

不同性质有机分散相对 CO₂ 吸收过程的影响

卢素敏, 马友光, 沈树华, 朱春英

(天津大学化工学院化学工程联合国家重点实验室, 天津 300072)

摘要: 分别以环己烷、甲苯、正庚烷和正丁醇 4 种不同性质的有机溶剂作分散相, 采用恒温槽反应器测定了 CO₂ 在水中的吸收速率. 结果表明, 吸收速率与界面性质有关, 未加表面活性剂时, 甲苯、环己烷、正庚烷乳液中的传质速率与其在气液界面上的铺展状况相对应, 甲苯>正庚烷>环己烷, 铺展所产生的油膜造成了附加阻力, 使低体积分数时 CO₂ 吸收速率反比纯水中低, 最小时甲苯、环己烷、正庚烷所对应的体积分数分别为 0.02, 0.08 和 0.04. 表面活性剂的加入促使乳液更趋稳定, 但由于表面活性剂在气液界面及油水界面的吸附, 传质阻力显著增加, 吸收速率较无表面活性剂时更低, 对此现象进行了理论分析. 与甲苯、环己烷等不同, 正丁醇/水为部分互溶体系, 在实验浓度范围内, 吸收速率呈现先上升后逐渐下降的趋势, 乳液与纯水中吸收速率比 J/J_0 最高点与正丁醇在水中的溶解度相对应.

关键词: CO₂ 乳液吸收; 吸收速率; 界面阻力; 铺展系数

中图分类号: TQ021.4

文献标识码: A

文章编号: 1009-606X(2008)02-0235-05

1 前言

研究发现, 某些有机分散相的加入可以使难溶气体的吸收速率显著提高^[1-3]. 由于三相分散体系内传质的复杂性, 分散相加入后, 气液两相传质路线、界面热力学和动力学等影响相际传质的诸多因素均会发生变化, 因而至今尚未形成一种公认的普适理论^[4-8].

Yoshida 等^[6]采用煤油、石蜡、油酸和甲苯作分散相, 对 O₂ 在水中的吸收进行了实验研究, 发现煤油和石蜡的加入会使液侧体积传质系数 $k_L a$ 减小, 而油酸、甲苯加入后, $k_L a$ 则呈现起始迅速下降而后逐渐增加的趋势. 他们认为, $k_L a$ 起始下降归因于液侧传质系数 k_L 和比表面 a 的反向变化, 油酸和甲苯在水中的铺展系数大于 0, 可以使油酸和甲苯在气液界面铺展, 从而 a 增加, 而液相阻力增大又会使 k_L 减小; 煤油和液体石蜡的铺展系数小于 0, 油相会形成小液滴而占据部分气液界面, 使传质阻力增大. Cents 等^[4]用甲苯作分散相实验证实了上述结果, 但认为 $k_L a$ 的初始下降是因为 a 减小造成的, k_L 几乎保持不变. 而 Van der Meer 等^[8]采用液体石蜡进行实验的结果却发现, $k_L a$ 几乎不受分散相石蜡的影响.

为更深入了解分散体系中的传质现象, 本工作选取了在水中溶解度不同、界面性质不同的 4 种有机溶剂(甲苯、环己烷、正庚烷、正丁醇)作分散相, 在加乳化剂和不加乳化剂两种情况(其余条件相同)下, 对 CO₂ 在有机分散体系中的吸收过程进行了研究, 并进行了分析和讨论.

2 实验

吸收实验在恒温的不锈钢反应器(烟台科立自控设备研究所)中进行(图 1). 反应器沿器壁对称安装有 4 块垂直的条形挡板, 用以消除搅拌时产生的水平环流. 搅拌为双层, 分别对气液两相进行搅拌. 恒温水浴槽与反应器中的冷却盘管相连, 以维持反应器在恒温[(20±0.1) °C]下操作. 吸收过程初始压力为 0.1 MPa. 槽 3 为一个压力参考容器, 在槽 3 和反应器之间连有一个压差变送器, 用以指示吸收过程中压差的变化, 并将数据传送到计算机, 由计算机自动记录, 同时根据压差的变化计算吸收速率. 实验所用的乳化剂为十二烷基磺酸钠和 Tween-80 的混合物, 搅拌转速为 2~3 r/s, 并采用 SZC 电磁传感器进行测定及控制.

