

超重力反应强化技术及工业应用

初广文 邹海魁 曾晓飞 王洁欣 陈建峰

(北京化工大学 化学工程学院 教育部超重力工程研究中心, 北京 100029)

摘要: 面向国家节能减排和产业转型升级的重大需求,围绕超重力反应强化新方向,以“新理论-新装备-新技术-工业应用”为主线,经过近30年的系统创新研究,开创了超重力反应工程新学科方向,发明了超重力强化反应结晶、多相反应及反应分离等系列新工艺,取得了国际原创性的成果。在新材料、化工、海洋工程、环保等流程工业领域成功实现了大规模工业应用,产生了显著的节能、减排、高品质化和增产成效。

关键词: 超重力技术; 反应过程强化; 反应结晶; 多相反应; 反应分离

中图分类号: TQ021 **DOI:** 10.13543/j.bhxbzr.2018.05.004

引言

超重力技术源于美国太空宇航实验,英国帝国化学公司新学科研究组 Ramshaw 等^[1]于1979年提出了“Higee (high gravity)”概念,利用旋转填充床 (rotating packed bed, RPB) 模拟超重力环境,诞生了超重力分离技术。如图1所示,旋转填充床主要由转子和壳体组成。通过转子旋转产生离心加速度模拟超重力环境,可以使流经转子填料的液体受到强烈的剪切力作用而被撕裂成极细小的液滴、液膜和液丝,从而提高相界面积和界面更新速率,使相间传质过程得到强化。

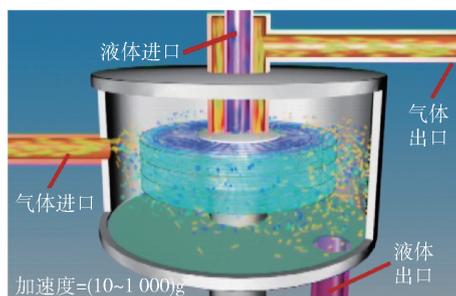


图1 旋转填充床结构示意图

Fig. 1 Schematic illustration of the rotating packed bed

北京化工大学教育部超重力工程研究中心郑冲教授于1989年正式开始与美国合作,开展超重力技

术基础与分离技术研究。1994年,基于分子混合(早期又称微观混合)反应理论基础研究,陈建峰院士原创性提出了超重力强化分子混合与反应过程的新思想,开拓了超重力反应强化新方向。围绕超重力反应强化新方向,带领团队以“新理论-新装备-新技术-工业应用”为主线,开展了系统创新研究工作。

1 创建跨尺度分子混合反应工程模型,提出超重力反应强化新途径

利用频闪高速显微摄影法,发现湍流场中流体微元内组分分布不均匀的现象,如图2所示。基于拍摄结果,提出了“微纳+宏观”的跨尺度混合反应模型思想^[2-3],基于此建立的跨尺度模型的模拟值与实验值吻合良好,如图3所示,揭示和解释了混合影响的极值现象^[4]。

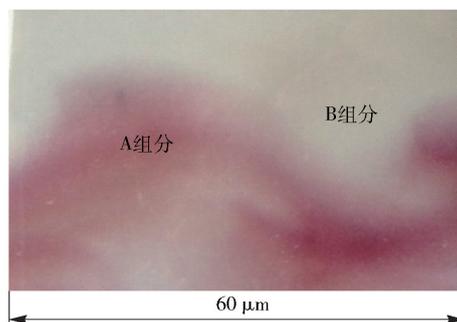


图2 组分分布不均匀实拍图^[2]

Fig. 2 Photo of maldistribution of components A and B^[2]

基于上述理论模型给出的分子级混合特征时间

收稿日期: 2018-07-18

基金项目: 国家自然科学基金(21436001)

第一作者: 男,1974年生,教授

E-mail: chugw@mail.buct.edu.cn

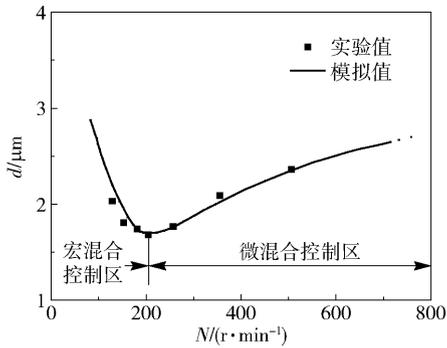


图3 模型模拟值与实验值对比^[4]

Fig. 3 Comparison of experimental and predicted data^[4]

