

研究简报

降膜微反应器中 CO₂ 化学吸收过程传质行为

张好翠^{1,2}, 乐 军¹, 陈光文¹, 袁 权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 100049)

关键词: 降膜吸收; 气相传质系数; 微反应器; 微通道

中图分类号: TQ 021.4

文献标识码: A

文章编号: 0438-1157 (2010) 03-0635-07

Mass transfer behaviors in process of chemical absorption of CO₂ in falling film microreactors

ZHANG Haocui^{1,2}, YUE Jun¹, CHEN Guangwen¹, YUAN Quan¹

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

² Graduate School of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: Gas phase mass transfer in falling film microreactors (FFMRs) with the absorption of CO₂ into aqueous solutions of NaOH was investigated. The overall gas-phase mass transfer coefficient increases with NaOH concentration, but decreases as the concentration of CO₂ increases. There exists an entrance effect, hindering the mass transfer, which is caused by the dead volume for gas-phase flow in the gas chamber in FFMRs. The entrance effect has a larger impact in a shorter FFMR owing to the relatively large dead volume with respect to that of gas chamber. A decrease in the depth of gas chamber facilitates the mass transfer process. Therefore, the gas-phase entrance or geometry of the gas chamber should be designed appropriately to reduce the entrance effect and improve the mass transfer.

Key words: falling film absorption; gas phase mass transfer coefficient; microreactor; microchannel

引 言

气体吸收过程效率与气液接触器的几何结构密切相关^[1]。降膜微反应器作为一种新型的气液微接触设备, 因其通道特征尺寸为微米量级, 具有优良的传热、传质特性, 在气体吸收、气-液或气-液-固多相反应方面有良好的应用前景。目前, 降膜微反

应器已用于直接氟化^[2]、催化加氢^[3]、吸收^[4]、光催化氯化^[5]以及臭氧化^[6]等反应过程的研究。

Zanfiri 等^[4]模拟了降膜微反应器 CO₂ 化学吸收过程, 认为气-液传质阻力主要在液膜; 相同气相流量条件下, 气室深度并不影响 CO₂ 的转化率。Al-Rawashdeh 等^[7]研究了降膜微反应器中的液相分布特性和微通道润湿性及形状对反应过程的影

2009-06-26 收到初稿, 2009-12-27 收到修改稿。

联系人: 陈光文。第一作者: 张好翠 (1979—), 女, 博士研究生。

基金项目: 国家自然科学基金项目 (20676129); 国家高技术研究发展计划项目 (2007AA030206); 国家重点基础研究发展计划项目 (2009CB219903)。

Received date: 2009-06-26.

Corresponding author: Prof. CHEN Guangwen, gwchen@dicp.ac.cn

Foundation item: supported by the National Natural Science Foundation of China (20676129), the High-tech Research and Development Program of China (2007AA030206) and the National Basic Research Program of China (2009CB219903).

响,建立了 CO₂ 吸收过程的传质-反应模型,模拟了气室深度对转化率的影响,其结论与 Zafir 等的类似。然而 Mhiri 等^[8]研究发现气室深度的减小有利于吸收过程。Commengé 等^[9]实验测量了降膜微反应器中的气相停留时间分布,并模拟了气相混合特性,建立了 Reynolds 数为 30~110 范围内的气相传质关联式。Schuster 等^[10]模拟了微通道中 $Re < 30$ 的气相传质系数与 Re 间的关系。目前报道的关于降膜微反应器内气相传质过程研究大多基于模拟,实验研究较少,且结论并不一致。在前期工作中^[11],作者开展了降膜微反应器内的液膜流型、成膜临界流量、液泛现象及液侧传质系数等研究。本文将采用 CO₂-N₂ 混合气, NaOH 溶液为吸收剂进行气-液传质实验考察降膜微反应器内的气相传质特性,为降膜微反应器的实际应用提供气相传质方面的理论依据。

