

滴流床反应器中泡沫流床层压降的实验研究

刘国柱, 任永利, 王 莅, 王亚权, 米镇涛

(天津大学化工学院国家重点化学工程联合实验室, 天津 300072)

摘 要: 选用过氧化氢生产用蒽醌工作液体系, 完成了滴流床反应器中泡沫流床层压降的实验研究. 通过测定瞬时床层压降, 建立了反应器内的流型识别方法, 借以研究了在泡沫流和泡沫脉冲流区的床层压降梯度与气液相流速、填料尺寸的关系, 并采用 Specchia 和 Baldi 提出的经验式对发泡体系泡沫流区床层压降进行了估算. 结果表明, 通过实验数据回归, 可采用 Specchia 和 Baldi 经验式预测泡沫流区的床层压降, 最大偏差小于 5%.

关键词: 滴流床反应器; 流型识别; 泡沫流区; 床层压降

中图分类号: TQ032.41; TQ052.5 文献标识码: A 文章编号: 1009-606X(2003)06-0498-07

1 前言

滴流床反应器(Trickle Bed Reactor, TBR)是石油炼制和化工中常用的一种多相反应器, 广泛地用于烃类化合物的加氢、氧化等过程. 在强相互作用流区操作 TBR 是过程强化的一种重要手段. 与此相关的基础研究一直是近年来反应工程领域的一个研究热点.

程振民等^[1-3]通过测定 TBR 内空气-水体系的瞬时压力和持液量波动, 建立了非发泡体系由滴流区(弱相互作用流区)向脉冲流区(强相互作用流区)过渡的判据; 王蓉等^[4]也进行了类似的研究; Horowitz 等^[5]采用非线性方法对压差信号进行了分析. 但迄今为止, 对 TBR 内发泡体系的流型识别问题还没有详细报道. Sai 等^[6]研究了发泡体系的流区和持液量; Szlemp 等^[7]研究了发泡体系脉冲流区脉冲特性; Turco 等^[8]研究了 α -甲基苯乙烯的氢化过程, 并指出因为泡沫体系的复杂性, 现有的关联式不能很好地预测床层压降梯度. 目前, 对床层压降估算的研究仍停留在经验水平.

本工作选用过氧化氢生产用蒽醌工作液体系, 在内径 20 mm、高 65 cm 的玻璃填充柱上, 建立了 TBR 内发泡体系流型识别的方法, 研究了填料粒径、气液表观流速对床层压降梯度的影响, 并对实验数据进行了关联.

2 实验

2.1 实验体系

过氧化氢是一种理想的绿色化学品, 其工业生产方法是蒽醌法. 蒽醌法主要包括蒽醌工作液的氢化、氢化液的氧化以及过氧化氢的萃取等 3 个过程. 本工作采用 2-乙基蒽醌和 2-乙基四氢蒽醌以一定比例溶于磷酸三辛酯和 C₉ 芳烃制成的混合物系, 这是过氧化氢生产广泛采用的蒽醌工作液体系, 区别于以往研究者较多采用的煤油或者异丙醇、表面活性剂的水溶液体系, 可以用于关联式的检验. 此外, 研究蒽醌工作液发泡体系在 TBR 内泡沫流区的流体力学性质, 对于过氧化氢生产过程的强化有重要意义.

收稿日期: 2003-03-24, 修回日期: 2003-07-03

基金项目: 国家重点基础研究发展规划“973”计划资助项目(编号: G2000048005)

作者简介: 刘国柱(1979-), 男, 河南省濮阳市人, 博士研究生, 化学工艺专业; 米镇涛, 通讯联系人.

2.2 实验装置与方法

实验流程如图 1 所示. 实验在内径 2.0 cm 的玻璃柱上进行, 塔内填充 γ - Al_2O_3 球(天津化工研究设计院提供, 与工业用催化剂粒度相同), 填充高度为 0.65 m. 由于塔径较小, 3 mm 粒子填充时, 可能存在流体径向分布不均匀现象. 工业用催化剂孔隙率约为 0.308, γ - Al_2O_3 球孔隙率为 0.342, 这对实验结果在工业中的应用有影响.

