

气液反应器中气泡有效利用率^{*} (I) 新概念的提出和理论计算式

胡 华 刘 芳 刘 铮 丁富新 袁乃驹
(清华大学化学工程系, 北京 100084)

摘 要 针对气液反应器, 提出了一个新概念——气泡有效利用率. 通过理论分析及推导, 得到在假定条件下的单气泡有效利用率 η_b 与准数 ϕ_b 的关系式. 准数 ϕ_b 关联了物性条件、设备条件和操作条件, 它间接反映了这三个条件对气泡有效利用率 η_b 的影响. 并推导出不同大小和不同停留时间分布的气泡群的气泡利用率的计算式, 对气液反应器的设计有重要意义.

关键词 气泡有效利用率 气液反应器 传质

引言

气液反应器的放大设计仍是当前反应器设计领域的研究热点. 然而, 气液反应器的放大设计是一件非常困难的事, 最近, 越来越多的学者^[1-3]提出依据传质特性即传质速率建立模型以进行反应器放大设计, 以减少气液反应器放大过程中的误差. 但是, 目前所采用的体积传质系数 $k_L a$ 是根据气泡的平均传质行为求出的, 而实际上不同气泡的传质速率存在相当大的差别.

Siegel 和 Robinson^[4]发现很高的气升式发酵罐效率一般都比较低. 他们认为(10~20)m 高的气升式发酵罐, 当气、液两相运动到下降区时, 气相和液相停留时间很长, 由于微生物的呼吸作用, 两相中的氧基本上被耗尽, 从而使微生物的生长受到抑制, 发酵罐的效率降低了. 以上问题很大程度都是因为没有考虑气泡的有效利用程度而产生的.

Schumpe^[5]等评述了化学法与物理法测定传质比表面的不同, 发现有化学反应存在(即化学法)与无化学反应存在(即物理法)时所测得传质比表面的差别很大, 所以他们认为体系的传质特性很大程度上依赖于体系的性质. 从化学法和物理法所测得的传质比表面 a 的差别上, 也可以看到反应对传质特性参数的影响. 所以产生这些差别, 除了体系不同有很大影响外, 还在于没有考虑化学法中气泡有效利用问题. 对物理法而言, 在测量过程中, 气相主体氧的浓度通常变化非常小, 所以测到的是反应器实际的气液接触面积. 对化学法而言, 由于测量过程中反应的参与, 气相主体氧浓度发生了较大的变化, 这必将引起传质推动力($c^* - c$)的变化. 一部分停留时间较长气泡中的氧基本耗尽, 在这些气泡中传质已不再进行了, 这些气泡就变成无效气泡. 所以, 化学法所测到的只是传质能够进行的那一部分气泡与液体接触时的面积, 也就是反应存在情况下反应器的有效传质比表面积. 由此可见, 对于实际的气液反应体系, 造成放大误差的原因是工业装置中气泡的停留时间和尺寸分布不均, 致使气

1996-10-03 收到初稿, 1997-06-02 收到修改稿.

联系人: 丁富新. 第一作者: 胡华, 男, 28岁, 博士, 讲师.

^{*} 中国石油化工总公司资助项目.

相主体中反应组分气的浓度分布不均匀,一些直径小、停留时间长的气泡中反应组分的浓度很低,降低了气液间的传质,这样使得反应器中有效的气泡数量或有效气液接触面积大大减少.因此,反应器也就不能达到原设计的水平.

1 气泡有效利用率 η 计算公式的推导

本文针对气液反应的特点所提出的气泡有效利用率的概念类似于在多相催化剂中催化剂有效系数的概念.定义某一直径大小气泡的单气泡有效利用率为

$$\eta_s = \frac{r_b}{r_{A,0}} \quad (1)$$

$r_{A,0}$ 为在气泡外主流体的浓度和温度下的反应速率, r_b 为气泡中实际的反应速率或所有气泡平均的反应速率.根据已知的宏观动力学方程,便可求得 η_s .

1.1 m 级气液反应宏观动力学的单气泡有效利用率

文献^[6]详细讨论了简单反应的宏观动力学,本文只引用其中的有关结果.如拟 m 级反应的宏观动力学速率方程或称为扩散-反应速率方程的表达式为

$$r_A = R_A = a \left[\frac{2}{m+1} k_m (c_A^*)^{m+1} D_A \right]^{\frac{1}{2}} \quad (2)$$

在推导单气泡有效利用率之前,先做如下假设.