1 CO₂ 吸收实验

设计了 4 种降膜微反应器 (FFMR I ~ IV),微通道深 0.3 mm、宽 1 mm,通道数量为 20。气室形状为长方形空腔,具体尺寸列于表 1,其基本结构和实验流程见文献[11]。N₂、CO₂ 分别经质量流量控制器,并经混合器混合后形成气相混合气,采用皂沫流量计和色谱标定其流量和组成。开始实验时,先将 NaOH 溶液泵送入降膜微反应器的微通道内以形成降液膜,流量大于 5 ml · min⁻¹ 以避免液膜破裂^[11]。待形成稳定降液膜后,再将混合气压送入降膜微反应器的气室,与液膜接

表 1 降膜微反应器的结构尺寸

Table 1 FFMRs with different geometrical scale

FFMR	Length of phase contact/mm	Depth of gas chamber/mm
I	40	1.45
II	60	1.45
III	80	1.45
IV	60	3.0

表 2 氢氧化钠水溶液的物性

Table 2 Physical property of solution used in this work

C _{OH⁻} /mol · L ⁻¹	H ^① /kmol · m ⁻³ · atm ⁻¹	k _{OH⁻} ^② /m ³ · kmol ⁻¹ · s ⁻¹	D ^③ × 10 ⁹ /m ² · s ⁻¹	μ /μPa · s	ρ /kg · m ⁻³
0.5	0.028	10696	1.85	0.962	1019.4
0.9	0.025	12843	1.75	1.137	1041.5

① Calculated by Ref. [12]; ② See Section 2; ③ Calculated by Ref. [13].
Note: 1atm=101325 Pa.

触完成吸收反应。测定气相出口尾气流量与组成,分析液相出口中 CO₂ 吸收量。实验于室温下进行,物性参数列于表 2。

2 降膜微反应器中的传质公式推导

气相中 CO₂ 通过气-液界面扩散进入液相与 NaOH 发生反应。本实验条件下,液相主体 CO₂ 浓度为 0。假设气-液相界面是平的,对图 1 所示的气相微单元进行质量衡算,建立如下微分方程式

$$-n_{N_2} dY = K_G P \frac{Y}{1+Y} W dh \quad (1)$$

其中, Y 为 CO₂ 与 N₂ 的摩尔比, $n_{N_2} = \frac{PG_{N_2}}{RT}$; 边界条件为: $h=0, Y=Y_{in}; h=L, Y=Y_{out}$; 积分可得气相总传质系数

$$K_G = \frac{G_{N_2}}{RTWL} \left(Y_{in} - Y_{out} + \ln \frac{Y_{in}}{Y_{out}} \right) \quad (2)$$

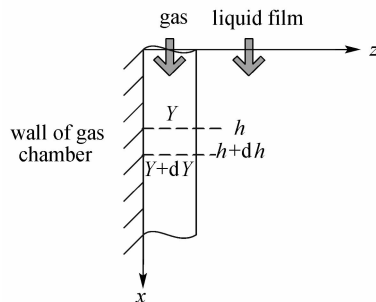


图 1 气相中的传质微单元

Fig. 1 Element cell of mass transfer in gas phase

根据气相总传质系数、液相传质系数 k_L 、气相传质系数 k_G 和化学反应增强因子 ϕ 的关系式得到气相传质系数,即

$$\frac{1}{K_G} = \frac{1}{k_G} + \frac{1}{\phi H k_L} \quad (3)$$

式中 H 为 CO₂ 在水溶液中的饱和溶解度系数,其值列于表 2。在本实验条件下,CO₂ 在 NaOH 溶液中的吸收反应的速率方程为: $r = k_{OH^-} C_{OH^-} C_{CO_2}$ 。其中,二级反应速率常数 k_{OH^-} 可用 Pohorecki 等^[14]