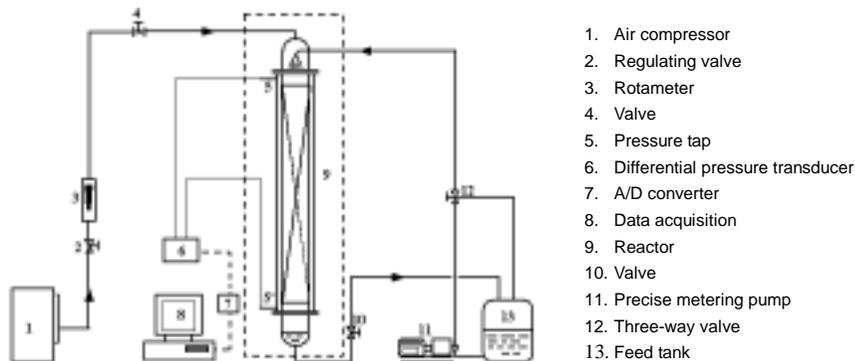


图 1 实验装置示意图

Fig.1 Schematic diagram of the experimental set-up

为了模拟反应器内流体的流动情况, 使用空气(而不是氢氮混合气体)和葱醌工作液(沧州化肥厂提供)分别作为气、液相流体从塔顶进料. 空气由压缩机输送, 气相流量用转子流量计测定(湿式流量计校正误差小于 5%). 工作液由 2J-W 型柱塞式计量泵输送, 液相流量在每次进料前经三通阀用量筒校正(重复误差小于 5%). 为保证实验条件与目前工业操作相同, 用 50°C 恒温水浴夹套维持玻璃柱内的温度.

气液进料后, 调节流量, 待流型稳定或充分发展(约 20 min)后, 采用 KYB14 型差压变送器(精度 0.25%, 广州康宇测控仪器仪表工程有限公司)和 KH-9251 型数模转换器(北京新科航测控技术研究所)进行床层压降的在线采集, 采集的数据点数最大为 500 Hz/s, 采集的数据存储在计算机内. 流体和床层的性质见表 1.

表 1 流体及床层的物理性质

Table 1 Properties of fluid and packed bed (50°C)

ε_1 ($d_p=2$ mm)	ε_2 ($d_p=3$ mm)	σ (N/m)	ρ_g (kg/m^3)	ρ_l (kg/m^3)	μ_g ($\times 10^{-5}$ Pa/s)	μ_l ($\times 10^{-5}$ Pa/s)
0.347	0.379	0.035	1.093	897.76	102.73	1.96

2.3 数据分析方法

因为床层的压降梯度在泡沫流区的波动较大, 本文定义床层压降梯度为

$$\frac{\Delta P}{Z} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{\Delta P_i}{Z}, \quad (1)$$

其中, Z 为泡沫流区床层的高度, n 为采集数据点数.

概率密度函数法是压降波动的一种数学分析方法^[4]. 功率谱密度(PSD)分析方法以及其中所涉及的压降信号时间序列的快速傅立叶变换(FFT)方法参见文献[1, 9].

3 实验结果

3.1 压降波动的分析

图 2 给出了 50°C 时 2 mm 粒子填充下发泡体系在滴流、泡沫流、泡沫脉冲流、脉冲流区典型的床层压降波动曲线。图 2(a)床层压降波动曲线十分平稳,几乎为一直线,且压降值较低,一般不高于 1 kPa。这是因为在滴流区气液间相互作用较弱。根据蒋正兴等^[2]的解释,这种弱相互作用带来的扰动不足以对两相流的稳定性产生影响。当液相流量增加到滴流操作区的 3~5 倍时,反应器内的液相成为了连续相,气相以气泡分散在液相中,在一定条件下便形成了大量气泡密集的现象,这就是泡沫流区,此时,气液间相互作用仍然较弱,但与滴流区相比液体量更多,气相通过床层时的压降有明显增加,通常在 5~12 kPa 之间[图 2(b)]. 继续增加气量,由气泡间的聚并、破碎现象引起的扰动,因为诱发扰动引起泡沫脉冲流的产生。在该流区,泡沫流和气相流体交替通过床层,开始产生压降的低频脉冲现象,这就是泡沫脉冲流区,其压降值与泡沫流区的相比稍有增加[见图 2(c)]. 继续增加气相流量,气液之间的相互作用异常剧烈,床层压降急剧增加,增幅通常为泡沫脉冲流区的 1 倍,这就是脉动流区。在该流区,气体与液相交替通过床层,压降波动的脉冲频率较高,压降波动十分明显[图 2(d)].