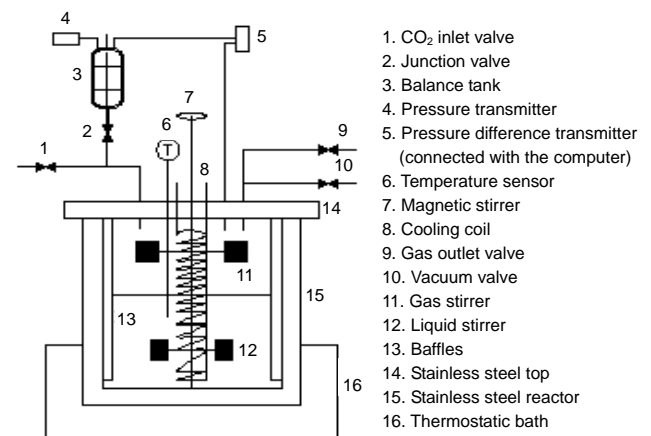


图 1 吸收实验装置

Fig.1 Experimental set-up for CO₂ gas absorption

3 实验结果

3.1 无乳化剂时分散相的影响

不同转速下,乳液中吸收速率 J 与纯水中吸收速率 J_0 的比值 J/J_0 随有机相体积分数 f 的变化关系见图 2. 由图可见, 4 种分散相中甲苯、环己烷、正庚烷呈现出了

类似的现象, J/J_0 开始减小, 至一最小值后随着 f 增加又逐渐升高, J/J_0 最小时甲苯、正庚烷、环己烷对应的体积分数分别为 0.02, 0.04, 0.08 左右. 而正丁醇的规律则正好相反, 在实验浓度范围内, J/J_0 随 f 先升高而后又缓慢降低, 最大时对应的正丁醇体积分数约为 0.1 左右.

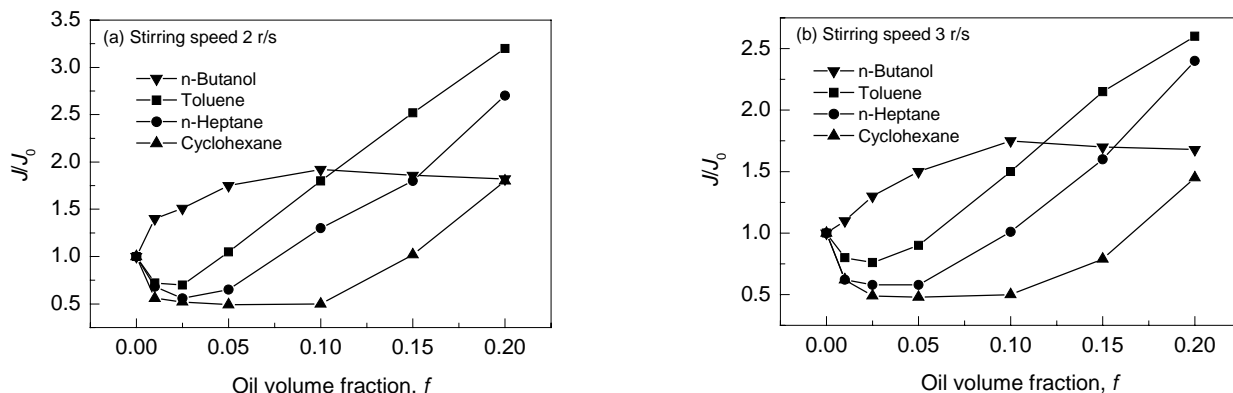


图 2 无乳化剂时分散相对吸收速率的影响

Fig.2 Effect of dispersed phases on the absorption rate without emulsifier addition under different stirring speeds