的关联式计算得出。本实验的液相停留时间在 0.37~2.2 s 之间, 满足以下条件

$$\phi_L = \frac{\sqrt{D_{CO_2}^L k_{OH^-} C_{OH^-}}}{k_L} \gg 1, k_{OH^-} C_{OH^-} t \geq 20 \quad (4)$$

因此, 反应遵循快速反应机理^[15], 故有

$$\phi_L k_L = \sqrt{D_{CO_2}^L k_{OH^-} C_{OH^-}} \quad (5)$$

其中, CO₂ 在水溶液中的扩散系数列于表 2。将式 (3) 代入式 (1) 并结合式 (5) 可得气相传质系数的计算式

$$-n_{N_2} dY = \frac{1}{\frac{1}{k_G} + \frac{1}{H \sqrt{D_{CO_2}^L k_{OH^-} C_{OH^-}}}} P \frac{Y}{1+Y} W dh \quad (6)$$

式 (6) 中 OH⁻ 的浓度 $C_{OH^-} = C_{OH^-,in} - 2n_{N_2} (Y_0 - Y)$, 基于边界条件积分求得 k_G 。

3 结果与讨论

3.1 降膜微反应器中的 CO₂ 转化率

图 2 所示为 3 种尺寸的降膜微反应器 (FFMR I~III) 中 CO₂ 的转化率。可见, 气相流量一定时, 各微反应器中 CO₂ 转化率随液相流量的增加而略有升高, 这主要源于液相传质过程的改善。并且, 随着反应器长度增加, 气-液接触时间增加, 传质更充分, 因此转化率提高。在 FFMR III 中, 气相流量为 125 ml·min⁻¹ 时, CO₂ 的转化率高于 80%。

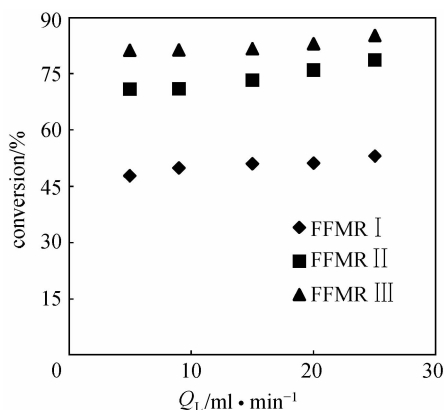


图 2 不同降膜微反应器中 CO₂ 的转化率
Fig. 2 Conversion of CO₂ in different FFMRs
[Q_G = 125 ml·min⁻¹, C_{NaOH} = 0.9 mol·L⁻¹, 12% (vol) CO₂]

3.2 液相浓度和流动状况对 K_G 的影响

NaOH 溶液浓度增加不仅增加反应速率, 而且本征反应速率常数也增加, 从而加快了吸收速率。但随着 NaOH 溶液浓度的增加, 溶液黏度增

加导致 CO₂ 在液相中的扩散系数减小, 从而增大液相的传质阻力^[11]。图 3 给出了相同降膜微反应器中气相总传质系数随吸收液中 NaOH 浓度变化的关系, K_G 随 NaOH 浓度增加而增加。综上所述, 溶液黏度的增加带来的传质阻力效应远小于化学反应的促进作用。同时可见, K_G 随 Re_L 的增大逐渐增加。随着 Re_L 增大, 增加了液相传质系数和相界面积, 从而促进液相侧的传质^[11,16]; 此外, 随着 Re_L 增大, 液相中 NaOH 消耗量相对减小, 整个微反应器中的反应速率较高, 液相吸收能力较强。因此, Re_L 增大, 气-液传质能力增强。

实验所测定的气相总传质系数要高于传统反应器 2~3 倍, 例如, 对于 C_{NaOH} = 1 mol·L⁻¹ 的溶液, 降膜微反应器在 Re_G < 30 时, K_G 可达 (8×10⁻¹) ~ (10×10⁻⁷) mol·Pa⁻¹·m⁻²·s⁻¹, 而传统填充床反应器中的 K_G 小于 4×10⁻⁷ mol·Pa⁻¹·m⁻²·s⁻¹^[17]。