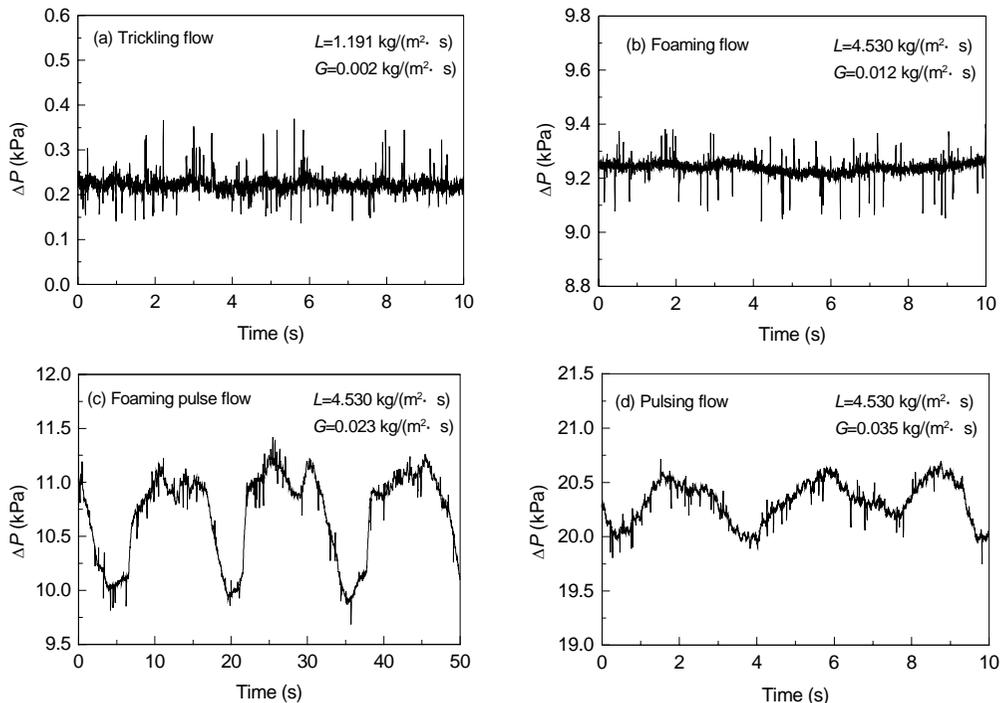


图 2 典型的压差波动曲线

Fig.2 Typical curves of pressure drop fluctuation (50°C, $d_p=2$ mm)

采用概率密度法分析了图 2 中的压降信号,见图 3。结果表明,滴流区和泡沫流区的压降波动都较小,概率密度带分布比较窄(在 0.3 kPa 以内),基本呈正态分布;在泡沫脉冲流区和脉冲流区,压降波动较大,压降概率密度分布带较宽(约 2 kPa)。后二者的区别是,泡沫脉冲流区的压降信号分布相对有规律,即存在气相和泡沫流两个峰,且泡沫流的概率较大;脉冲流区基本呈无规分布。

