

工艺与设备

多通道规整结构接触器气液并流脱碳研究

牛海宁^{1,2}, 潘立卫¹, 苏宏久¹, 王树东¹

(1. 中国科学院大连化学物理研究所, 辽宁 大连 116023; 2. 中国科学院研究生院, 北京 100039)

摘要:以聚乙二醇二甲醚(NHD)及氮气-二氧化碳混合气体为工质,进行了单通道及多通道规整结构接触器内气液并流脱碳实验研究。实验结果表明,采用小规模多通道无气液分配器时,脱除效率及传质系数随气液表观流速的增加而增加,对比单通道实验结果可知,在低流量时接触器入口气液分布较差,随流体流量的增加,接触器入口气液分布有所改善。同时设计了 2 种不同的气相分配器,与液相分布器喷嘴组合使用,考察了大规模多通道接触器脱碳效果,结果表明气相分配器 2 的效果要好于气相分配器 1 及无气相分配器的效果。

关键词:规整结构接触器;两相流;多通道;气液分配器

中图分类号:TQ021.4;TQ052

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2009)10-0061-05

Removal of carbon dioxide in multi-channel monolith contactors for gas-liquid concurrent two-phase flow

NIU Hai-ning^{1,2}, PAN Li-wei¹, SU Hong-jiu¹, WANG Shu-dong¹

(1. Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, China;

2. Graduate School of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China)

Abstract: With polyethylene glycol dimethyl ether and the mixture of carbon dioxide and nitrogen as the working fluids, the removal of carbon dioxide in multi-channel monolith contactors for the gas-liquid concurrent two-phase flow is studied. The results show that, with a small size of multi-channel monolith contactor and without gas-liquid distributor, the removal efficiency and the liquid side mass transfer coefficients increase with the increase of superficial velocities, which means the improvement of the gas and liquid phase distribution is achieved compared with the single channel contactor. And it is necessary to adopt a gas or liquid phase distributor so as to get higher removal efficiency. Two new gas phase distributors are developed, with a nozzle as the liquid phase distributor, the removal efficiency of carbon dioxide with the gas phase distributor 2 is better than that with the gas phase distributor 1 after the multi-channel monolith contactor on a large scale is inspected.

Key words: monolith contactor; two-phase flow; multi-channel; gas-liquid distributor

微化工技术是 20 世纪 90 年代初兴起的多学科交叉的科技前沿领域^[1-2]。随着特征尺度的减小,微通道反应器表现出一些独特的不同于常规反应器的优点,如高的热量及质量传递速率、高的面积/体积比、内在安全性以及“数增放大”(Numbering up)等^[3-5],将在化学、化工、环境、能源等领域得到广泛应用。

目前化学工业中常用的脱碳方法是采用液体吸收混合气中的二氧化碳。单通道微接触器的脱碳性能研究表明,其体积传质系数比常规气液接触器高出 1~2 个数量级^[6],但要达到工业实际应用的程度,则必须对其进行切实有效的放大。对微化工技术来说,所谓的“数增放大”就是在扩大生产时,不需

要对反应器进行尺度放大,只需并行增加微反应器的数目。这种通过大量并行增加微反应器的数目进行放大的概念初看起来简单,然而这种放大的方式却遇到了以往其他化工体系中放大所不曾遇到的挑战^[7]。对于在这种规整结构接触器中发生的多相反应,当平行微通道阵列增加到一个相当大数目时,一个重要的挑战就是难以实现每个通道内气液两相平均分配^[8-9]。由于在规整通道反应器内部各通道之间并不存在流体再分配^[10],如果气液两相在规整通道接触器入口的分布不均匀,则会导致流体流动的不稳定,如气泡及液泡的速度将随不同通道的变化而变化^[11],对于多相催化反应,还可能会形成“热点”,使选择性下降及催化床层利用率下降等^[12]。

收稿日期:2009-05-12

作者简介:牛海宁(1971-)男,博士生, nhn@dicp.ac.cn;王树东(1965-)男,博士,研究员,博士生导师,研究方向主要为燃料电池氢源和大气污染治理,通讯联系人, 0411-84379052, wangsd@dicp.ac.cn。