算式,首次估算了超重力反应器中分子混合特征时间为 0.01 ~ 0.1 ms 量级^[5],原创性地提出了超重力强化分子混合与反应过程的新思想。并提出沿程分子探头方法,采用碘化物-碘酸盐反应体系,实验研究超重力反应器分子混合性能,以离集指数 X_s 表征分子混合性能(X_s 越小,混合性能越好)。研究发现在超重力反应器中存在分子混合端效应区,即超重力反应器转子内缘一小段区域内的填料对强化分子混合具有非常重要的作用,超过这个区域之后填料作用明显变小。基于实验研究,确定了超重力反应器离集指数与分子混合特征时间 τ_m 的关系,代表性的结果如图 4 所示^[6]。实验研究确定的超重力反应器分子混合特征时间与理论模型预测的结果一致,证明了超重力环境下微纳尺度分子混合可被强化 2 ~ 3 个数量级,超重力装备是强化分子混合与反应过程

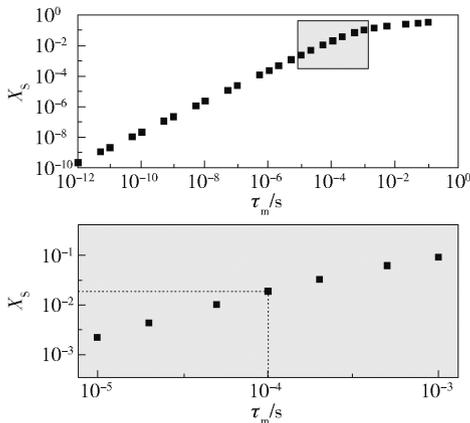


图4 基于实验结果确定的离集指数与分子混合特征时间的关系^[6]

Fig. 4 Relationship between characteristic time of molecular mixing and segregation index based on experimental data^[6]

的理想反应器,从而突破了超重力技术用于分离领域的局限性,开拓了超重力反应强化新方向,发明了系列超重力反应强化新工艺^[7]。

2 建立超重力反应器科学放大方法,突破装备大型化关键技术

超重力反应强化新工艺要走向工业化,工业规模超重力反应器装备至关重要,但是当时国际上无公开报道。我们开展了超重力反应器装备的系统创新研究工作,揭示了超重力反应器中流体流动、混合与传质规律,建立了机理模型;揭示了超重力反应器结构与微观分子混合/传质强化效果之间的构效关系,创建了结构设计体系及过程强化性能调控方法,并结合计算流体力学(CFD)模拟方法,对关键部件结构进行优化,从而建立了“科学实验 + 微观机理模型 + 宏观 CFD 模拟”三位一体的超重力反应器放大方法。研制了转子直径 3.5 m 的大型超重力反应器(图 5,比之更大的未见公开报道),突破了超重力反应器装备大型化关键技术,为超重力反应强化技术大规模工业应用提供了装备保障^[8]。



图5 转子直径 3.5 m 的超重力反应器照片^[8]

Fig. 5 Photo of Hige reactor with 3.5 m rotor diameter^[8]

近年来,针对超重力反应器内液体微元形态复杂、尺寸小、速度高等研究难点,进一步采用先进的可视化技术,对超重力反应器内液体微元形态、尺寸及分布规律进行了系统研究。如率先采用 computed tomography (CT) 技术,研究了超重力反应器转子填料内液体流动特性,得到了液相在不同填料层内的分布状况及持液量的变化规律,如图 6 所示^[9]。

采用高速摄像技术,研究了填料类型、操作参数等因素对空腔区内液体微元形态和尺寸变化的影响

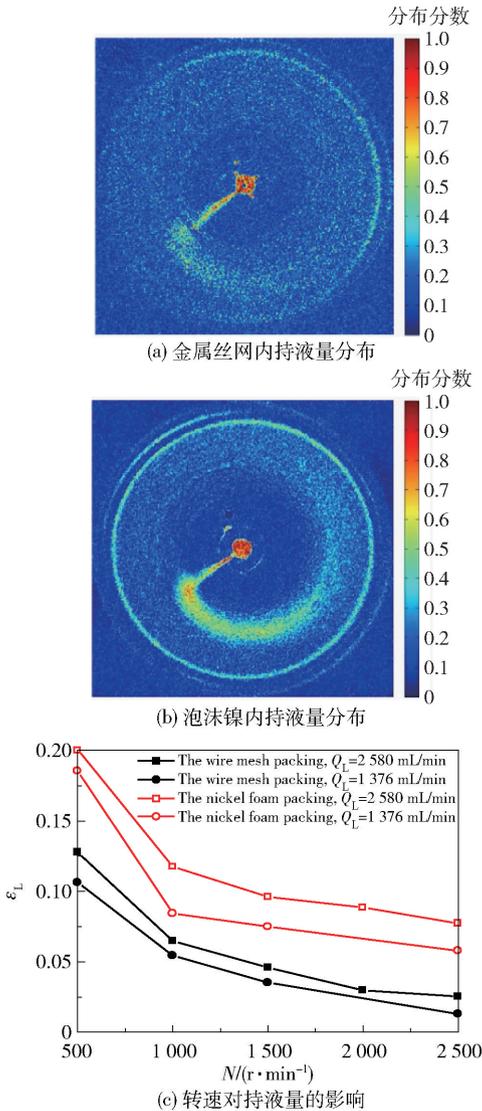


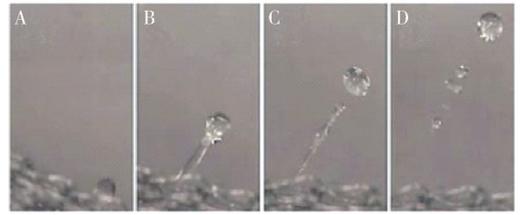
图 6 超重力反应器转子填料区液体流动行为^[9]
Fig. 6 Liquid flow behavior in the packing of the Higee reactor^[9]

