskim reaktorima sa spoljašnjom recirkulacijom. Ovi uređaji su alternativa reaktorima sa konvencionalnim mešanjem, za biohemijske procese, upravo zbog nižih smicajnih napona i većih brzina prenosa toplote i mase [39,40].

RASPODELA VREMENA ZADRŽAVANJA U ROT

U kontinualnim cevnim sistemima zahteva se uska raspodela vremena zadržavanja (RVZ), odnosno približno klipno strujanje, pa zbog toga RVZ predstavlja važan parametar koji utiče na rad reaktora [34]. Uslovi oscilatornog mešanja (frekvencija i amplituda) definišu i kvantifikuju raspodelu vremena zadržavanja u ROT [34].

Direktnim rešavanjem jednačina Navie–Stouksa (Navier–Stokes) može se dobiti tačna slika strujanja oscilirajućeg toka koja važi samo za aksisimetrični režim strujanja fluida (za $Re_o < 250$). S obzirom da se često



Slika 7. Srednja vrednost brzine smicanja u reaktoru sa oscilirajućim tokom, $D = 50 \text{ mm}$ (ROT – puna linija) i reaktoru sa mehaničkim mešanjem zapremine 2 l (RMM – isprekidana linija). Adaptirano iz ref. [38] uz odobrenje izdavača Royal Society Publishing.

Figure 7. Average shear rates for a 50 mm OFR (solid line) and 2 l STR (dashed line). Adopted from ref. [38] with the approval of publisher Royal Society Publishing.

zahtevaju vrednosti Re_0 veće od 250, raspodela vremena zadržavanja u ROT se najčešće opisuje pomoću sledećih približnih modela [34]:

1) disperzioni model, gde se reaktor posmatra kao kontinualni sistem i

2) kaskadni model, gde je reaktor podeljen na jednake, diskretne delove.

U većini radova koji se odnose na mešanje fluida pomoću oscilirajućeg toka koristi se disperzioni model sa jednim parametrom – koeficijentom aksijalne disperzije. Kvantifikovanje aksijalne disperzije je od praktičnog značaja za reaktore sa oscilirajućim tokom jer se dobijene vrednosti mogu iskoristiti za predviđanje raspodele vremena zadržavanja i za velike i za male reaktore [41]. Ispitivanja aksijalne disperzije u uređajima sa oscilirajućim tokom različitih dimenzija su pokazala tri zajedničke karakteristike:

1) vrednost koeficijenta aksijalne disperzije je mala, bliska onoj koja se javlja u uređajima sa približno klipnim strujanjem;

2) vrednosti koeficijenta aksijalne disperzije dobijene primenom različitih modela su približne;

3) ne postoji značajna razlika u aksijalnoj disperziji između šaržnih i kontinualnih operacija kada je Re_0 veće ili jednako Re_n . U ovim uslovima uticaj oscilacija prevazilazi uticaj osnovnog toka na koeficijent aksijalne disperzije, De , osim u slučaju veoma niskih frekvencija [41].

Pretpostavlja se da se za dovoljno velike vrednosti Re_n može primeniti teorija Kolmogorova (*Kolmogoroff*, 1941) [42], pa se koeficijent aksijalne disperzije može izraziti kao:

$$De = l^3 \frac{1}{\varepsilon^3} \quad (24)$$

gde l predstavlja karakterističnu dimenziju sistema, a ε gubitak energije za datu geometriju.

Ako se uzme da je gubitak energije približno jednak:

$$\varepsilon \approx x_0^3 \omega^3 \frac{(1-s^2)}{s^2 L} \quad (25)$$

gde je L bezdimenziono rastojanje između pregrada:

$$L = \frac{1}{N_b} \quad (26)$$

smenom jednačine (25) u jednačinu (24) dobija se sledeći izraz:

$$De \approx l^{4/3} (x_0 f) \left[\frac{(1-s^2)}{s^2 L} \right]^{1/3} \quad (27)$$

Bezdimenzioni disperzni broj može se izračunati iz sledeće relacije [5]:

$$\frac{1}{Pe} = \frac{De}{uL} = \frac{De L}{l^2 u} = \frac{De \tau}{l^2} \quad (28)$$

gde je sa τ označeno srednje vreme zadržavanja.

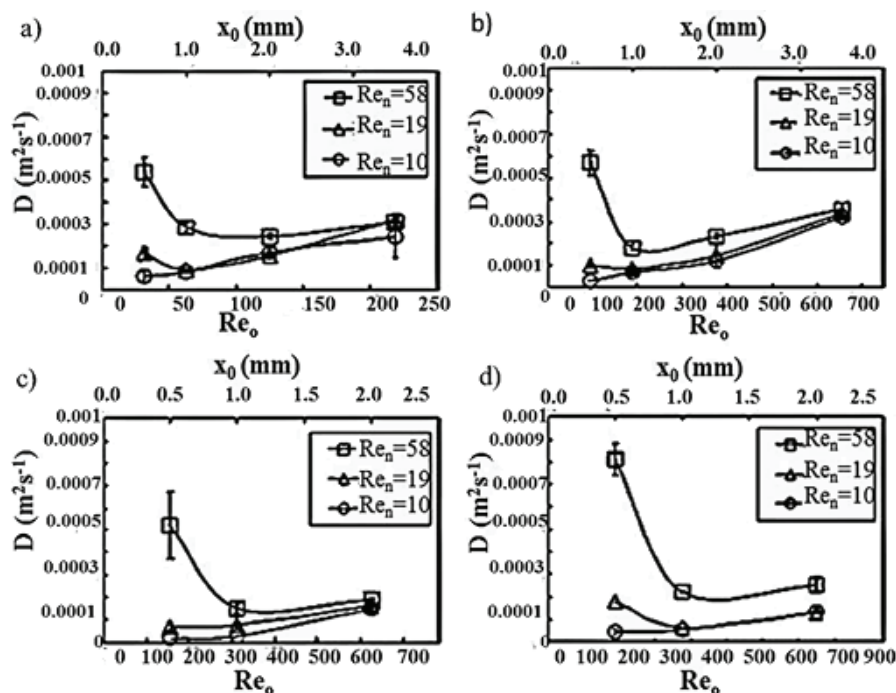
Zavisnost koeficijenta aksijalne disperzije od uslova oscilovanja u mezo-reaktoru (manje dimenzije) sa oscilirajućim tokom prikazana je na slici 8. Sa slike 8 se može zaključiti da koeficijent aksijalne disperzije blago raste sa porastom Re_0 , za niske vrednosti Re_n . Međutim, za veću vrednost Re_n , De je značajno veći, zatim naglo opada sa porastom Re_0 , da bi potom imao isti trend blagog porasta (ima minimalnu vrednost). Ovaj efekat je naročito izražen za više frekvencije oscilovanja (slika 8c i d).