对于气相单独通过规整通道接触器来说,通常不存在分配不均匀问题,而液相的均匀分配则难度较大。Satterfield 等^[13]研究了 3 种不同的液相分配器的液相分布效果。第 1 种液相分布器为在平板上均匀分布 37 根毛细管道。结果表明液相分配并不均匀,阻力降重复性较差。第 2 种液相分布器采用直径为 4 mm 的小球,堆积在规整通道接触器入口,同时保留第 1 种分布器为预分布器,此时阻力降重复性有所改善,但在高液相流量时会出现液泛现象,甚至会有小球堵塞规整通道进口。第 3 种分配器由 27 片 3 mm 厚的规整通道薄片组成,堆叠在规整通道接触器入口,压力波动较小,重复性较好,表明分布效果较好。

Irandoost 等^[14]采用不同规格的冲孔板对液体进行分配。他们发现液相分布效果与穿过冲孔板的阻力降相关,当阻力降低于 1 ~ 2 kPa 时,液相分布较差。当冲孔直径远小于规整反应器单孔直径时,可以得到非常好的分布效果。后来 Cybulski 等^[15]得到类似结论,Cybulski 等认为规整通道反应器截面上方喷淋的液滴直径应远小于微通道直径,才会得到较好的分布效果。

Mewes 等^[16]采用喷嘴为分布器,研究了规整通道中的流体分布,结果表明增加液相流速,液相分布的质量提高。Heibel 等^[17]亦采用不同规格的喷雾嘴作为液相分布器,结果表明要想获得好的分布效果,关键是要选用合适的喷雾嘴并调整喷雾嘴的位置以

获得合适的高度。Kreutzer 等^[18]分别采用静态混合器及喷嘴对液相进行分配,结果表明采用静态混合器可以得到更好的分配效果,但其制作成本较高。

Behl 等^[19]通过在规整通道接触器上方堆叠氧化铝小球及管状分布器作为液相分布器,实验结果表明提高液相流速可以显著地提高分布均匀性,在低的液相流速下分布较差,当液相流速大时气速对分布影响较小。在高的气液表观流速下,管状分布器内气液之间的强烈湍动可以提供较好的分布效果。

以上分析可知,采用喷嘴将液相雾化后,可以实现规整通道接触器较好的液相分配。对于气液多流经规整通道接触器来说,良好的分配不仅包括液相的分配,也包括气相的分配。笔者对微通道接触器的放大做了初步的探索,通过对不同规模多通道接触器脱碳性能进行研究,重点考察大规模多通道接触器中不同气相分配器与液相分配器组合使用的脱碳效果,试图找到合适的微接触器脱碳放大模式。

1 实验装置及方法

多通道脱碳实验装置如图 1 所示。主要实验组件包括规整通道接触器、聚乙二醇二甲醚储罐、质量流量计、往复泵、压力表、液相稳流装置、气相色谱等。其中整通道接触器分别采用孔密度为 400 cpsi (每平方英寸横截面上的孔道数,1.1 mm × 1.1 mm,下同)及 900 cpsi (横截面积为 0.8 mm × 0.8 mm) 的蜂窝陶瓷。

(上接第 60 页)

链段具有的温度和 pH 双响应特性,载药的自组装共聚物胶束也显示出了温度和 pH 双重响应的药物释放行为。该共聚物纳米胶束粒子是一种具有极大潜在应用价值的智能药物传递载体,能通过环境温度或 pH 的微小改变,实现在目标病理区域的药物释放和积累,以提高药物的治疗效率,减小副作用。