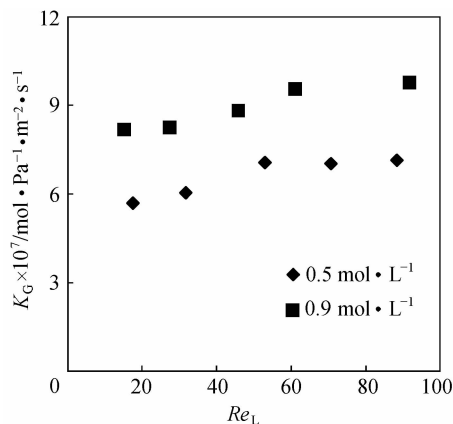


图 3 液相 NaOH 浓度对 K_G 的影响

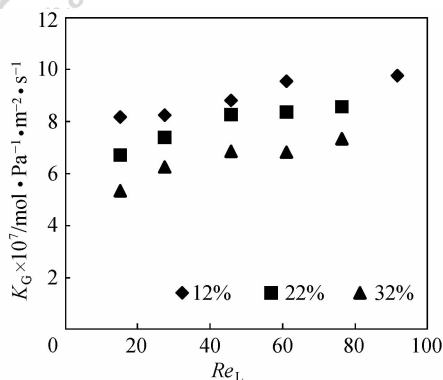
Fig. 3 Effect of liquid phase NaOH concentration on K_G
[FFMR II, Q_G = 125 ml·min⁻¹, 12% (vol) CO₂]

3.3 气相浓度对 K_G 的影响

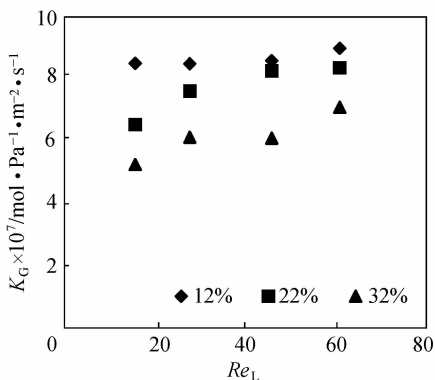
图 4 给出了两种降膜微反应器中, CO₂ 浓度对气相总传质系数的影响。可见, 随着气相浓度的升高, 气相总传质系数减小。这主要是由于气相浓度较高时, 液相中 NaOH 沿降膜微通道轴向的浓度下降变化明显, 后续的吸收速率显著降低, 导致气相总传质系数下降。这同时也说明了液相传质阻力的大小对整个吸收传质过程的影响很大。

3.4 进口效应对 K_G 的影响

图 5 所示为 125、375 ml·min⁻¹ 的气相流量条件下, 降膜微反应器的长度对气相总传质系数的影响。由图可见, K_G 随膜微反应器长度增加而增大。这与传统反应器中的传质行为不同, 原因在于



(a) FFMR II



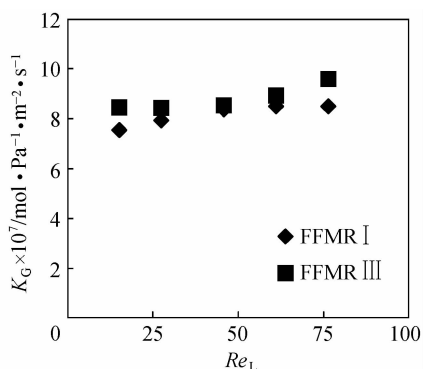
(b) FFMR III

图 4 气相浓度对 K_G 的影响

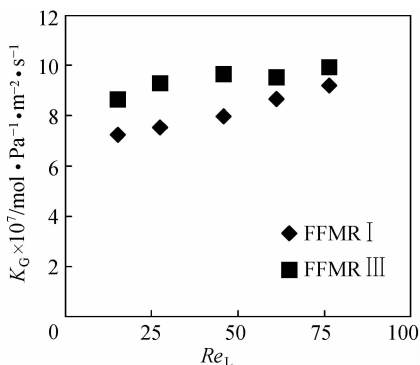
Fig. 4 Effect of CO_2 concentration of gas phase on K_G
($Q_G = 125 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$, $C_{\text{NaOH}} = 0.9 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)