Primena disperzionog modela se zasniva na određivanju srednjeg vremena zadržavanja statističkom analizom podataka, pod pretpostavkom da imaju Gausovu raspodelu. Koeficijent aksijalne disperzije se određuje na osnovu izmerenih vrednosti koncentracije obeležene supstance na izlazu iz reaktora, s pretpostavkom o savršenom impulsu na ulazu. Ukoliko impuls na ulazu nije savršen, koriste se vrednosti merenja u dve tačke [34].

Kaskadni model predstavlja drugi jednoparametarski model i pretpostavlja da fluid protiče kroz niz sudova sa idealnim mešanjem. Da bi se eksperimentalno odredio, ovaj model takođe zahteva primenu metode obeležene supstance za koju se pretpostavlja da u sistem ulazi kao idealna impulsna ili stepenasta promena [34].

Na slici 9 se može videti da raspodela vremena zadržavanja zavisi i od amplitude i od frekvencije oscilacija. Na slici 9 se može zapaziti da postoji optimalna oblast amplituda i frekvencija za koje je broj sudova u nizu (ili ćelija u reaktoru), N , najveći, odnosno aksijalna disperzija najmanja. Sa slike 9 se može zaključiti da je N veći u oblasti nižih frekvencija i viših ili srednjih amplituda. Interesantno je uočiti i to da se N povećava sa povećavanjem Re_n , kao i da u tom slučaju dolazi do smanjenja uticaja frekvencije i amplitude (manje izražen maksimum). Treba napomenuti da je ovaj rezultat u suprotnosti sa rezultatima prikazanim na slici 8, gde se za veće vrednosti Re_n dobijala veća disperzija, a ne manja. To pokazuje da se raspodela vremena zadržavanja u ROT treba dodatno i detaljnije ispitati i da ona može da zavisi i od dodatnih faktora, kao što su geometrija sistema i sl.

Stonestreet i van der Veecken [34] su izveli kaskadni model za ROT koji se u osnovi zasniva na modelu koji je predložio Levenspiel [43], a na osnovu analize eksperimenata sa obeleženom supstancom i impulsnom pobudom. Oni su na osnovu kaskadnog modela i eksperimentalnih rezultata dobili optimalan broj sudova sa idealnim mešanjem u nizu – N . Ako se sa N označi teorijski broj sudova sa idealnim mešanjem dobijen iz kaskadnog modela, a sa M broj realnih ćelija u reaktoru,



Slika 8. Koeficijent aksijalne disperzije u zavisnosti od vrednosti Re_0 za $Re_n = 10, 19$ i 58 pri frekvencijama, f , od: a) 2, b) 6, c) 10 i d) 12 Hz. Adaptirano iz ref. [5] uz odobrenje izdavača Elsevier.
Figure 8. Axial dispersion coefficient as a function of Re_0 , for $Re_n = 10, 19$ and 58 at different oscillation frequencies, f : a) 2, b) 6, c) 10 and d) 12 Hz. Adopted from ref. [5] with the approval of publisher Elsevier.

onda se koeficijent efikasnosti mešanja u ROT može predstaviti sledećom jednačinom:

$$\eta = \frac{N}{M} \quad (29)$$

Koeficijent efikasnosti mešanja uvek ima vrednost manju od 1, odnosno teorijski broj sudova sa idealnim mešanjem dobijen primenom kaskadnog modela, N , je manji od realnog broja ćelija u ROT, M [34].

U reaktorima sa oscilirajućim tokom fluida u kojima je prisutna i čvrsta faza (reaktant, katalizator ili proizvod reakcije) slika strujanja je komplikovanija, jer pored vrtloženja fluida dolazi i do složenog kretanja čestica. Za ove sisteme jednoparametarski modeli raspodele vremena zadržavanja (disperzioni ili kaskadni) nisu dovoljno precizni u opisu slike strujanja čestica. U ovom slučaju adekvatniji su višeparametarski modeli strujanja, koji pored aksijalnog mešanja predviđaju postojanje stagnantnih zona čestica i njihovo ponašanje, koje se realno mogu očekivati u ROT [44,45].