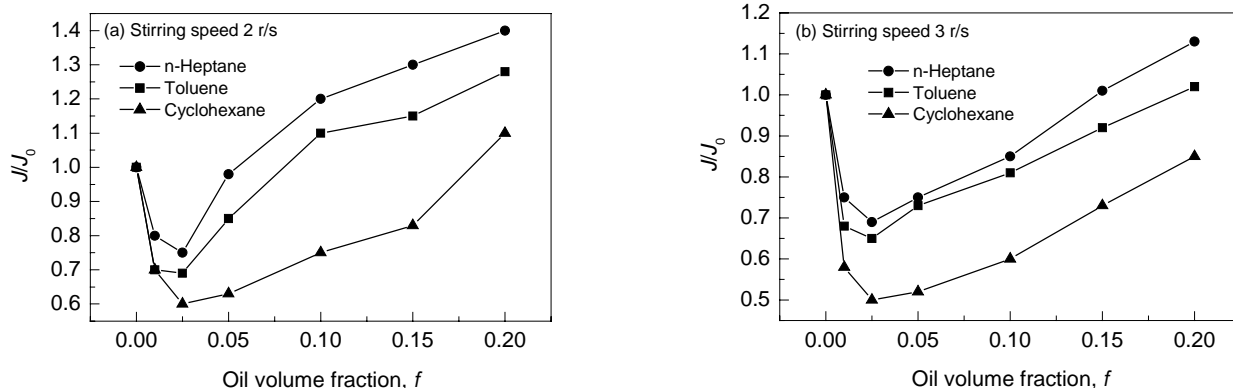


图 3 加入乳化剂时分散相对吸收速率的影响

Fig.3 Effect of dispersed phases on the absorption rate with emulsifier addition under different stirring speeds

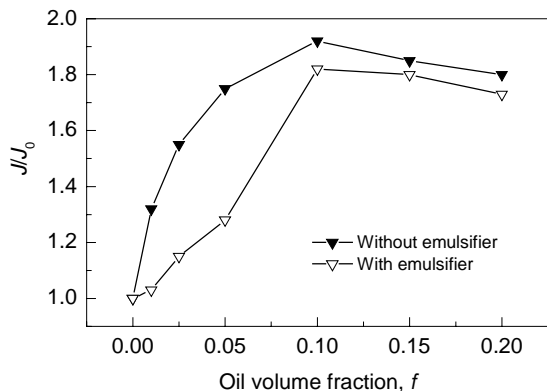


图 4 正丁醇/水分散体系吸收速率随 f 的变化关系
Fig.4 The relationship between absorption rates and volume fraction in n-butanol-water system

3.2 加入乳化剂后分散相的影响

加入乳化剂后与无表面活性剂时相比, CO_2 在各分散体系中的吸收速率均明显降低(见图 3 及 4), 如转速为 2 r/s, 无乳化剂加入时甲苯/水分散体系中的吸收速率比值最高可达 3.2, 而加入乳化剂后最高值仅为 1.3 左右. 甲苯、环己烷、正庚烷 3 种分散相吸收速率大小顺序发生了变化.

4 分析与讨论

气体在 O/W 乳液中的传质一般有以下两种方式^[7,9-11]:

(1) 连续传质[图 5(a)]. 这种传质方式中气-油间没有直接接触, 传质路径为气-水-油, 传质方程式可写为

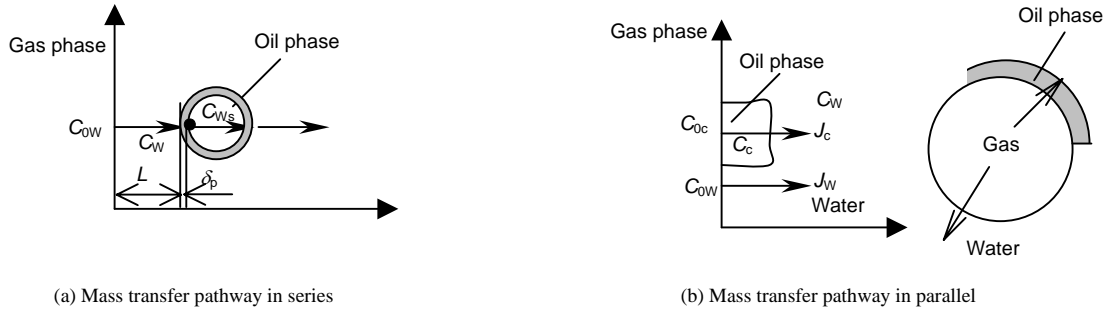


图 5 乳液中的传质方式

Fig.5 Mass transfer pathways in O/W emulsion

$$J = k_w a_w (C_{0W} - C_w), \quad (1)$$

$$J_{wd} = k_{wd} a_{wd} (C_w - C_{ws}). \quad (2)$$

(2) 平行传质[图 5(b)]. 这种传质方式气-油可以直接接触, 油相表现为部分铺展于气液界面上, 气-油、气-水质传质同时存在. 传质方程式为

$$J = \alpha k_c a_c (C_{0c} - C_c) + (1 - \alpha) k_w a_w (C_{0W} - C_w). \quad (3)$$

对甲苯、环己烷和正庚烷, CO₂ 在 3 种纯有机相中的溶解度、扩散系数均比在水中大, 若分别以 3 种纯有机相对 CO₂ 进行吸收实验, 则 CO₂ 吸收速率很快, 比在纯水中的吸收速率快很多(表 1), 但所形成的油水分散体系吸收速率却并没有如预期的那样较纯水中有所增加, 无论是否加入了乳化剂, 在体积分率较小时吸收速率均呈现下降趋势.

表 1 CO₂ 在不同溶剂中的扩散性能及溶剂的界面性质

Table 1 Diffusion behavior of CO₂ in different solvents and interfacial properties of solvents

Solvent	J/J_0	Relative solubility	Relative diffusivity	Spreading coefficient (N/m)
Toluene	6.72	1.958	3.55	8.3
Cyclohexane	3.41	1.417	1.96	-3.2
n-Heptane	6.96	1.583	5.58	-0.4
n-Butanol	2.87	1.875	0.55	46.5

4.1 未加入乳化剂时分散相的影响

甲苯、环己烷和正庚烷与水互不相溶, 未加入表面活性剂时, 分散体系很不稳定, 由于油水两相存在较大的密度差, 油滴很容易上浮至水面上. 根据界面性质, 界面张力不同, 油滴在气液界面存在的形态不同. 根据铺展系数的定义:

$$S_{aw} = \sigma_{wg} - (\sigma_{ag} + \sigma_{aw}), \quad (4)$$

当 $S > 0$ 时, 分散相会在界面铺展成膜, 反之则呈滴状存在. 但即使以滴状存在, 在不加入表面活性剂时, 油滴碰撞很容易相互连接形成膜层(实验中也可以观察到在水面有油层存在), 这样, 与甲苯相比, $S < 0$ 的环己烷及

正庚烷会在气液界面形成相对较厚的油层. 界面油膜的存在改变了气液界面的性质, 使界面流动性减弱^[12], 此时吸收方式可认为以平行传质为主^[11], 由于油膜附加的传质阻力, 覆盖区总传质系数 k_L 下降, 从而导致吸收速率在初始时下降:

$$k_L^{-1} = k_c^{-1} + k_w^{-1}. \quad (5)$$

随着分散相继续增加, 气液界面区域液滴数量逐渐增多, 由于分散相对溶质良好的溶解及扩散性能, 在搅拌作用下, 液滴在界面及主相区间对溶质进行传输, 使吸收推动力大大提高, 因而, 随着分散相的继续加入, 吸收速率又会逐渐升高(图 2). 从实验结果看, 3 种分散相中吸收速率应该是表面张力、扩散性能及溶解性能综合作用的结果.