(1) 假定反应组分 A 的气相主体浓度与 A 在气液界面的平衡浓度相等,即

$$c_A = c_A^* = \frac{px_A}{H} \quad (3)$$

将式(3)代入式(2)得

$$r_A = a \cdot K_m (px_A)^{\frac{m+1}{2}} \quad (4)$$

其中

$$K_m = \left[\frac{2}{m+1} k_m \frac{D_A}{H^{m+1}} \right]^{\frac{1}{2}}$$

(2) 在反应过程中,反应体系物性及特性参数、气泡大小和形状都不变化,温度和压力维持恒定.

根据单气泡有效利用率 η_s 的定义式(1),可以写出停留时间为 τ 、直径为 d_b 的单气泡的有效利用率表达式

$$\eta_s = \frac{r_b}{r_{A,0}} = \frac{\frac{1}{\tau} \int_0^\tau r_A(t) dt}{r_{A,0}} \quad (5)$$

式中 $r_A(t)$ 为 t 时刻的反应速率,由式(4)表示. $x_A(t)$ 与时间 t 的关系,可对单气泡做物料衡算求得.因为气泡中组分 A 变化符合如下关系

$$\text{气泡中 A 组分减少的量} = \text{A 组分在气液界面反应掉的量} \quad (6)$$

$$\text{所以} \quad -\frac{dn_A}{dt} = r_A V_b \quad (7)$$

将式(4)代入式(7),并在时间 0 到 t 内进行积分得

$$\int_{x_{A,0}}^{x_A} \frac{dx_A}{x_A^{(m+1)/2}(t)} = -6K_m RT \left(\frac{t}{d_b} \right) p^{\frac{m-1}{2}} \quad (8)$$

令无量纲准数 $\varphi_b = AK_m RT \left(\frac{6\tau}{d_b} \right) (px_{A,0})^{\frac{m-1}{2}}$, 其中当 $m=1$ 时, $A=1$; $m \neq 1$ 时, $A = \left| \frac{m-1}{2} \right|$. 将 φ_b 代入式(8)并积分, 可得反应级数分别为 0, 1, 2, m 时 $x_A(t)$ 与时间的关系为

$$x_A(t) = \begin{cases} x_{A,0} \exp \left[-\varphi_b \left(\frac{t}{\tau} \right) \right] & m=1 \\ \frac{x_{A,0}}{\left[1 + \varphi_b \left(\frac{t}{\tau} \right) \right]^{\frac{2}{m-1}}} & m \neq 1 \end{cases} \quad (9)$$

将式(9)代入式(4)得

$$r_A(t) = \begin{cases} aK_1 px_{A,0} \exp \left[-\varphi_b \left(\frac{t}{\tau} \right) \right] & m=1 \\ \frac{aK_m (px_{A,0})^{\frac{m+1}{2}}}{\left[1 + \varphi_b \left(\frac{t}{\tau} \right) \right]^{\frac{m+1}{m-1}}} & m \neq 1 \end{cases} \quad (10)$$

以一级反应为例求气泡有效利用率 η_s . 气泡平均速率表达式为

$$r_b = \frac{1}{\tau} \int_0^\tau r_A(t) dt$$

式中 $\varphi_b = K_1 RT \left(\frac{6\tau}{d_b} \right)$. 将式(10)代入上式并积分得

$$r_b = \frac{aK_1 px_{A,0}}{\varphi_b} [1 - \exp(-\varphi_b)] \quad (11)$$

又已知

$$r_{A,0} = aK_1 px_{A,0} \quad (12)$$

将式(12)代入式(5)得

$$\eta_s = \frac{1}{\varphi_b} [1 - \exp(-\varphi_b)] \quad (13)$$

同理, 可求出 m 级反应的单气泡有效利用率 η_s 为

$$\eta_s = \frac{1}{\varphi_b} [1 - (1 + \varphi_b)^{\frac{-2}{m-1}}] \quad (14)$$

式(13), 式(14)即为拟 1 级和 m 级气液反应的单气泡有效利用率表达式. 参数的关系见图 1. 从式中可以看出 η_s 主要与准数 φ_b 有关. φ_b 是反应速率常数 k_m 、扩散系数 D_A 、亨利常数 H 、温度 T 、压力 p 、反应时间 τ 及气泡直径 d_b 等的函数. 换句话说, φ_b 准数反映了反应体系特性(k_m , D_A , H , ρ , μ), 操作条件(T , p , τ), 设备条件(d_b , D , H_T)等因素对单气泡有效利用率的影响.