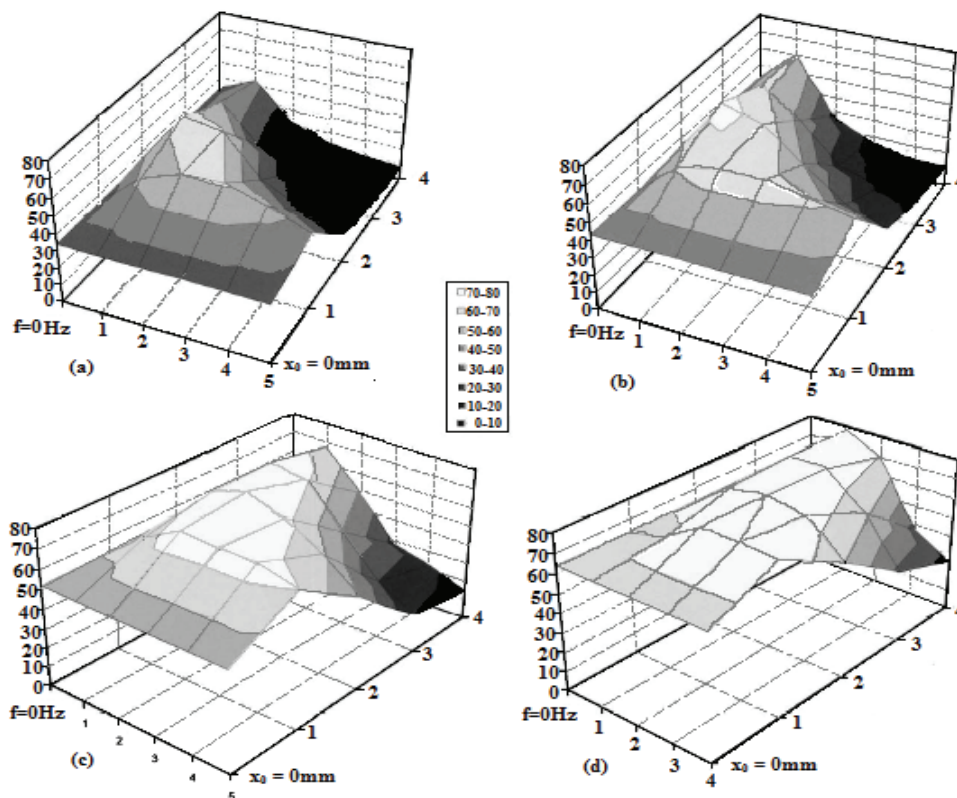
PRIMERI INTENZIFIKACIJE PROCESA PRIMENOM REAKTORA SA OSCILIRAJUĆIM TOKOM

Zbog svojih performansi i uslova rada, reaktor sa oscilirajućim tokom našao je široku primenu u intenzifikaciji procesa. Pogodan je za reakcije sa dugim reakcionim vremenom (duže od 10 min) koje se u drugim, klasičnim uređajima odvijaju šaržno. Mehanizam meša-

nja i efikasni prenos toplote i mase u ovom tipu uređaja omogućava njihovu primenu u procesima u kojima se javljaju ćelije kultura mikroorganizama, kristalizaciji farmaceutskih i drugih proizvoda, dobijanju biogoriva, polimerizaciji, separacionim procesima, procesima prečišćavanja otpadnih voda i dr. [29].

Reaktor sa oscilirajućim tokom nudi poboljšano i uniformnije mešanje pri niskim vrednostima smicajnih napona u odnosu na konvencionalne uređaje. Ova prednost omogućava upotrebu u biohemijskim i biomedicinskim procesima koji uključuju ćelije kultura mikroorganizama koje su veoma osetljive na smicanje i za čiji rast je neophodan dobar prenos mase [16,29,38]. Vrednost koeficijenta prenosa mase kiseonika potrebnog za rast ćelija kvasca iz roda *Saccharomyces cerevisiae*, k_a , je u fermentatoru sa oscilirajućim tokom 75% veća nego u klasičnom reaktoru sa mehaničkim mešanjem [20]. Istraživanja su pokazala da i proizvodnja pululana iz obnovljivih, prirodnih izvora može da se ubrza upotrebom fermentatora sa oscilirajućim tokom. Upoređujući vrednosti koncentracije pululana dostignute za iste operative uslove, zaključuje se da se u fermentatoru sa oscilirajućim tokom, u odnosu na fermentator sa mehaničkim mešanjem, postigne ista koncentracija pululana, ali za znatno kraće vreme (96 h u fermentatoru sa mehaničkim mešanjem, a 37 h u fermentatoru sa oscilirajućim tokom) [16].

U farmaceutskoj industriji jedna od ključnih operacija je vraćanje proteina u prvobitno konformacijsko



Slika 9. Uticaj amplitude i frekvencije na raspodelu vremena zadržavanja za Re_n vrednosti: a) 95; b) 127; c) 190; d) 252. Adaptirano iz ref. [34] uz odobrenje izdavača Elsevier.

Figure 9. Effect of amplitude and frequency on residence time distribution for the following Re_n values: a) 95; b) 127; c) 190; d) 252. Adopted from ref. [34] with the approval of publisher Elsevier.

stanje na kraju procesa [38], što se uglavnom odvija u reaktorima sa mehaničkim mešanjem. Pri uvećanju razmera reaktora sa mehaničkim mešanjem dolazi do stvaranja zona „slabijeg“ mešanja, tj. smanjuje se efikasnost mešanja, što negativno utiče na vraćanje proteina u prvobitno konformacijsko stanje [22,38]. Lee i saradnici [46,47] su eksperimentalno pokazali da se vraćanje proteina u prvobitno konformacijsko stanje može vršiti efikasno u reaktoru sa oscilirajućim tokom. U ovom primeru, prednost reaktora sa oscilirajućim tokom u odnosu na konvencionalne reaktore ogleda se u tome što uvećanje razmera ovog reaktora nema uticaja na efikasnost mešanja, a samim tim i na stepen regeneracije proteina [22,38,47].