4.2 加入乳化剂时分散相的影响

在分散体系中加入乳化剂主要目的是促使形成稳定的乳液. 实验结果表明, 加入乳化剂后, 甲苯、环己烷及正庚烷均形成了均匀的乳白色乳液, 长时间静置没有发生分层现象. 根据乳液形成机理, 表面活性剂分子会吸附到油水界面上, 在液滴周围形成一层紧密的界面膜, 阻碍液滴的聚结, 增加乳液的稳定性. 此时液滴在水中均匀分散, 不与气相直接接触, 乳液中的传质方式应该以连续传质为主^[7,9]. 传质阻力主要是由于液滴周围界面膜的存在, 使溶质在向液滴传递的过程中产生了附加的阻力, 同时残余的表面活性剂(除吸附到液滴周围外)在气液界面上吸附^[6,9], 也使气液界面传质阻力增加. 表面活性剂对吸收的影响见图 6, 可见极少量的表面活性剂即会使吸收速率迅速下降.

对于连续传质, 结合图 5(a), 可以给出连续相中溶质的质量恒算式:

$$\frac{\partial C_w}{\partial t} = D_w \frac{\partial^2 C_w}{\partial x^2}, \quad (6)$$

式中, D_w 为当界面被表面活性剂污染时的复合扩散系

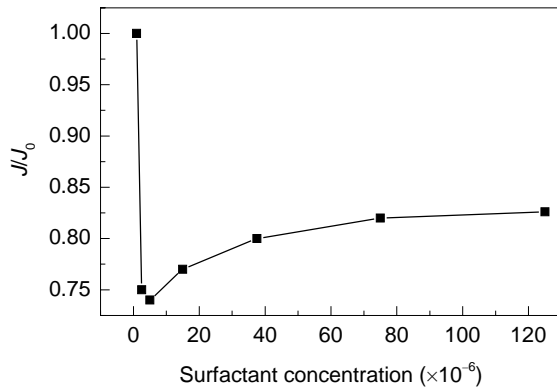


图6 表面活性剂加入量对吸收速率的影响
Fig.6 Effect of surface active agent concentration on the absorption rates

数(m^2/s). 初始和边界条件:

$$t=0, x \geq 0, C_w=0; x=0, t > 0, C_w=C_{0w}. \quad (7)$$

由于液滴周围界面膜为表面活性剂分子排列而成, 其组成与连续相及分散相均不同, 尽管这一膜层很薄(分子数量级), 但溶质在此膜层中的扩散阻力非常大, 不能忽略. 此膜层中质量恒算式为

$$\frac{\partial C_{wd}}{\partial t} = D_{wd} \frac{\partial^2 C_{wd}}{\partial x^2}, \quad (8)$$

初始和边界条件:

$$t=0, C_{wd}=0; t > 0, x=L+\delta_p, C_{wd}=C_{ws}. \quad (9)$$

在连续相与液膜交界处($x=L$)有

$$D_w \frac{\partial C_w}{\partial x} = D_{wd} \frac{\partial C_{wd}}{\partial x}, \quad (10)$$

其中, D_{wd} 为界面膜中的扩散系数. 于是, 溶质在分散相中的积累可写为

$$f \frac{\partial C_d}{\partial t} = -D_{wd} \frac{\partial C_{wd}}{\partial x}, \quad (11)$$

式中, C_d 为溶质在分散相中的浓度(mol/m^3), 且有

$$C_d = mC_{ws}. \quad (12)$$

对方程(6)~(12)采用 gPROMs 模拟软件进行数值求解, J/J_0 随体积分数变化的模拟结果见图7. 由图可见, 由于在气液界面及液滴周围较大的扩散阻力, 使分散相含量较低时吸收速率反而下降, 同时也说明了加入表面活性剂后吸收速率下降的原因. 随着分散相继续加入, 由于溶质在分散相中较大的溶解度, 分散相在界面层中开始发挥很好的“溶质受槽”作用, 吸收推动力增大, 吸收速率又开始上升. 另一方面, 由于表面活性剂的加入, 油水界面张力大大降低, 扩散系数及溶解度的影响

变得重要, 有较高扩散系数(表1)的正庚烷乳液吸收速率反而变大(图3).