降膜微反应器中的气室呈扁长方体结构，随着气相流量增加，进口两侧易形成循环流动^[9]，本文认为这将导致死区的形成，不利于气相传质的进行，即在气室中存在进口效应。在较短的降膜微反应器中，进口效应影响区域与气室面积相比较，对气相传质的作用强烈。而在较长的降膜微反应器中，进口效应相对减小，从而出现图中所示的现象。

图 6 为气相流量对 K_G 的影响。在 FFMR II 中 K_G 随气相流量的增加变化不明显 [图 6 (a)]，但在 FFMR III 中， K_G 随气相流量的增加却略有增加 [图 6 (b)]。由上面的讨论可知，气相流动过程存在进口效应。小流量条件下，气相流动处于光滑的层流状态，死区面积较小，对传质影响较小；气相流量增大时，传质系数提高，同时由于出现循环流形成死区，进而阻碍传质过程，这两种因素共同作用决定了 K_G 随气相流量的变化规律。在 FFMR II 中，气室长度较短，高气相流量下死区的存在对传



(a) $125 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$



(b) $375 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$

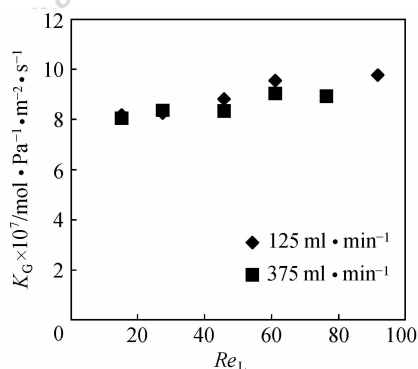
图 5 微反应器长度对不同降膜微反应器中的 K_G 的影响

Fig. 5 Effect of length of FFMR on K_G at different gas flow rate
($C_{\text{NaOH}} = 0.9 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 12% (vol) CO_2)

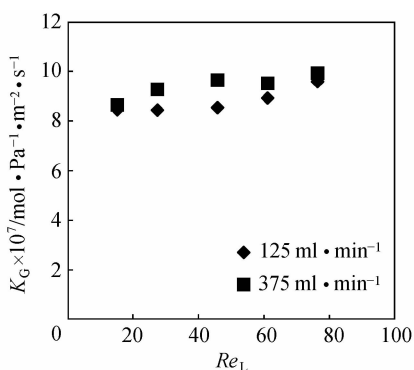
质过程的不利影响占主导地位，导致 K_G 随着气相流量的增加而变化不大。而 FFMR III 中气室长度稍长，高气相流量下死区所占气室的体积份额相对较小，此时气体流速增加所引起的传质促进作用成为主要控制因素，因此 K_G 随气相流量的增加而略有增加。综上，要设计合理的降膜微反应器长度或进口方式，以减小气相传质的进口处的循环流动等进口效应对传质的影响。

3.5 气室深度的影响

图 7 比较了气室深度变化对 K_G 的影响。实验结果表明，所考察的流量范围内， K_G 随气室深度减小而增大。相同气相流量条件下，气相停留时间随气室深度而变，但气相的流体力学状况不变 (Re 几乎不变)。气相停留时间长短将影响传质过程，当气室深度由 1.45 mm 增加到 3 mm 时，气相在径向分子扩散的距离加倍，流速减小不利于传质。但是，气室深度减小，气室中更易发生液泛现象^[11]，因此气室深度的减小有一限度。