参考文献

- [1] Gao Z, Eisenberg A. A model of micellization for block copolymers in solutions[J]. *Macromolecules*, 1993, 26: 7353.
- [2] Adama M L, Lavasanifar A, Kwon G S. Amphiphilic block copolymers for drug delivery[J]. *J Pharm Sci*, 2003, 92: 1343.
- [3] Gref R, Domb A, Quellec P, *et al.* The controlled intravenous delivery of drugs using peg-coated sterically stabilized nanospheres[J]. *Adv Drug Deliv Rev*, 1995, 12: 215.
- [4] Hagan S A, Coombes A G A, Garnett M C. Polylactide-poly(ethylene glycol) copolymers as drug delivery systems: 1. Characterization of water dispersible micelle-forming systems[J]. *Langmuir*, 1996, 12: 2153.
- [5] Gao Z G, Fain H D, Rapoport N. Controlled and targeted tumor chemotherapy by micellar-encapsulated drug and ultrasound[J]. *J Control Release*, 2005, 102: 203.
- [6] Lee E S, Na K, Bae Y H. Polymeric micelle for tumor pH and floate-mediated targeting[J]. *J Control Release*, 2003, 91: 103.
- [7] Soppimath K S, Liu L H, Seow W Y, *et al.* Multifunctional core/shell nanoparticles self-assembled from pH-induced thermosensitive polymers for targeted intracellular anticancer drug delivery[J]. *Adv Funct Mater*, 2007, 17: 355.
- [8] Zhang L Y, Guo R, Yang M, *et al.* Thermo and pH dual-responsive nanoparticles for anti-cancer drug delivery[J]. *Adv Mater*, 2007, 19: 2988.
- [9] Harada A, Kataoka K. Supramolecular assemblies of block copolymers in aqueous media as nanocontainers relevant to biological applications[J]. *Prog Polym Sci*, 2006, 31: 949.
- [10] Soppimath K, Tan D, Yang Y. pH-Triggered thermally responsive polymer core-shell nanoparticles for drug delivery[J]. *Adv Mater*, 2005, 17: 318. ■

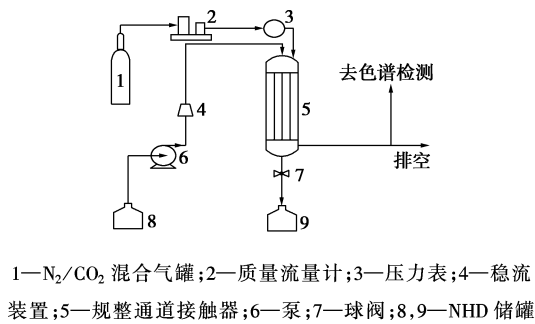


图1 实验装置流程图

实验中 N_2 与 CO_2 混合压缩气体首先经减压表减压,再由质量流量计调节流量,进入气相入口。液相采用聚乙二醇二甲醚,由往复泵控制流量,经流体稳流装置稳流后,进入液相入口。对于小规模多通道接触器实验,由于孔道数仅为 97,直径仅为 10 mm,气液均不设分布器,分别通过 T 型结构的三通两端进入接触器。接触器出口设置气液分离器,分离后的 NHD 液体经再生后循环使用,气相一部分进入色谱分析 CO_2 浓度,另一部分则直接排空。

对于大规模多通道实验,由于孔道数高达 1 368,整体接触器直径为 58 mm,因此必须采用分布器才能获得较好的分布效果。液相采用喷嘴雾化分布,雾化后的 NHD 以 60° 夹角的锥形雾柱喷出,实验中须首先调整规整通道接触器与喷嘴之间的距离以获得较好的液相分布。气相分配器采用直径为 60 mm 的不锈钢圆板制作,圆心开直径为 12 mm 孔道,可以与喷嘴下方圆弧进行密封接触。另在圆板上开均匀分布的 4 个直径为 8 mm 圆孔作为气相分布孔,称之为气相分布器 1。气相分配器 2 则与气相分配器 1 类似,不同之处在 4 个分布孔处焊接 4 根导气管,长度为 20 mm,使气相可以深入锥形雾柱内部。

2 结果与讨论

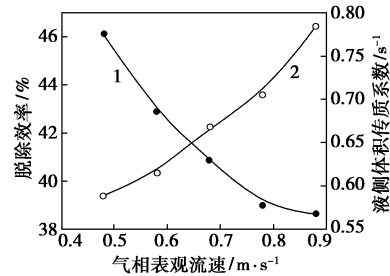
为表征接触器脱碳性能,分别采用液侧体积传质系数及脱除效率来表征对脱除效果进行评价,液侧体积传质系数表达方式参见文献[6],脱除效率 η 可定义为:

$$\eta = (m_{CO_2,in} - m_{CO_2,out}) / m_{CO_2,in} \quad (1)$$

2.1 小规模无分布器多通道接触器实验

为了便于与多通道接触器吸收效果进行比较,首先进行了单通道内 NHD 液体吸收 CO_2 实验。单通道长度与规整结构整体接触器长度一致,具体实验装置及数据处理方法可参考文献[6]。由于蜂窝陶瓷壁面的强度所限,不能在高压下操作,因此采用