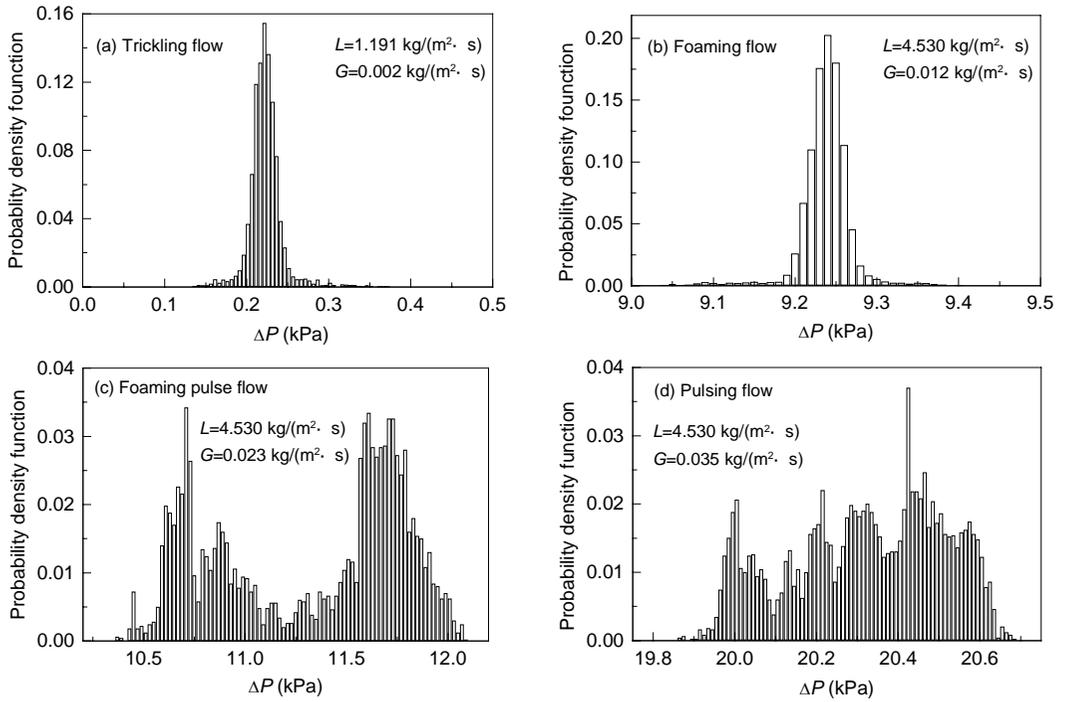


图 3 典型流区压差信号的概率密度分析

Fig.3 Probability density analysis of pressure drop fluctuation for typical regimes(50°C , $d_p=2 \text{ mm}$)

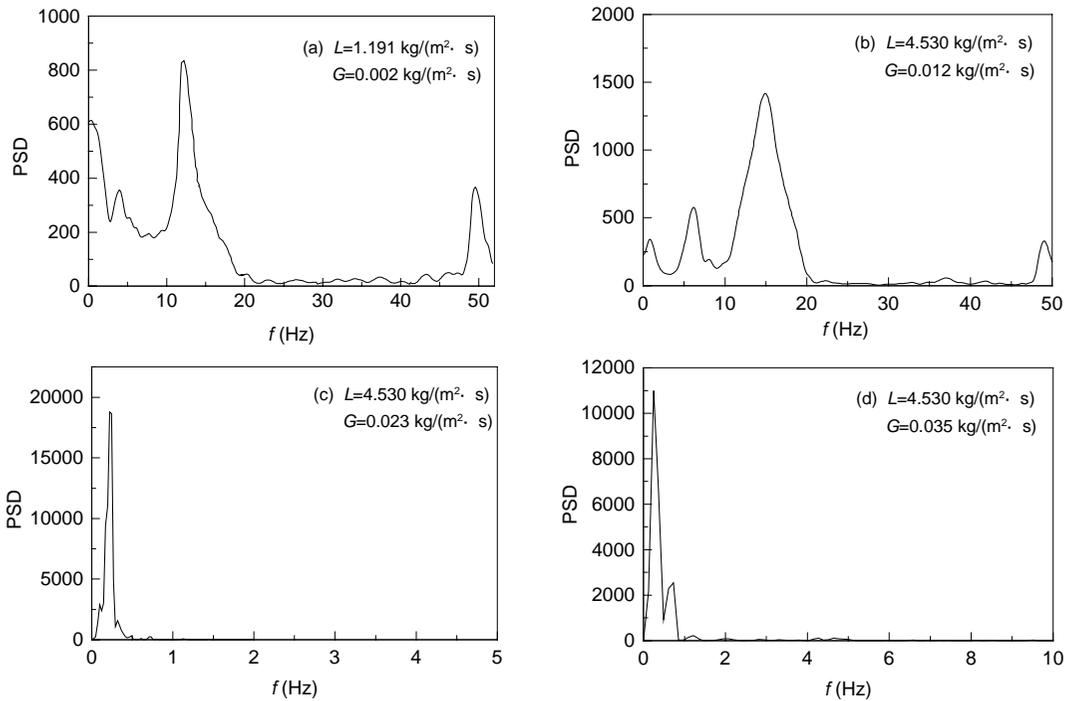


图 4 典型流区压差信号的功率谱分析

Fig.4 Power spectrum analysis of pressure drop fluctuation for typical regimes(50°C , $d_p=2 \text{ mm}$)