Efikasnost mešanja je jedan od najbitnijih faktora koji utiču na strukturu i kvalitet kristala nastalih kristalizacijom. Upoređivanjem morfologije kristala paracetamola dobijenih kristalizacijom u reaktoru sa mehaničkim mešanjem i šaržnog reaktora sa pulzacijama, dolazi se do zaključka da se u reaktoru kod kojeg se mešanje ostvaruje oscilovanjem fluida proizvode kristali pravilnijeg oblika sa manje grešaka u strukturi [48]. Ispitivanja kristalizacije α -glutaminske kiseline u reaktoru sa oscilirajućim tokom pokazuju da širina metastabilne zone opada sa povećanjem intenziteta mešanja

i da je značajno manja u odnosu na zonu formiranu u reaktoru sa mehaničkim mešanjem [49].

Reaktor sa oscilirajućim tokom se pokazao i kao efikasan uređaj za proizvodnju biogoriva. U toku proizvodnje bioetanola iz celuloznih sirovina, enzimska saharifikacija celuloze do glukoze i fermentacija glukoze do etanola se u ROT odigravaju istovremeno, što predstavlja prednost. Stepenn konverzije sirovine je približan stepenu konverzije ostvarenom u laboratorijskom šaržnom reaktoru, ali se postiže za 25 sati kraće [50]. Reakcija transesterifikacije biljnog ulja, kojom nastaje biodizel, se u reaktoru sa oscilirajućim tokom odvija kontinualno 30 min na temperaturi od 50 °C. U šaržnom reaktoru se navedena reakcija dešava na višoj temperaturi i traje 60 min [51]. Biobutanol kao biogorivo potencijalno je bolje od etanola i može se dobiti aerobnom fermentacijom sirovina. Masnguta i Harvey su pokazali da proizvodnja biobutanola može biti unapređena ukoliko se aerobna fermentacija odvija u reaktoru sa oscilirajućim tokom. Najveća produktivnost postignuta u ovakvom bioreaktoru ($0,22 \text{ g l}^{-1} \text{ h}^{-1}$) je 38% veća od maksimalne vrednosti ostvarene u bioreaktoru sa mehaničkim mešanjem [52].

Reaktori sa oscilirajućim tokom su pogodni za intenzifikovanu proizvodnju polimera i postoji više aplikacija koje su komercijalizovane. Reaktor u kojem se pome-

raju pregrade i time ostvaruje mešanje fluida, korišćen je za proizvodnju čestica reakcijom polimerizacije. Dimenzije i morfologiju čestica moguće je kontrolisati bez obzira da li reaktor radi šaržno ili kontinualno zahvaljujući dominaciji superponiranih oscilacija koje mešaju fluid u radijalnom pravcu, i obezbeđuju klipno ili približno klipno strujanje u kontinualnim sistemima. Ovakav vid mešanja u kombinaciji sa približno konstantnim intenzitetom turbulencija u reaktoru vodi ka ravnomernoj raspodeli veličina čestica sa velikim stepenom ponovljivosti [53].

Rezultati radova [2,4,54] pokazuju da proizvodnja polimetilmetakrilata i poliakrilamida u reaktoru sa oscilirajućim tokom ima visok stepen ponovljivosti kvaliteta proizvoda (~90%) sa približno Gausovom raspodelom veličine čestica, pri čemu je broj finih čestica konstantan i manji od 5%, za razliku od reaktora sa mehaničkim mešanjem gde je udeo finih čestica 8 do 10%. Veličina čestica, kao i raspodela veličine čestica se jednostavno može kontrolisati odabirom uslova oscilovanja, pri čemu hemijska reakcija ostaje nepromenjena [52]. Eksperimentalna istraživanja su pokazala da je lakše suspendovati čestice oscilacijama visokih frekvencija i malih amplituda, nego oscilacijama nižih frekvencija i velikih amplituda. U reaktoru sa oscilirajućim tokom ne samo da čestice ostaju suspendovane, već je moguće suspendovati ih za nekoliko sekundi ukoliko su istaložene [55].

Još jedan primer poboljšanja je reakcija između *n*-butilbromida i natrijum fenofalata u prisustvu katalizatora koji prelazi iz jedne u drugu fazu u reaktoru kod kojeg se pomeraju pregrade i ostvaruje oscilovanje fluida. Ova reakcija počinje da se odvija pri manjem unosu energije (nakon jednog minuta) u odnosu na reaktor sa mehaničkim mešanjem, a pri tom se i postiže veći stepen konverzije [56,57].

Pored navedenih primena u reaktorskom inženjersvu, ROT se mogu primeniti u procesima prečišćavanja otpadnih voda, kao i za druge separacione procese. U procesu prečišćavanja vode, flokulacija je operacija u kojoj se male čestice, u prisustvu polimera, spajaju gradeći flokule dovoljno velike da bi se mogle ukloniti filtracijom ili stabilizovati. Procenat flokulacije bentonita je u šaržnom flokulatoru sa pregradama, kod kojeg se mešanje fluida postiže delovanjem meha postavljenog sa donje strane uređaja (oscilatorno mešanje), približno isti kao i u flokulatoru sa mehaničkim mešanjem, s tim što se taj nivo u flokulatoru sa pregradama postiže pri znatno manjim vrednostima brzine smicanja [58].