(a) FFMR II



(b) FFMR III

图6 气相流量对不同降膜微反应器中的 K_G 的影响

Fig. 6 Effect of gas phase flow rate on K_G in different FFMRs

[$C_{\text{NaOH}} = 0.9 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 12% (vol) CO_2]

3.6 气相传质系数

图8为气相流量对气相传质系数 k_G 的影响。FFMR II中,气相流量增大时,气相传质系数反而下降,因降膜微通道较短,气室内死区的存在对传质过程的阻碍作用显著;FFMR III中,由于降膜微通道较长,死区影响相对较弱,气相流量增加后传质过程的改善起主导作用,因而 k_G 随气相流量的增加而提高[图8(b)]。同时比较两个降膜微反应器中的 k_G ,在大流量条件下FFMR II中的 k_G 要小于FFMR III的值,同样说明了较短的气室中死区体积占的比重较大。

图9为FFMR II中不同气相流量条件下,气相传质系数 k_G 及总传质系数 K_G 随液相 Re_L 的变化趋势。由图可见, k_G 比 K_G 约大2~8倍,尤其当液相较高时,差距更明显。对于本文采用的其他型式的降膜微反应器,也存在类似结果。这表明在实验条件下,传质过程主要受液相传质控制,但气相传质阻力不可忽略。

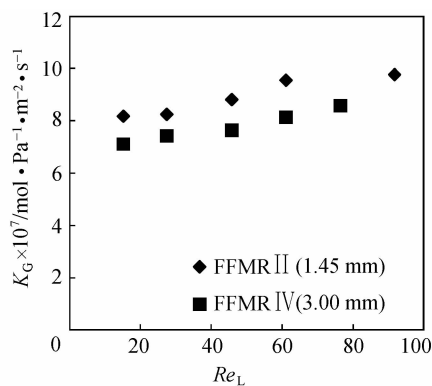
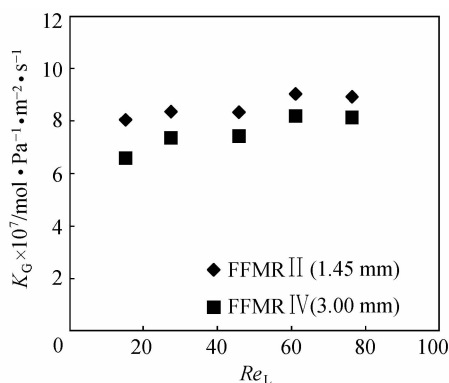
(a) $Q_G = 125 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ (b) $Q_G = 375 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ 图7 气室深度对 K_G 的影响

Fig. 7 Effect of gas chamber depth on K_G

[$C_{\text{NaOH}} = 0.9 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 12% (vol) CO_2]

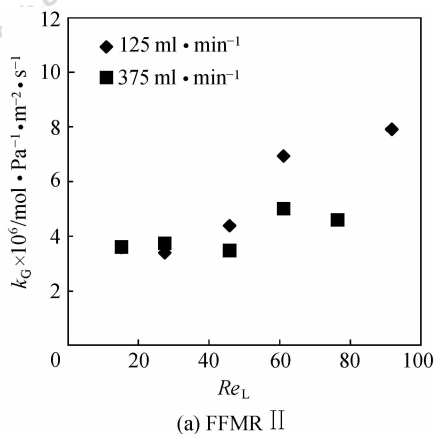
4 结论

本文以 CO_2 - N_2 混合气在 NaOH 溶液中的化学吸收为体系,考察了降膜微反应器中的气相传质特性,得到以下结论。

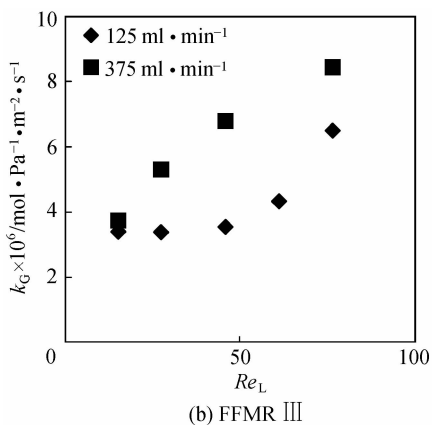
(1) 降膜微反应器中气相总传质系数明显高于传统反应器,是其2~3倍,且气相总传质系数随液相 NaOH 浓度及液相 Re_L 的增加而增大。