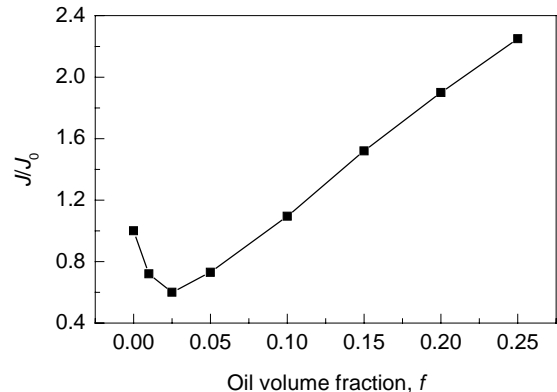


图7 分散相体积分数对理论吸收速率的影响
Fig.7 Effect of volume fraction of dispersed phase on the absorption rates by the model presented

4.3 正丁醇对吸收的影响

与甲苯、环己烷及正庚烷不同, 正丁醇在水中有一定的溶解度(20℃时为7.9%), 为部分互溶体系, 在无表面活性剂加入、正丁醇含量小于溶解度时, 正丁醇在水中以溶液的形式存在, 无界面阻力, 因而吸收速率随正丁醇含量增加而提高; 正丁醇加入量大于溶解度时, 由于气水界面间正的铺展系数, 正丁醇在界面铺展, 出现界面阻力, 使吸收速率在所讨论的浓度范围内没有继续增加, 反而又缓慢下降. 由图2和4也可以发现, J/J_0 最大时正丁醇体积分数基本与其溶解度相对应.

加入表面活性剂后, 当 f 值较低时, 由于正丁醇与水互溶, 此时吸收速率的下降是由于表面活性剂在气液界面的吸附造成的. 随着正丁醇浓度继续提高, 正丁醇-水开始形成稳定的乳液, 此后的吸收与甲苯、环己烷等的乳液吸收相似, 属于连续传质, 气液界面及液滴周围产生附加阻力, 使溶质吸收速率较无表面活性剂时低.

5 结论

采用4种不同性质的分散相对乳液吸收进行了研究, 得到如下结论:

(1) 吸收速率与界面性质有关. 未加表面活性剂时, 甲苯、环己烷、正庚烷乳液中传质速率除与其溶解及扩散性能有关外, 还取决于其界面上的铺展状况, 与 $S > 0$ 的甲苯乳液相比, CO_2 在 $S < 0$ 的环己烷和正庚烷乳液中具有较小的吸收速率.

(2) 表面活性剂的加入降低了油水界面张力, 使乳液稳定性提高, 但同时增加了传质阻力, 使吸收速率下降.

(3) 与甲苯、环己烷等不同, 正丁醇/水属部分互溶

体系,实验浓度范围内,吸收速率呈现出先上升后逐渐下降的趋势, J/J_0 最大值与正丁醇在水中的溶解度相对应,说明吸收速率与有机溶剂在水中的溶解度有关。

符号表:

a	比表面 (m^2/m^3)
C	溶质的浓度 (mol/m^3)
C_0	界面处溶质的浓度 (mol/m^3)
D	扩散系数 (m^2/s)
f	分散相体积分率
J	传质速率 [$\text{mol}/(\text{m}^2\cdot\text{s})$]
J_0	清液中的传质速率 [$\text{mol}/(\text{m}^2\cdot\text{s})$]
k	传质系数 (m/s)
L	液滴至气液界面的距离 (m)
m	溶质在油水两相中的分配系数
t	时间 (s)
S	铺展系数 (N/m)
x	液体微元至气液界面的距离 (m)
α	气液界面被油膜覆盖的分率
δ_p	液膜厚度 (m)
σ	表面张力 (N/m)
下标	
0	界面
c	气液界面为油膜所覆盖区域
d	分散相
G	气相
L	液相
W	连续相
Wd	液滴周围液膜
Ws	液膜与分散相的交界

参考文献:

- [1] Littel R J, Versteeg G F, Van Swaaij W P M. Physical Absorption of CO₂ and Propene into Toluene/Water Emulsions [J]. *AIChE J.*, 1994, 40(10): 1629–1638.
- [2] Lin C, Zhou M, Xu C J. Axisymmetrical Two-dimensional Heterogeneous Mass Transfer Model for the Absorption of Gas into Liquid-Liquid Dispersions [J]. *Chem. Eng. Sci.*, 1999, 54(3): 389–399.
- [3] Brilman D W F, Van Swaaij W P M, Versteeg G F. A One-dimensional Instantaneous Heterogeneous Mass Transfer Model for Gas Absorption in Multiphase Systems [J]. *Chem. Eng. Process.*, 1998, 37(6): 471–488.
- [4] Cents A H G, Brilman D W F, Versteeg G F. Gas Absorption in an Agitated Gas-Liquid-Liquid System [J]. *Chem. Eng. Sci.*, 2001, 56(3): 1075–1083.
- [5] Lekhal A, Chaudhari R V, Wilhelm A M, et al. Gas-Liquid Mass Transfer in Gas-Liquid-Liquid Dispersions [J]. *Chem. Eng. Sci.*, 1997, 52(21/22): 4069–4077.
- [6] Yoshida F, Yamane T, Miyamoto Y. Oxygen Absorption into Oil-in-water Emulsions: A Study on Hydrocarbon Fermentors [J]. *Ind. Eng. Chem. Des. Dev.*, 1970, 9(4): 570–577.
- [7] Dumont E, Delmas H. Mass Transfer Enhancement of Gas Absorption in Oil-in-water Systems: A Review [J]. *Chem. Eng. Process.*, 2003, 42(6): 419–438.
- [8] Van der Meer A B, Beenackers A A C M, Burghard R, et al. Gas/Liquid Mass Transfer in a Four-phase Stirred Fermentor: Effects of Organic Phase Hold-up and Surfactant Concentration [J]. *Chem. Eng. Sci.*, 1992, 47(9/11): 2369–2374.
- [9] Linek V, Benes P. A Study of the Mechanism of Gas Absorption into Oil-Water Emulsions [J]. *Chem. Eng. Sci.*, 1976, 31(11): 1037–1046.
- [10] Hassan I T M, Robinson C M. Oxygen Transfer in Mechanically Agitated Systems Containing Dispersed Hydrocarbon [J]. *Biotechnol. Bioeng.*, 1977, 19(2): 661–682.
- [11] Rols J L, Condoret J S, Fonade C, et al. Mechanism of Enhanced Oxygen Transfer in Fermentation Using Emulsified Oxygen-Vectors [J]. *Biotechnol. Bioeng.*, 1990, 35(2): 427–435.
- [12] Sharma M M, Mashelkar R A. Absorption with Reaction in Bubble Columns [J]. *Int. Chem. Eng. Symp. Series*, 1968, 28: 10–21.

Effect of Dispersed Oil Phases with Different Properties on CO₂ Absorption Process

LU Su-min, MA You-guang, SHEN Shu-hua, ZHU Chun-ying

(School of Chemical Engineering and Technology, State Key Laboratory of Chemical Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

Abstract: The absorption of CO₂ into emulsions was investigated using four organic solvents with different properties as dispersed phase, toluene, cyclohexane, n-heptane and n-butanol in a thermostatic reactor. The experimental results show that the absorption rate is closely related to the interfacial properties. When surfactants are not added, the absorption rates of CO₂ in the emulsions of toluene, cyclohexane and n-heptane corresponding to their spreading behavior at the gas-liquid interface are: toluene > n-heptane > cyclohexane. Furthermore, a lower absorption rate than that in pure water is observed at low oil volume fraction due to the additional resistance by the spread oil film. The oil volume fractions for toluene, cyclohexane and n-heptane are 0.02, 0.08 and 0.04 respectively at the lowest value of J/J_0 . The emulsifier promotes the stabilization of the emulsion, however, it increases the resistance of mass transfer due to the adhesion of the surfactants to the gas-liquid and liquid-liquid interfaces, leading to an even lower absorption rate than in the dispersed system without addition of surfactants. Contrary to toluene, cyclohexane and n-heptane, variation of an initial rise following subsequent decline of the absorption rate is found in the partially miscible n-butanol-water system in the range of concentration discussed, and the maximum value of J/J_0 coincides with the solubility of n-butanol in water.

Key words: CO₂ absorption in emulsion; absorption rate; interfacial resistance; spreading coefficient