1.2 气泡群有效利用率 η 的推导

1.2.1 当气泡群只有停留时间分布而无大小分布时的气泡有效利用率 对于实际的反应器, 不可能只存在一个气泡, 往往气体以许许多多小气泡的形式分布于反应器的各个部分, 使得

气液两相能够充分接触, 保证反应在较高的速率下进行. 但是一涉及气泡群, 情况就会变得十分复杂. 因为对气泡群而言, 不单有停留时间分布和大小分布, 而且受气、液两相流动的相互影响, 气泡与气泡之间经常发生聚并、破碎现象, 尤其在强流场的作用下气泡的形状很难维持, 所有这些给气泡群有效系数的计算带来了很大的困难. 所以, 为了得到气泡群有效系数 η 的表达式, 与单气泡一样, 对气泡群的情况也做一些理想化的假定:

(1) 气液间仍进行拟 m 级反应, 反应速率方程式与单气泡相同;

(2) 反应器中所有气泡的大小、形状均一致, 而且气泡没有聚并、破碎现象发生;

(3) 在反应器中每个气泡的停留时间可以不同, 其停留时间分布符合 N 级全混釜模型;

(4) 反应的特性参数和体系物性不随反应的进行而改变, 反应过程中温度、压力恒定.

根据气泡有效利用率的定义, 不难得到气泡群有效利用率 η 的表达式

$$\eta = \frac{\bar{r}_b}{r_{A,0}} \quad (15)$$

因假设气泡的停留时间分布符合全混釜 (CSTR) 模型, 所以气泡停留时间分布的概率密度函数 $E(\theta)$ 为

$$E(\theta) = \frac{N^N}{(N-1)!} \theta^{N-1} e^{-N\theta} \quad (16)$$

式中 N 为反应器个数, $N = 1/\sigma^2$. 当反应器体积 V 一定, 气泡的总数也一定, 对反应物 A 做物料衡算可得

A 进入反应器的量 - A 从反应器出来的量 = A 在反应器中变化的量

$$\text{所以} \quad \tau(F_{A_i} - F_{A_o}) = V \int_0^\infty E(t) \frac{1}{t} \int_0^t r_{A,s}(t) dt dt \quad (17)$$

F_{A_i} , F_{A_o} 分别为组分 A 流入和流出反应器的摩尔流量.

整理得

$$\bar{r}_b = \frac{F_{A_i} - F_{A_o}}{V} = \frac{1}{\tau} \int_0^\infty E(t) \frac{1}{t} \int_0^t r_{A,s}(t) dt dt \quad (18)$$

将式(18)代入式(15)得

$$\eta = \frac{1}{\tau} \int_0^\infty E(t) \eta_s(t) dt \quad (19)$$

因为

$$t = \tau \theta, \quad dt = \tau d\theta$$

所以, 将式(19)的时间 t 变为无量纲时间 θ 后得

$$\eta = \int_0^\infty E(\theta) \eta_s(\theta) d\theta \quad (20)$$

对一级反应, 将式(16)及单气泡有效利用率 $\eta_s(\theta)$ 的表达式(13)代入式(19), 则有

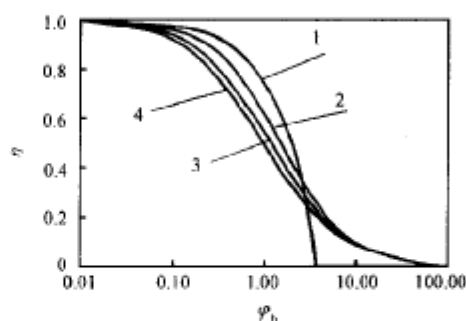


Fig.1 Single bubble effectiveness of m^{th} order reaction
m: 1—0; 2—1; 3—2; 4—3

$$\eta = \int_0^{\infty} E(\theta) [1 - \exp(-\varphi_b \theta)] \frac{1}{\varphi_b} d\theta \quad (21)$$