(2) 降膜微反应器中由于死体积的形成,气相流动存在进口效应,不利于传质。气相流量增加,死体积所占气室体积的比率增加导致进口效应增强。在较短的降膜微反应器中,进口效应更加强烈。气室深度减小,传质距离变短,有利于气相传质。因此需要设计合理的气相进口方式或气室几何尺寸以消除进口效应的影响,促进传质。

(3) 在实验获得的气相总传质系数数据的基础上,计算得到了气相传质系数。在本实验的多数操作范围内,气相传质系数与总传质系数相比约高2~8倍,表明液相传质阻力是整个传质过程的控制



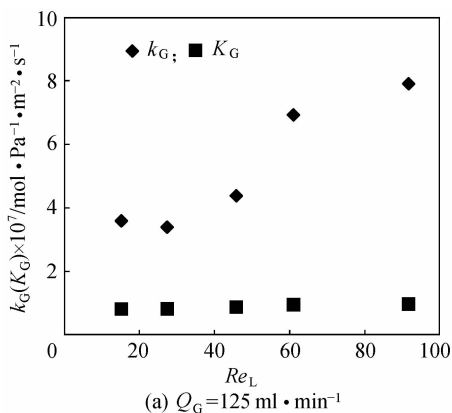
(a) FFMR II



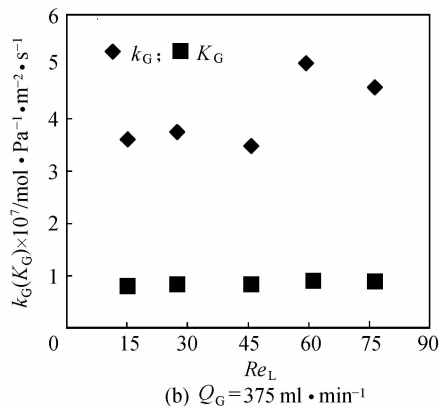
(b) FFMR III

图 8 不同降膜微反应器中气相流量对 k_G 的影响

Fig. 8 Effect of gas phase flow rate on k_G
 $[C_{\text{NaOH}}=0.9 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}, 12\% \text{ (vol) CO}_2]$



(a) $Q_G=125 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$



(b) $Q_G=375 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$

图 9 传质系数随 Re_L 的变化

Fig. 9 Effect of Re_L on mass transfer coefficients
 $[\text{FFMR II}, 12\% \text{ (vol) CO}_2, C_{\text{NaOH}}=0.9 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}]$

步骤，但是气相阻力不能忽略。

符 号 说 明

- C ——浓度, $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$
- D ——扩散系数, $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
- d_G ——气室深度, m
- G ——气体流量, $\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$
- H ——饱和溶解度, $\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{Pa}^{-1}$
- K_G ——气相总传质系数, $\text{mol} \cdot \text{Pa}^{-1} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$
- k_G ——气相传质系数, $\text{mol} \cdot \text{Pa}^{-1} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$
- k_L ——液相传质系数, $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$
- k_{OH^-} ——反应速率常数, $\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
- j ——流体表面速率, $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$
- L ——气室长度, m
- n ——摩尔流量, $\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$
- P ——总压, Pa
- R ——气体常数, $\text{Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
- Re_L ——Reynolds 数 ($Re=\rho\delta u/\mu$)
- W ——相界面宽度, m