图 4 给出了不同流区典型压降信号的功率谱图. 由图 4(a)和(b)知, 滴流和泡沫流下的压降波动主频率约为 15 Hz, 但是泡沫流的主频波动带宽远比滴流区大, 且在低频区也有较强的波动, 这可能是因为在泡沫流区内大量泡沫充填床, 并由此产生的气泡聚并、破碎现象所致. 另外, 图 4(a)和(b)中在 50 Hz 左右的波动可能是由于市电干扰所致. 由图 4(c)和(d)知, 泡沫脉冲流和脉冲流的波动频率较低, 小于 2 Hz, 其中, 脉冲流的压降波动较泡沫脉冲流更向高频转移. 与蒋正兴等^[4]和程振民等^[1]对非发泡流体的研究结果比较, 可以发现发泡流体与非发泡流体在 TBR 中的压降波动区别很大. 如: 脉冲流的脉动频率相差很大, 对非发泡流体约为 3 Hz, 对发泡流体则小于 1 Hz. 我们认为, 造成这种差别的原因应主要归结为流体性质的差异. 同时, 反应器尺寸的不同也可能是一个因素.

压降波动信号的方差和斜度见表 2. 方差是表征数据偏离均值程度的统计量. 方差分析的结果与王蓉等^[10]的研究结果相类似. 斜度是表征数据对称性程度的统计量. 由表可知, 所有流区压降波动的斜度值都比较小, 波动对称性很强. 滴流区斜度为正值, 当在强相互作用流区下, 压降波动的斜度为负值, 且绝对值随之递减, 这表明压降波动的对称性更强.

在 3 mm 粒子填充条件下, 获得了类似的实验结果.

表 2 压降波动的方差和斜度

Parameter	Trickling flow	Foaming flow	Foaming pulse flow	Pulsing flow
Skewness	1.2523	-0.7386	-0.7112	-0.3303
Variance	0.0004	0.0056	0.1616	0.0350

3.2 气液流量对床层压降的影响

床层压降是 TBR 的重要流体力学参数之一, 直接影响过程的操作费用. 此外, 它对于床层持液量的估算也有重要的意义. 在填料尺寸和反应器尺寸一定的条件下, 气液相流量是影响反应器压降梯度的主要因素. 采用以上所确定的流型识别方法, 研究了 TBR 在泡沫流区和泡沫脉冲流区操作时气液相流量与床层压降梯度的关系, 结果见图 5. 实验表明, 气相和液相流量对压降梯度的影响都十分显著. 随着气相或液相流量的增加床层压降逐渐递增. 这与非发泡流体滴流区、脉冲流区内二者关系的基本趋势相同, 但是, 在泡沫流区内的变化速率远比滴流区大得多, 比脉冲流区要小.