积分得

$$\eta = \frac{1}{\varphi_b} \left[1 - \left(\frac{N}{N + \varphi_b} \right)^N \right] \quad (22)$$

对 m 级反应, 若将式(13)代入式(19), 很难求得 η 的解析解, 只能对 m 级反应进行近似处理. m 级反应速率方程为

$$r_A = aK_m (px_{A,0})^{\frac{m-1}{2}} px_A \quad (23)$$

式(23)可近似地看作一级反应的反应速率方程, 并可利用式(22)对 m 级反应的气泡有效利用率进行求解. 对于其他类型的气泡停留时间分布, 式(20)、式(21)仍然是适用的, 但可能得不出解析解, 有待进一步研究.

1.2.2 当气泡群既有停留时间分布又有大小分布时的气泡有效利用率 类似前面的推导可以得到, 当气泡群既有停留时间分布 $E(\theta)$ 又有大小分布 $E(d_b)$ 时的气泡有效利用率为

$$\eta = \frac{\int_0^{\infty} \int_0^{\infty} E(\theta) d_b^3 \eta_s(\theta, d_b) d\theta dd_b}{\int_0^{\infty} E(d_b) d_b^3 dd_b} \quad (24)$$

根据文献[7]的实验结果可知, 环流反应器中气泡大小分布符合对数正态分布, 其表达式为

$$E(d_b) = \frac{1}{d_b \sigma \sqrt{2\pi}} \exp \left[-\frac{(\ln d_b - \overline{\ln d_b})^2}{2\sigma^2} \right] \quad (25)$$

反应器中气泡停留时间分布 $E(\theta)$ 用式(16)描述.

联立式(24)、式(25)和式(16)即可求出有停留时间分布和大小分布的气泡群的有效利用率.

2 讨论

如前面的推导, 当反应为 m 级时, 气泡有效利用率为

$$\eta = \frac{1}{\varphi_b} \left[1 - \left(\frac{N}{N + \varphi_b} \right)^N \right]$$

上式中 N 为 CSTR 反应器个数, 当 N 趋于无穷大时, 对上式求极限可得

$$\eta = \frac{1}{\varphi_b} [1 - \exp(-\varphi_b)]$$

此式即为单气泡有效利用率的表达式, 这说明当 N 趋于无穷时, 反应器中气相无返混, 所有气泡的停留时间均一致, 此时, 气泡群可看作一个单气泡来讨论气泡有效利用率 η 与准数 φ_b 的关系.

根据式(22)作气泡有效利用率 η 与准数 φ_b 的关系曲线如图 2. 从图 2 可见, 气泡有效

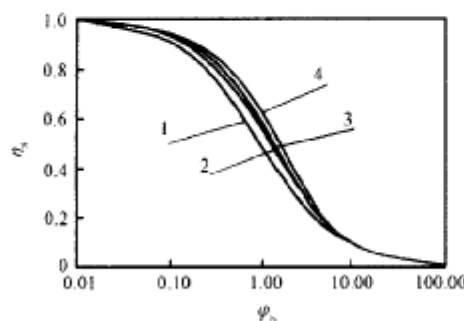


Fig.2 Bubble swarm effectiveness of first order reaction in N stages of CSTR
 N : 1—1; 2—2; 3—3; 4— ∞

利用率 η 随着准数 φ_b 的增大而减小. 当气泡大小 d_b 和停留时间 τ 一定时, 反应速率常数 k_m 愈大, 气泡中反应组分的浓度愈低, 这样就使得传质推动力下降, 气泡中发生的实际反应速率越来越低, 气泡有效利用率 η 越小, 甚至逐渐趋于 0. 相反地, 反应速率常数 k_m 愈小, 反应级数 m 愈低, 气泡中反应组分的浓度变化愈小, 气泡有效利用率 η 愈趋于 1. 由此可见, 当 $\eta < 1$ 时, 气相主体中反应物浓度下降对传质推动力和反应速率的影响是不容忽视的, 这意味着气液反应器的放大模型中应该用气泡利用率加以修正. 虽然, 图中给出的是所有气泡的平均停留时间相同的结果, 但是对于气泡停留时间存在分布的结果亦是如此.