Y —— CO_2 与 N_2 的摩尔比

z ——离子价数

μ ——黏度, $\text{Pa} \cdot \text{s}$

ρ ——密度, $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$

δ ——液膜厚度, m

下角标

- G——气相
- in——进口
- L——液相
- out——出口

References

- [1] Uchiyama K, Migita H, Ohmura R, Mori Y H. Gas absorption into “string-of-beads” liquid flow with chemical reaction: application to carbon dioxide separation. *Int. J. Heat Mass Tran.*, 2003, **46**: 457
- [2] Jahnisch K, Baerns M, Hessel V, Ehrfeld W, Haverkamp V, Löwe H, Wille C, Guber A. Direct fluorination of toluene using elemental fluorine in gas/liquid microreactors. *Journal of Fluorine Chemistry*, 2000, **105**: 117

- [3] Yeong K K, Gavriilidis A, Zapf R, Hessel V. Experimental studies of nitrobenzene hydrogenation in a microstructured falling film reactor. *Chem. Eng. Sci.*, 2004, **59**: 3491
- [4] Zanfiri M, Gavriilidis A, Wille C, Hessel V. Carbon dioxide absorption in a falling film microstructured reactor: experiments and modeling. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2005, **44**: 1742
- [5] Ehrlich H, Linke D, Morgenschweis K, Baerns M, Jahnisch K. Application of microstructured reactor technology for the photochemical chlorination of alkylaromatics. *Chimia*, 2002, **56**: 647
- [6] Steinfeldt N, Abdallah R, Dingerdissen U, Jahnisch K. Ozonolysis of acetic acid 1-vinyl-hexyl ester in a falling film microreactor. *Org. Process Res. Dev.*, 2007, **11**: 1025
- [7] Al-Rawashdeh M, Hessel V, Lob P, Mevissen K, Schonfeld F. Pseudo 3-D simulation of a falling film microreactor based on realistic channel and film profiles. *Chem. Eng. Sci.*, 2008, **63**: 5149
- [8] Mhiri N, Monnier H, Falk L. Microstructured clean process design: application for VOC treatment// Proceedings in the 1st International Congress on Green Process Engineering (SFGP). Toulouse, France, 2007
- [9] Commenge J M, Obein T, Genin G, Framboisier X, Rode S, Schanen V, Pitiot R, Matlosz M. Gas-phase residence time distribution in a falling-film microreactor. *Chem. Eng. Sci.*, 2006, **61**: 597
- [10] Schuster A, Sefiane K, Ponton J. Multiphase mass transport in mini/micro-channels microreactor. *Chem. Eng. Res. Des.*, 2008, **86**: 527
- [11] Zhang Haocui, Chen Guangwen, Yue Jun, Yuan Quan. Hydrodynamics and mass transfer of gas-liquid flow in a falling film microreactor. *AIChE J.*, 2009, **55**: 1110
- [12] Dalmolin I, Skovroinski E, Biasi A, Corazza M L, Dariva C, Oliveira J V. Solubility of carbon dioxide in binary and ternary mixtures with ethanol and water. *Fluid Phase Equilib.*, 2006, **245**: 193
- [13] Bhat R D V, Kuipers J A M, Versteeg G F. Mass transfer with complex chemical reactions in gas-liquid systems: two-step reversible reactions with unit stoichiometric and kinetic orders. *Chem. Eng. J.*, 2000, **76**: 127
- [14] Pohorecki R, Moniuk W. Kinetics of reaction between carbon-dioxide and hydroxyl ions in aqueous-electrolyte solutions. *Chem. Eng. Sci.*, 1988, **43**: 1677
- [15] Doraiswamy L K, Sharma M M. *Heterogeneous Reactions: Analysis, Examples, and Reactor Design*. New York: John Wiley & Sons, 1984
- [16] Crause J C, Nieuwoudt I. Mass transfer in a short wetted-wall column (I): Pure components. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 1999, **38**: 4928
- [17] Aroonwilas A, Veawab A, Tontiwachwuthikul P. Behavior of the mass-transfer coefficient of structured packings in CO₂ absorbers with chemical reactions. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1999, **38**: 2044