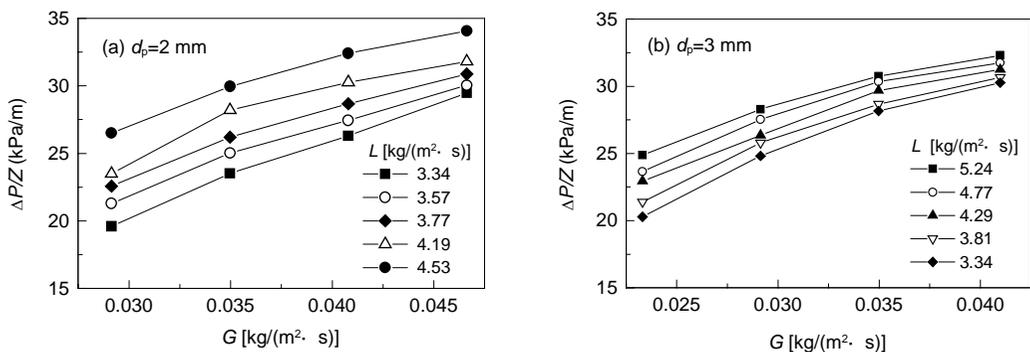


图 5 压降梯度和气液相流量的关系

Fig.5 Relationship between pressure gradient and gas-liquid flow rates

3.3 填料尺寸对床层压降的影响

对一定尺寸的反应器, 填料的尺寸直接决定床层的空隙率, 并影响床层压降的大小. 本研究比较了过氧化氢生产中所用的两种催化剂粒径对泡沫流状态下床层压降的影响, 如图 5 所示, 用 3 mm 粒子填充的条件下, 床层压降要比用 2 mm 粒子的小. 且在相同气速条件下, 3 mm 粒子填充的床层压降受液速的影响也比较小. 这可能是因为采用大粒子填充时, 尽管床层空隙率不大, 但其空隙孔道的直径大些, 更有利于气液混合物通过床层, 同时也有利于泡沫的形成, 从而对压降的变化起到了缓冲作用.

3.4 床层压降数据的关联

研究者提出了大量用于非发泡体系强相互作用区床层压降估算的经验式. 其中, 最著名的是 Specchia 等^[11]提出的经验式:

$$\ln f_{LG} = 7.82 - 1.30 \ln(z/\psi^{1.1}) - 0.0573 [\ln(z/\psi^{1.1})]^2, \quad 0.6 < z/\psi^{1.1} < 500, \quad (2)$$

式中参数的意义见文献[8], Specchia 等通过大量的实验数据回归方程参数值. 该关联式可以用于不同填料类型(包括 $\phi 3$, 6 mm 粒子、拉西环等)发泡与非发泡体系强相互作用流区的床层压降的估算和预测. 图 6(a)给出了采用 Specchia 等给出的参数值估算的泡沫流区压降梯度值和实验值的比较结果. 由图可知, 绝大多数计算值能在 15% 的精度范围内与实验值相吻合. Turco 等^[8]的研究结果中, 估算值明显偏高, 可能是在计算泡沫流床层压降梯度时忽略了流体轴向分布不均匀现象, 将床层填充高度误作为泡沫流高度所致.

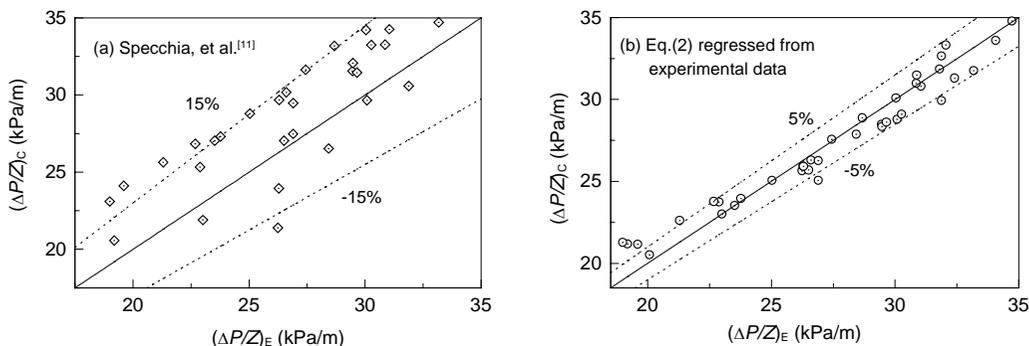


图 6 床层压降估算值和实验值的关系

Fig.6 Comparison between experimental and predicted values of pressure gradient

采用实验数据对 Specchia 经验式拟合, 得:

$$\ln f_{LG} = 7.8353 - 0.9795 \ln(z/\psi^{1.1}) - 0.1085 [\ln(z/\psi^{1.1})]^2. \quad (3)$$

图 6(b)是采用由实验数据对式(2)进行回归参数后估算压降梯度值和实验值的比较. 如图所示, 计算值和实验值在 5% 的精度上吻合. 由此可知, 采用实验数据回归的式(2)预测发泡流体泡沫流区的床层压降可以获得较高的估算精度.

4 结论

(1) 选用过氧化氢生产用蒽醌工作液体系, 测定发泡体系在 TBR 内不同流区的瞬时床层压降, 通过对瞬时床层压降特性的分析和讨论, 建立了发泡体系 TBR 内流型识别的方法. 使用建立的流

型识别方法,研究了气液流速、床层空隙率对床层压降的影响. 随气液流速的增加和空隙率的减少,床层压降明显增加.