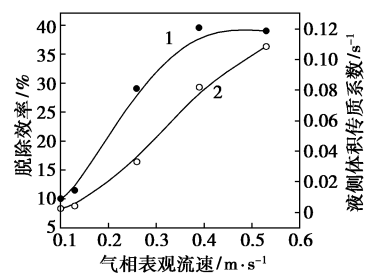
当量直径为 1 mm 的不锈钢单通道代替,实验过程中气液比维持为 16.7(常压),操作压力为 0.4 MPa,实验结果如图 2 所示。



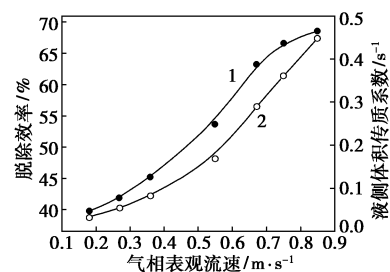
1—脱除效率;2—液侧体积传质系数

图2 单通道内表观流速对脱除效率及液侧体积传质系数的影响

由图 2 可见,单通道内脱除效率随表观流速的增加而减小,当气相表观流速从 0.48 m/s 增加到 0.88 m/s,脱除效率从 46.12% 降低到 38.63%,而液侧体积传质系数则从 $0.59 s^{-1}$ 增加到 $0.78 s^{-1}$ 。限于操作及检测条件,气相表观流速最低为 0.48 m/s。虽然由于气相表观流速的增加会导致液侧传质系数 k_L 及气液接触界面面积 a 的增大,进而使液侧体积传质系数增大,有益于吸收,但是,由于气相表观流速的增加,会显著减小气液停留时间,因此脱除效率却随气液表观流速的同时增加而减小。



(a)



(b)

1—脱除效率;2—液侧体积传质系数

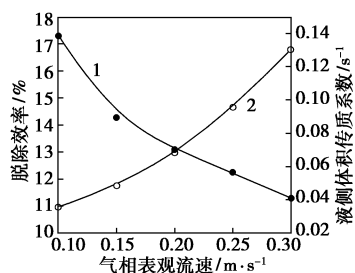
图3 表观流速对脱除效率及液侧体积传质系数的影响

图 3(a)所示为采用孔密度为 400 cpsi 的小规模

无气液分布器多通道接触器的吸收效果。实验条件与单通道类似,总通道数为 52。由图 3(a) 可以看到,液侧体积传质系数的变化趋势与单通道类似,随表观流速的增加而增加,当气相表观流速为 0.53 m/s 时,其传质系数仅为 0.11 s^{-1} ,其数值远小于相同表观流速下单通道实验结果。而脱除效率随气相表观流速的增加而增加,这与单通道中脱除效率随表观流速的增加而减小的结论是相反的。图 3(b) 为采用孔密度为 900 cpsi 的多通道接触器实验结果,总通道数为 97。与图 3(a) 实验结果类似,可以观察到脱除效率随气液表观流速的增加而增加的现象,与单通道结论相反。综合分析,如果不考虑多通道入口不可避免的吸收,当气液表观流速较低时,气液在多通道接触器入口的分布是很不均匀的。随气液表观流速的增加,规整通道接触器上方的气液分配有所好转,这与 Mewes 等^[16]及 Behl 等^[19]结论是一致的。因此,为充分发挥微通道接触器的脱碳性能,应进行合理的气液分配,尤其是处于气液流量均较低的操作点时。

2.2 大规模多通道实验结果

当工业上为满足一定规模气体处理需要,需进一步增加并行通道数目时,必须考虑多通道接触器入口气液分配的问题。为了便于与多通道接触器吸收效果进行比较,首先进行了单通道内 NHD 液体吸收 CO_2 实验。实验在常温、常压下进行,选取与规整通道长度、材质及规格均相同的 400 cpsi 陶瓷材质单通道,其横截面为 $1.1 \text{ mm} \times 1.1 \text{ mm}$,长度为 100 mm,实验装置及计算方法参考文献^[6]。