3 结论

(1) 用实验方法测定气液接触过程中的体积传质系数, 传统的测定体积传质系数的方法普遍忽略了气泡中的浓度的变化. 这是反应器设计放大效应产生的主要原因, 也是许多文献发表的数据差别很大的重要原因. 若采用气泡有效利用率加以修正, 则可较好地解决这一问题.

(2) 本文推导出的气泡有效利用率的理论计算公式包括一个无量纲准数 φ_b , 它包含了反应体系特性、操作条件、设备条件等的影响, 是普遍适用的.

(3) 对于 m 级反应的单气泡有效利用率可得出解析解. 对于其他反应动力学以及存在停留时间分布以及气泡大小分布关系的情况, 则需要采用数值解法, 这方面有待于进一步研究.

符 号 说 明

a ——气液接触比表面积, m^{-1}	$r_{A,s}$ ——单气泡反应速率, $\text{kmol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$
c_A ——A 的液相主体浓度, $\text{kmol} \cdot \text{m}^{-3}$	$r_A(t)$ —— t 时刻的反应速率, $\text{kmol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$
c_A^* ——气液界面平衡浓度, $\text{kmol} \cdot \text{m}^{-3}$	$r_{A,0}$ ——气体浓度等于主流体浓度和温度的反应速率, $\text{kmol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$
D ——反应器的直径, m	r_b ——气泡实际的反应速率, $\text{kmol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$
D_A ——A 的扩散系数, $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	T ——反应温度, K
d_b ——气泡直径, m	t ——反应时间或停留时间, s
H ——亨利常数, $\text{Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{kmol}^{-1}$	V_b ——气泡体积, m^3
H_T ——反应器液层高度, m	x_A ——气相主体 A 的摩尔分率
K_m —— m 级反应宏观动力学速率常数, $\text{kmol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-(m+1)/2}$	x_A^* ——气液界面处 A 的摩尔分率
k_m —— m 级反应速率常数, $(\text{kmol} \cdot \text{m}^{-3})^{1-m} \cdot \text{s}^{-1}$	$x_{A,0}$ ——气相主体 A 的初始摩尔分率
m ——反应级数	η ——气泡有效利用率
N ——CSTR 串联的个数	η_s ——单气泡有效利用率
n_A ——A 的物质的量, kmol	θ ——无量纲时间 ($\theta = t \cdot \tau^{-1}$)
p ——反应压力, Pa	μ ——粘度, $\text{Pa} \cdot \text{s}$
R ——气体常数, $\text{Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{kmol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	ρ ——密度, $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$
R_A ——扩散反应速率, $\text{kmol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$	σ ——均方差
r_A ——反应速率, $\text{kmol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$	τ ——反应时间或停留时间, s

φ_b ——无量纲准数

参 考 文 献

- 1 Shah Y T, Kelkar B G, Godbole S P, et al. *AIChE J*, 1982, 28(3):353
- 2 Chisti M Y, Moo-Young M. *Chem Eng Comm*, 1987, 60:195 ~ 242
- 3 van Landeghem H. *Chem Eng Sci*, 1980, 35:1912 ~ 1949
- 4 Siegle M H, Robinson C W. *Chem Eng Sci*, 1992, 47(13/14):3215 ~ 3229
- 5 Schumpe A, Deckwer W D. *Chem Eng Sci*, 1980, 35:2221 ~ 2233
- 6 姜信真. 气-液反应器理论及应用基础. 北京: 轻工业出版社, 1989
- 7 Voyer R D, Miller A I. *Can J Chem Eng*, 1968, 46:335

MODELING ON BUBBLE EFFECTIVENESS IN GAS-LIQUID REACTOR (I) CONCEPT AND DERIVATION OF BUBBLE EFFECTIVENESS

Hu Hua, Liu Fang, Liu Zheng, Ding Fuxin and Yuan Naiju

(Department of Chemical Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084)

Abstract A novel concept of gas-liquid reactors, bubble effectiveness, is presented. Through theoretical analysis and derivation, the expression of single bubble and bubble swarm effectiveness is obtained. It is found that the bubble effectiveness depends on a dimensionless group φ_b , which includes the effects of properties of reaction system, operating condition and configuration of equipment.

Keywords bubble effectiveness, gas-liquid reactor, mass-transfer