Oslanjajući se na istraživanja Mackley i saradnika [59], u Univerzitetu u Kembridžu istraživači Fabiyi i Skelton [60] su 1999. godine ispitivali reakciju oksidacije koja se može primeniti u tretmanu otpadnih voda u fotokatalitičkom reaktoru sa pulsirajućim fluidom. Čestice, nosači katalizatora TiO_2 bile su suspen-

dovane u tečnoj fazi pomoću pulzacija fluida izazvanih delovanjem dijafragme postavljene u dno reaktora, odakle je je uvođena i gasovita faza. Kataliza je inicirana ultraljubičastim zračenjem čiji se izvor nalazio van reaktora [60], a utvrđeno je da je efikasnost iskorišćenja fotona veća u odnosu na konvencionalne fotohemijske reaktore [5,23,32].

Separacioni procesi pomoću adsorpcije zastupljeni su u hemijskoj, petrohemijskoj i biohemijskoj industriji. Separacija adsorpcijom se zasniva na prenosu mase kroz jednu ili više kolona sa pakovanim slojem čestica ili granula od odgovarajućeg materijala – adsorbenta. Lau i saradnici su pokazali prednost primene oscilirajućeg toka u koloni sa pakovanim slojem sfernih čestica zeolita, u kojoj se suši etanol koji sadrži 3,2 mas.% vode. Za dati protok na ulazu, koncentraciju i temperaturu, prisustvo oscilirajućeg toka u procesu adsorpcionog sušenja etanola utiče na odlaganje vremena proboja, i smanjenje dužine neiskorišćenog pakovanog sloja. Primena oscilirajućeg toka poboljšava navedene parametre za 20% [61]. U tabeli 3 je dat pregled procesa u kojima su korišćeni uređaji sa oscilatornim mešanjem i način na koji se oscilacije generišu.

ZAKLJUČAK

Reaktori sa oscilirajućim tokom predstavljaju noviji tip uređaja u kojima se postiže vrlo dobro mešanje fluida koje ne zavisi od vrednosti Rejnoldsovog broja na ulazu, već samo od uslova, parametara oscilacija – frekvencije i amplitude. Ova karakteristika omogućava da se za male vrednosti brzine strujanja u ROT, koje bi u klasičnom cevnom reaktoru dale laminarno strujanje, dobije približno klipno strujanje fluida. Iz tog razloga su reaktori sa oscilirajućim tokom pogodni za reakcije koje dugo traju, te se veliki broj šaržnih procesa može prevesti u kontinualne, uz smanjenje unosa energije i dimenzija uređaja. Osim navedenog, mehanizam mešanja se kod ovog reaktora ne menja prilikom povećavanja razmera procesa, sa laboratorijskog na industrijski nivo, što nije slučaj kod reaktora sa mehaničkim mešanjem.

Kombinacija pregrada i oscilatornog kretanja stvara vrtložno proticanje fluida koje povećava efikasnost prenosa mase i toplote, a daje relativno male smicajne napone. Navedene pozitivne karakteristike omogućavaju intenzifikaciju procesa i komercijalizaciju reaktora sa oscilirajućim tokom u različitim industrijskim granama: prehrambenoj, farmaceutskoj i hemijskoj industriji, tretmanu otpadnih voda, itd.

Pored svih prednosti koje nudi, tehnologija reaktora sa oscilirajućim tokom ima svojih nedostataka. Pošto gasovita faza prigušuje oscilacije fluida, zapreminski udeo gasa u sistemu je ograničen do 15%, što znači da ovaj tip reaktora nije primenljiv u procesima u kojima se kao proizvod dobija gas ili je jedan od reaktanata u

gasovitoj fazi. Prisustvo čvrste faze takođe utiče na širenje oscilacija fluida i intenzitet mešanja u ovim reaktorima. Istraživanja su pokazala da se ovaj tip reaktora može primeniti ukoliko udeo čvrste faze nije veći od 30% (što varira u zavisnosti od raspodele veličine čestica, gustine, itd.). Viskoznost fluida ili smeše fluida je još jedan faktor koji utiče na prostiranje oscilacija fluida. Ukoliko je viskoznost tečne faze veća od 0,5 Pa s, ovi reaktori se ne mogu primeniti. Osim ovih radnih ograničenja, ROT su složenije konstrukcije od običnih cevni reaktora (prisustvo pregrada), a neophodno je i obezbediti dodatne uređaje za generisanje oscilacija, kao i za njihovu kontrolu. Ovo povećava cenu investicije za ROT, koja može biti opravdana u slučaju značajnih ostalih ušteda, navedenih u tekstu rada (Tabela 1).

Aktuelna istraživanja reaktora sa oscilirajućim tokom obuhvataju kompleksne višefazne procese sa česticama čvrste faze (kristalizacija, polimerizacija, imobilisani enzimi, katalizatori), procese koji uključuju tečnosti veoma velikih gustina i viskoznosti, i reakcije u kojima nastaje značajna količina gasa.

Spisak upotrebljenih oznaka

a – ubrzanje (m/s^2)
 a_c – površina poprečnog preseka reaktora (m^2)
 D – unutrašnji prečnik reaktora (m)
 d_0 – prečnik otvorenog dela pregrada (m)
 D_e – koeficijent aksijalne disperzije (m^2/s)
 f – frekvencija oscilacija (Hz)
 ka – zapreminski koeficijent prenosa mase (mol/m^3)
 l – dužina na kojoj se odvija mešanje usled vrtloženja (m)
 L – rastojanje između pregrada (m)
 M – broj aktuelnih ćelija u reaktoru
 N – broj teorijskih sudova sa idealnim mešanjem
 N_B – broj pregrada u ROT
 N_o – broj obrtaja mešalice (rpm)
 Nu – Nuseltov broj
 ΔP – pad pritiska (Pa)
 Pe – Pekletov broj
 Pr – Prantlov broj
 Re_n – Rejnoldsov broj toka bez oscilacija
 Re_o – oscilatorni Rejnoldsov broj
 S – površina otvorenog dela pregrada (m^2)
 St_r – Strouhalov broj
 Sc – Šmitov broj
 t – vreme (h)
 u – površinska brzina fluida (m/s)
 x – pomeraj (m)
 x_0 – amplituda oscilacija (mm)
 z – dužina reaktora (m)
 V – zapremina (m^3)
 v – brzina (m/s)