(2) Specchia 等提出的经验式可以用于发泡体系 TBR 内泡沫流床层压降的预测. 采用实验数据对其经验式拟合后可以使发泡体系在 TBR 内泡沫流床层压降的估算偏差在 5% 以内.

符号表:

A	式(2)定义的参数	B	式(2)定义的参数	C	式(2)定义的参数
d_p	床层填充粒子直径 (mm)	f_{LG}	摩擦因子	G	气相表观质量流量 [$\text{kg}/(\text{m}^2\cdot\text{s})$]
L	液相表观质量流量 [$\text{kg}/(\text{m}^2\cdot\text{s})$]	ΔP	床层压降 (Pa)	Z	泡沫流床层高度 (m)
z	式(2)定义的参数	σ	空气与工作液的表面张力 (N/m)	ε	床层空隙率
μ	物系的粘度 (Pa·s)	ρ	物系的密度 (kg/m^3)	ψ	式(2)定义的参数

参考文献:

- [1] 程振民, 蒋正兴, 袁渭康, 等. 滴流床反应器压力脉动特性的测量与分析 [J]. 华东理工大学学报, 1996, 22(6): 660–665.
- [2] 蒋正兴, 程振民, 李永祥, 等. 滴流床反应器流区改变的稳定性分析 [J]. 华东理工大学学报, 1997, 23(6): 633–641.
- [3] 肖琼, Anter A M, 程振民, 等. 滴流床反应器内典型流区的特征与实验确定 [J]. 华东理工大学学报, 1997, 26(1): 10–14.
- [4] 王蓉, 鲍晓军. 滴流床反应器的研究—(1) 确定滴流区和脉动流区边界的方法 [J]. 石油炼制, 1993, 24(12): 41–45.
- [5] Horowitz G I, Cukierman A L, Cassanello M C C. Flow Regime Transition in Trickle Beds Packed with Particles of Different Wetting Characteristics—check-up on New Tools [J]. Chem. Eng. Sci., 1997, 52(21/22): 3747–3755.
- [6] Sai P S T, Varama Y B G. Flow Pattern of the Phases and Liquid Saturation in Gas–Liquid Cocurrent Downflow through Packed Beds [J]. Can. J. Chem. Eng., 1988, 66(3): 353–360.
- [7] Szlemp A, Janecki D, Bartelmus G. Hydrodynamics of a Co-current Three-phase Solid-bed Reactor for Foaming Systems [J]. Chem. Eng. Sci., 2001, 56(3): 1111–1116.
- [8] Turco F, Hudgins R R, Silveston P L, et al. Modelling of Trickle-bed Reactors in Foaming Regime [J]. Can. J. Chem. Eng., 2001, 79(3): 438–443.
- [9] 郭庆杰, 刘志宏, 徐猛, 等. 高温鼓泡流化床的压力波动 [J]. 燃烧科学与技术, 2002, 8(6): 487–492.
- [10] 王蓉, 毛在砂, 陈家镛. 滴流床中持液量及流型转变的一维流体力学模型 [J]. 化工学报, 1992, 43(4): 385–394.
- [11] Specchia V, Baldi G. Pressure Drop and Liquid Holdup for Two Phase Concurrent Flow in Packed Beds [J]. Chem. Eng. Sci., 1977, 32(5): 515–523.

Pressure Drop of Foaming Fluid Flow in Trickle Bed Reactors

LIU Guo-zhu, REN Yong-li, WANG Li, WANG Ya-quan, MI Zhen-tao

(State Key Lab. Chem. Eng., Sch. Chem. Eng. Technol., Tianjin University, Tianjin 300072, China)

Abstract: Anthraquinone working solutions used in hydrogen peroxide manufacture were selected as the test system to investigate the properties of foaming fluid flow in the trickle bed reactor (TBR). By the analysis of the instantaneous pressure drop fluctuation a method was established to identify the flow patterns in TBR for foaming systems and used to investigate the effects of the factors such as gas and liquid flow rate, and packing particle size on the bed pressure gradient. The experimental data were correlated based on the empirical relationship reported by Specchia et al. Comparison between experimental data and estimation show that the regressed relationship of Specchia et al. can be used to predict the pressure gradient of foaming fluid flow in TBR with an accuracy of 5%.

Key words: trickle bed reactor (TBR); flow pattern identification; foaming regime; pressure gradient