1—脱除效率;2—液侧体积传质系数

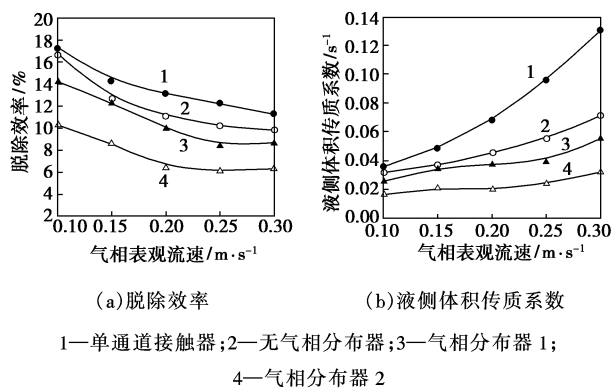
图 4 单通道内脱除效率及液侧体积传质系数随气相表观流速变化(400 cpsi)

图 4 所示为单通道内吸收效果示意图,其中液相表观流速为 0.01 m/s。由图 4 可见,脱除效率随气相表观流速的增加而减小,当气相表观流速从 0.1 m/s 增加到 0.3 m/s 时,脱除效率从 17.27% 降低到 11.29%,这与图 2 所示单通道吸收规律类似。脱除效率随气相表观流速的增加而减小,这主要归

因于表观流速的增加而导致停留时间减小的缘故。而液侧体积传质系数则与脱除效率相反,随气相表观流速的增加,体积传质系数从 0.036 s^{-1} 增加到 0.110 s^{-1} ,这主要是由于随气相表观流速的增加,气液接触界面面积增加,进而使液侧体积传质系数增加。

在大规整通道接触器中,不采用气相分配器及采用不同的气相分配器与液相分布器组合使用的脱除效果见图 5 所示。操作条件与单通道中类似,吸收在室温、常压下进行。图 5(a) 为脱除效率随气相表观流速变化趋势,采用气相分配器 1 其脱除效果较差,采用气相分配器 2 的脱除效果较好,其脱除效率比较接近于理想状态下单通道的脱除效果,不采用任何分配器其脱除效果介于两者之间。

图 5(b) 为在不同的气相分配器下,单通道及多通道内液侧体积传质系数随气相表观流速的变化情况。其变化规律与脱除效率变化规律类似,亦是液侧体积传质系数均随气相表观流速增加而增加,无气相分布器及采用气相分布器 1 的传质系数较低,采用气相分配器 2 的传质系数较高,较接近单通道内实验结果。



(a) 脱除效率 (b) 液侧体积传质系数
1—单通道接触器;2—无气相分布器;3—气相分布器 1;
4—气相分布器 2

图 5 单通道及不同气相分配器下规整通道接触器脱除效果

采用喷嘴作为液相分布器,由于经过喷嘴后,液相以小液滴的方式高速喷出,以实心锥(夹角为 60°)形式覆盖规整通道接触器入口,因此需要考虑的一个重要因素就是气相是否可以有效地进入液相内部,在规整通道接触器内进行均匀分布。这涉及气液之间的相互作用问题。正如 Roy 等^[10]指出,在以往的研究中,以液相的分布研究较多,气相对于液相分布的影响,或者说,气液相互之间的相互作用对气液之间均匀分布的影响,很少有研究者涉及。该实验中采用气相分配器 2,可以使导气管深入锥形雾柱内部下方,并接近规整通道接触器入口位置,除了

可以使气相分布得更均匀以外,在锥形雾柱内的吸收是不可避免的,这将有损于脱除效率增加。但是,由于导气管深入雾柱内部,会对液相的分布造成局部破坏。实验中也观察到,在导气管上会观察到NHD顺导气管滴流而下,这将造成液相分布不均匀。采用气相分配器及不采用气相分配器其效果较差,主要原因应为气相不能有效进入规整通道接触器中心位置,导致分布不均,而使吸收效率下降。

由图5(a)及5(b)可见,虽然采用气相分配器2效果较好,但只在气相表观流速较低时,其脱除效率相同的操作条件下比较接近理想状态下单通道脱除效率。当气相表观流速增加时,距离单通道脱除效率还有一定差距。由于规整通道上方气液之间作用较复杂,因此有必要进一步研究规整通道上方气液之间相互作用,对气相分布器进行优化,以达到最佳脱碳效果。

3 结论

(1)小规模多通道放大实验结果表明,脱除效率及液侧体积传质系数均随流体表观流速的增加而增加,而由单通道实验结果可知,脱除效率是随着表观流速的增加而减小的。由此可知,由于不设分布器,低流量时气液分布较差,随着气液表观流速的增大,可以改善多通道接触器上方的气液分布。