Grčka slova
 ρ – gustina fluida (m^3/kg)

μ – dinamička viskoznost fluida (Pas)
 ω – ugaona brzina oscilacija (rad)
 ψ – odnos brzine toka sa oscilacijama i brzine toka bez oscilacija
 τ – srednje vreme zadržavanja (h)
 ζ – odnos povećanja pritiska
 ε – gubitak energije (W/m^3)
 ε_n – gubitak energije osnovnog toka (W/m^3)
 ε_v – gubitak energije oscilatorne komponente toka (W/m^3)
 ε_t – ukupni gubitak energije u ROT (W/m^3)
 $\bar{\gamma}$ – brzina deformacije u reaktoru sa oscilirajućim tokom (1/s)
 $\dot{\gamma}_{st}$ – srednja brzina deformacije u reaktoru sa mehaničkim mešanjem (1/s)
 η – efikasnost mešanja

Konstante

C_0 – koeficijent u jednačini (12)
 k – konstanta u jednačini (22)
 B – konstanta u jednačini (23)
 n – konstanta u jednačini (23)
 l – konstanta u jednačini (24)

Zahvalnica

Ovaj rad je realizovan u okviru nacionalnih projekata III 46001 i 172022 koje finansira Ministarstvo prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije.

LITERATURA

- [1] N.M. Nikačević, A.E.M. Huesman, P.M.J. Van den Hof, A.I. Stankiewicz, Opportunities and challenges for process control in process intensification, Chem. Eng. Process. Process Intensif. **52** (2012) 1–15.
- [2] M.P. Dudukovic, Frontiers in reactor engineering, Science **325** (2009) 698–701.
- [3] X. Ni, N.E. Pereira, Parameters affecting fluid dispersion in a continuous oscillatory baffled tube, AIChE J. **46** (2000) 37–45.
- [4] X. Ni, M.R. Mackley, A.P. Harvey, P. Stonestreet, M.H.I. Baird, N.V. Rama Rao, Mixing through oscillations and pulsations—a guide to achieving process enhancements in the chemical and process industries, Chem. Eng. Res. Des. **81** (2003) 373–383.
- [5] M. Zheng, M. Mackley, The axial dispersion performance of an oscillatory flow meso-reactor with relevance to continuous flow operation, Chem. Eng. Sci. **63** (2008) 1788–1799.
- [6] A.A. Hamzah, N.Hasan, M.S. Takriff, S.K. Kamarudin, J. Abdullah, I.M. Tan, W.K. Sern, Effect of oscillation amplitude on velocity distributions in an oscillatory baffled column (OBC), Chem. Eng. Res. Des. **90** (2012) 1038–1044.
- [7] X. Ni, H. Jian, A.Fitch, Evaluation of turbulent integral length scale in an oscillatory baffled column using large eddy simulation and digital particle image velocimetry, Chem. Eng. Res. Des. **81** (2003) 842–853.