(2)设计了新的气相分配器,并与液相分配器喷嘴组合使用,考察了大规模多通道脱碳效率实验,结果表明,采用气相分配器2脱除效果较好,比较接近理想状态下单通道脱除效果。而采用气相分配器1及不采用气相分布时脱碳效果较差。

符号说明

a :气液接触界面面积(m^2/m^3)
 k_L :液侧传质系数(m/s)
 $k_L a$:液侧体积传质系数(s^{-1})
 $m_{\text{CO}_2, \text{in}}$:入口 CO_2 流量(mol/min)
 $m_{\text{CO}_2, \text{out}}$:出口 CO_2 流量(mol/min)
 U_G :气相表观流速(m/s)
 U_L :液相表观流速(m/s)
 η :脱除效率(%)

参考文献

[1] Ehrfeld W, Hessel V, Lowe H. Microreactors: New Technology for Modern Chemistry[M]. Wiley-VCH: Weinheim, 2000.
 [2] Ehrfeld W, Hartmann H J, Hessel V, et al. Microreaction technology for

process intensification and high throughput screening[C]//Micro Total Analysis Systems 2000, Proceedings, 2000:33-40.
 [3] Jensen K F. Microreaction engineering is small better?[J]. Chemical Engineering Science, 2001, 56(2):293-303.
 [4] Mae K. Advanced chemical processing using microspace[J]. Chemical Engineering Science, 2007, 62(18/19/20):4842-4851.
 [5] Ehrfeld W, Ehrfeld U. Micro fabrication for process intensification[J]. Microreaction Technology, 2001:3-12.
 [6] Niu H, Pan L, Su H, et al. Flow Pattern, pressure drop, and mass transfer in a gas-liquid concurrent two-phase flow microchannel reactor[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2009, 48(3):1621-1628.
 [7] Quiram D J, Jensen K F, Schmidt M A, et al. Integrated microreactor system for gas-phase catalytic reactions: 1. Scale-up microreactor design and fabrication [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2007, 46(25):8292-8305.
 [8] Haakana T, Kolehmanen E, Turunen I, et al. The development of monolith reactors: General strategy with a case study[C]//Proceedings of the 18th International Symposium on Chemical Reaction Engineering, Chicago, IL, F Jun 06-09, 2004.
 [9] Rebrov E V, Ismagilov R Z, Ekaturpure R P, et al. Header design for flow equalization in microstructured reactors [J]. Aiche Journal, 2007, 53(1):28-38.
 [10] Roy S, Bauer T, Al-Dahhan M, et al. Monoliths as multiphase reactors: A review[J]. Aiche Journal, 2004, 50(11):2918-2938.
 [11] Grolman E, Edvinsson R, Stankiewicz A, et al. Hydrodynamic instabilities in gas-liquid monolithic reactors[J]. Asme Heat Transfer Div Publ Htd, 1996, 334(3):171-178.
 [12] Roy S, Al-Dahhan M. Flow distribution characteristics of a gas-liquid monolith reactor[J]. Catalysis Today, 2005, 105(3/4):396-400.
 [13] Satterfield C, Zel F. Some characteristics of two-phase flow in monolithic catalyst structures[J]. Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals, 1977, 16(1):61-67.
 [14] Irandoust S, Andersson B, Bengtsson E, et al. Scaling up of a monolithic catalyst reactor with two-phase flow[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 1989, 28(10):1489-1493.
 [15] Cybulski A, Moulijn J. Structured catalysts and reactors[M]. Boca Raton: CRC Press, 2006.
 [16] Mewes D, Loser T, Millies M. Modelling of two-phase flow in packings and monoliths [J]. Chemical Engineering Science, 1999, 54(21):4729-4747.
 [17] Heible A K, Vergeldt F J, Van A S H. Gas and liquid distribution in the monolith film flow reactor[J]. Aiche Journal, 2003, 49(12):3007-3017.
 [18] Kreutzer M T, Bakker J J W, Kapteijn F, et al. Scaling-up multiphase monolith reactors: Linking residence time distribution and feed maldistribution[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2005, 44(14):4898-4913.
 [19] Behl M, Roy S. Experimental investigation of gas-liquid distribution in monolith reactors [J]. Chemical Engineering Science, 2007, 62(24):7463-7470. ■