- [8] K.B. Smith, The Scale-Up of Oscillatory Flow Mixing, PhD thesis, Christ's College Cambridge, UK, 1999.
- [9] G. Vilar, R.A. Williams, M. Wang, R.J. Tweedie, On line analysis of structure of dispersions in an oscillatory baffled reactor using electrical impedance tomography, *Chem. Eng. J.* **141** (2008) 58–66.
- [10] European roadmap of process intensification, Creative Energie–Energie Transitie, http://www.agentschapnl.nl/sites/default/files/bijlagen/4.1.1_tr_oscillatory_baffled_reactors.pdf, 2007
- [11] K.B. Smith, M.R. Mackley, An experimental investigation into the scale-up of oscillatory flow mixing in baffled tubes, *Chem. Eng. Res. Des.* **84** (2006) 1001–1011
- [12] C.R. Brunold, J.C.B. Hunns, M.R. Mackley, J.W. Thompson, Experimental-Observations on Flow Patterns and Energy-Losses for Oscillatory Flow in Ducts Containing Sharp Edges, *Chem. Eng. Sci.* **44** (1989) 1227–1244.
- [13] T. Howes, On the dispersion of unsteady flow in baffled tubes, PhD thesis, University of Cambridge, UK, 1988
- [14] M.R. Mackley, X. Ni, Mixing and dispersion in a baffled tube for steady laminar and pulsatile flow, *Chem. Eng. Sci.* **46** (1991) 3139–3151.
- [15] P. Stonestreet, P.A. Harvey, A mixing-based design methodology for continuous oscillatory flow reactors, *Chem. Eng. Res. Des.* **80** (2002) 31–44.
- [16] H.K. Gaidhani, B. Mcneil, X. Ni, Fermentation of pullulan using an oscillatory baffled fermenter, *Chem. Eng. Res. Des.* **83** (2005) 640–645.
- [17] S.T.L. Harrison, M.R. Mackley, A pulsatile flow bioreactor, *Chem. Eng. Sci.* **47** (1992) 490–493
- [18] X. Ni, J.A. Cosgrove, A.D. Arnott, C.A. Greated, R.H. Cumming, On the measurement of strain rate in an oscillatory baffled column using particle image velocimetry, *Chem. Eng. Sci.* **55** (2000) 3195–3208.
- [19] X. Ni, S. Gao, Scale up correlation for mass transfer coefficients in pulsed baffled reactors, *Chem. Eng. J.* **63** (1996) 157–166.
- [20] X. Ni, S. Gao, R.H. Cumming, D.W. Pritchard, A comparative study of mass transfer in yeast for a batch pulsed baffled bioreactor and a stirred tank fermenter, *Chem. Eng. Sci.* **50** (1995) 2127–2136.
- [21] M.R. Mackley, P. Stonestreet, Heat transfer and associated energy dissipation for oscillatory flow in baffled tubes, *Chem. Eng. Sci.* **50** (1995) 2211–2224.
- [22] C.T. Lee, M.R. Mackley, P. Stonestreet, A.P.J. Middelberg, Protein refolding in an oscillatory flow reactor, *Biotechnol. Lett.* **23** (2001) 1899–1901.
- [23] A.P. Harvey, M.R. Mackley, P. Stonestreet, Operation and optimization of an oscillatory flow continuous reactor, *Ind. Eng. Chem. Res.* **40** (2001) 5371–5377.
- [24] A. Vicente, Oscillatory reactors for biotechnological applications, 32nd International Conference of SSCHE, Tatranské Matliare, Slovakia, 2005.
- [25] N. Reis, P.C. Mena, A.A. Vicente, J.A. Teixeira, F.A. Rocha, The intensification of gas-liquid flows with a periodic, constricted oscillatory meso tube, *Chem. Eng. Sci.* **62** (2007) 7454–7462.
- [26] A.M. Ghaci, M.G. Resul, R. Yunus, T.S. Yaw, Preliminary design of oscillatory flow biodiesel reactor for continuous biodiesel production from jatropha triglycerides, *J. Eng. Sci. Technol.* **3** (2008) 138–145.
- [27] N.M.F. Reis, Novel oscillatory flow reactors for biotechnological applications, PhD dissertation, Universidade do Minho, Portugal, 2006.
- [28] X. Ni, P. Gough, On the discussion of the dimensionless groups governing oscillatory flow in a baffled tube, *Chem. Eng. Sci.* **52** (1997) 3209–3212.
- [29] X. Ni, S. Gao, D. Pritchard, Study of Mass-Transfer in Yeast in a Pulsed Baffled Bioreactor, *Biotechnol. Bioeng.* **45** (1995) 165–175.
- [30] X. Ni, H. Jian, A.W. Fitch, Computational fluid dynamic modelling of flow patterns in an oscillatory baffled column, *Chem. Eng. Sci.* **57** (2002) 2849–2862.
- [31] N. Reis, A.P. Harvey, M.R. Mackley, A.A. Vicente, J.A. Teixeira, Fluid mechanics and design aspects of a novel oscillatory flow screening mesoreactor, *Chem. Eng. Res. Des.* **83** (2005) 357–371.
- [32] M.E. Fabiyi, R.L. Skelton, Photocatalytic mineralisation of methylene blue using buoyant TiO₂-coated polystyrene beads, *J. Photochem. Photobiol., A* **132** (2000) 121–128.
- [33] R.M.D.C. Neves-Saraiva, The characterization of mixing for oscillatory flow within baffled tubes, PhD Thesis, University of Cambridge, UK, 1998.
- [34] P. Stonestreet, P.M.J. Van Der Veecken, The effects of oscillatory flow and bulk flow components on residence time distribution in baffled tube reactors, *Chem. Eng. Res. Des.* **77** (1999) 671–684
- [35] X. Ni, S. Gao, Scale-up for mass transfer coefficients in pulsed baffled reactor, *Chem. Eng. J.* **63** (1996) 157–166.
- [36] M.S.N. Oliveira, X.W. Ni, Effect of hydrodynamics on mass transfer in a gas-liquid oscillatory baffled column, *Chem. Eng. J.* **99** (2004) 59–68.
- [37] N. Reis, R.N. Pereira, A.A. Vicente, J.A. Teixeira, Enhanced Gas-Liquid Mass Transfer of an Oscillatory Constricted-Tubular Reactor, *Ind. Eng. Chem. Res.* **47** (2008) 7190–7201.
- [38] M.S.R. Abbott, A.P. Harvey, G. Valente Perez, M.K. Theodorou, Biological processing in oscillatory baffled reactors: operation, advantages and potential, *Interface Focus* **3** (2013) 1–13.
- [39] M. Milivojević, D. Andrejić, B. Bugarski, Uticaj geometrije pneumatskog reaktora sa spoljašnjom recirkulacijom na njegove hidrodinamičke osobine, *Hem. ind.* **64**(1) (2010) 35–46.
- [40] M. Milivojević, S. Pavlou, B. Bugarski, Liquid velocity in a high-solids-loading three-phase external-loop airlift reactor, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **87** (2012) 1529–1540.
- [41] X. Ni, Y.S. De Gélincourt, H.I. Baird, N.V. Rama Rao, Scale-up of single phase axial dispersion coefficients in batch and continuous oscillatory baffled tubes, *Can. J. Chem. Eng.* **79** (2001) 444–448.
- [42] A.N. Kolmogoroff, The Local Structure of Turbulence in Incompressible Viscous Fluid for Very Large Reynolds Number, *Akad. Nauk U.S.S.R.* **30** (1941) 301.

- [43] O. Levenspiel, *Chemical Reaction Engineering*, 2nd ed., John Wiley & Sons, New York, 1972.
- [44] N.M. Nikacevic, M.P. Dudukovic, Solids flow models for gas flowing solids fixed bed contactors. *Int. J. Chem. React. Eng.* **8**, art. No. A55 (2010).
- [45] N.M. Nikačević, M. Petkovska, M.P. Duduković, Solids flow pattern in gas-flowing solids-fixed bed contactors. part II. Mathematical modeling, *Chem. Eng. Sci.* **64** (2009) 2491–2500.
- [46] A.N. Phan, A. Harvey, Development and evaluation of novel designs of continuous mesoscale oscillatory baffled reactors, *Chem. Eng. J.* **159** (2010) 212–219.
- [47] C.T. Lee, A.M. Buswell, A.P.J. Middelberg, The influence of mixing on lysozyme renaturation during refolding in an oscillatory flow and a stirred-tank reactor, *Chem. Eng. Sci.* **57** (2002) 1679–1684.
- [48] R.I. Ristic, Oscillatory mixing for crystallization of high crystal perfection pharmaceuticals, *Chem. Eng. Res. Des.* **85** (2007) 937–944.
- [49] X. Ni, A. Liao, Effects of mixing, seeding, material of baffles and final temperature on solution crystallization of L-glutamic acid in an oscillatory baffled crystallizer, *Chem. Eng. J.* **156** (2010) 226–233.
- [50] J. Ikwebe, A.P. Harvey, Intensification of Bioethanol Production by Simultaneous Saccharification and Fermentation (SSF) in an Oscillatory Baffled Reactor (OBR), *World Renewable Energy Congress*, Sweden, 2011.
- [51] A.P. Harvey, M.R. Mackley, T. Seliger, Process intensification of biodiesel production using a continuous oscillatory flow reactor, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **78** (2003) 338–341.
- [52] N. Masnguta, A.P. Harvey, Intensification of biobutanol production in batch oscillatory baffled bioreactor, *Procedia Eng.* **42** (2012) 1079–1087.
- [53] X. Ni, K.R. Murray, Y. Zhang, D. Bennett, T. Howes, Polymer product engineering utilising oscillatory baffled reactors, *Powder Technol.* **124** (2002) 281–286.
- [54] X. Ni, Y. Zhang, I. Mustafa, Correlation of polymer particle size with droplet size in suspension polymerisation of methylmethacrylate in a batch oscillatory-baffled reactor, *Chem. Eng. Sci.* **54** (1999) 841–850.
- [55] A. Harvey, M.R. Mackley, N. Reis, J.A. Teixeira, A.A. Vicente, Fluid mixing and particle suspension in a novel microreactor, 30th Conference SSCHE, Tatranské Matliare, Slovakia, 2003.
- [56] B. Wilson, X. Ni, D.C. Sherrington, On the investigation of a phase-transfer catalysis reaction in an oscillatory baffled reactor, *Ind. Eng. Chem. Res.* **40** (2001) 5300–5304.
- [57] B. Wilson, X. Ni, D.C. Sherrington, A study of a phase transfer catalytic reaction between n-butylbromide and sodium phenolate in an oscillatory baffled reactor, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **133** (2001) 481–487.
- [58] X. Ni, J.A. Cosgrove, R.H. Cumming, C.A. Greated, K.R. Murray, P. Norman, Experimental study of flocculation of bentonite and *Alcaligenes eutrophus* in a batch oscillatory baffled flocculator, *Chem. Eng. Res. Des.* **79** (2001) 33–40.
- [59] M.R. Mackley, K.B. Smith, N.P. Wise, Mixing and separation of particle suspensions using oscillatory flow in baffled tubes, *Chem. Eng. Res. Des.* **71** (1993) 649–656.
- [60] M.E. Fabiyi, R.L. Skelton, The application of oscillatory flow mixing to photocatalytic wet oxidation, *J. Photochem. Photobiol., A* **129** (1999) 17–24.
- [61] A. Lau, B.D. Crittenden, R.W. Field, Enhancement of liquid phase adsorption column performance by means of oscillatory flow: an experimental study, *Sep. Purif. Technol.* **35** (2004) 113–124.

SUMMARY

OSCILLATORY FLOW CHEMICAL REACTORS

Danijela S. Slavnić, Branko M. Bugarski, Nikola M. Nikačević

University of Belgrade, Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade, Serbia

(Review paper)

Global market competition, increase in energy and other production costs, demands for high quality products and reduction of waste are forcing pharmaceutical, fine chemicals and biochemical industries, to search for radical solutions. One of the most effective ways to improve the overall production (cost reduction and better control of reactions) is a transition from batch to continuous processes. However, the reactions of interests for the mentioned industry sectors are often slow, thus continuous tubular reactors would be impractically long for flow regimes which provide sufficient heat and mass transfer and narrow residence time distribution. The oscillatory flow reactors (OFR) are newer type of tube reactors which can offer solution by providing continuous operation with approximately plug flow pattern, low shear stress rates and enhanced mass and heat transfer. These benefits are the result of very good mixing in OFR achieved by vortex generation. OFR consists of cylindrical tube containing equally spaced orifice baffles. Fluid oscillations are superimposed on a net (laminar) flow. Eddies are generated when oscillating fluid collides with baffles and passes through orifices. Generation and propagation of vortices create uniform mixing in each reactor cavity (between baffles), providing an overall flow pattern which is close to plug flow. Oscillations can be created by direct action of a piston or a diaphragm on fluid (or alternatively on baffles). This article provides an overview of oscillatory flow reactor technology, its operating principles and basic design and scale-up characteristics. Further, the article reviews the key research findings in heat and mass transfer, shear stress, residence time distribution in OFR, presenting their advantages over the conventional reactors. Finally, relevant process intensification examples from pharmaceutical, polymer and biofuels industries are presented.

Keywords: Process intensification • Oscillatory flow reactors • Batch to continuous processes • Oscillatory flow mixing