规律,得到了液滴直径关联式

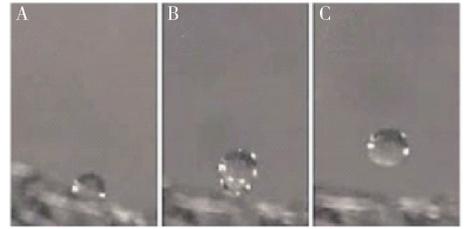
$$\frac{d}{R} = 0.042 We^{-0.272} Re^{0.068} q^{0.098} \left(\frac{R}{D}\right)^{-0.776} \quad (1)$$

式中, d 为液滴直径, D 为转子直径, R 为填料半径, Re 为雷诺数, We 为韦伯数, q 为液体初始速度比。研究发现超重力反应器空腔区内液体微元存在两种典型变化方式,即液膜-液线-液滴和液膜-液滴,确定了液线流和液滴流两种典型流型转变的判据,得到了空腔区液滴尺寸分布规律,如图 7 所示^[10]。

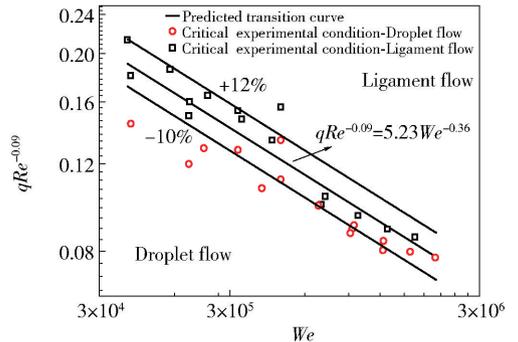
上述可视化研究将为反应器模型的不断改进提供基础,也可为反应器填料、内构件等关键部件的结构优化提供指导。



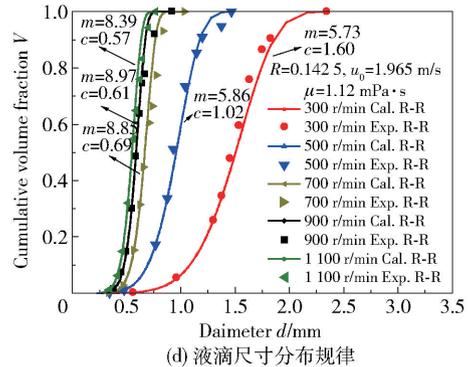
(a) 液膜-液线-液滴



(b) 液膜-液滴



(c) 液线-液滴转变的判据



(d) 液滴尺寸分布规律

图 7 超重力反应器空腔区液体流动行为^[10]

Fig. 7 Liquid flow behavior in the cavity zone of the Higee reactor^[10]

3 创制系列超重力反应强化新工艺, 实现大规模工业应用

按化学反应本征时间(t_R)与分子混合均匀特征时间(t_M)相对大小,工业反应可分为两大类型:①当 $t_M < t_R$ 时,为第 I 类反应(慢反应);②当 $t_M > t_R$,为第 II 类反应(快反应),如图 8 所示。

工业过程中涉及的众多复杂反应过程,如缩合、磺化、聚合、氧化、卤化、中和、烷基化等,均为第 II 类

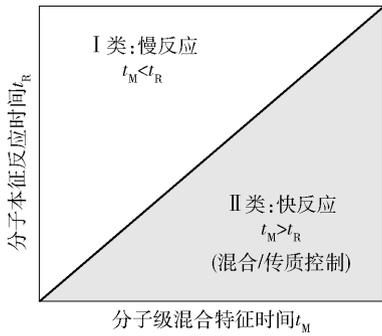


图8 工业过程两类反应

Fig. 8 Two types of reactions in industrial processes

反应,该类反应过程具有如下共同特征:受分子混合限制的液相反应,或/和传递限制的多相复杂反应体系。在常规反应器中,当反应器放大时,分子混合变差,导致选择性和收率下降,产生放大效应。为解决此类反应过程的放大效应问题,我们提出了通过超重力强化混合/传递过程使之与反应相匹配的方法,发明了超重力反应过程强化新工艺及其平台新技术。

3.1 超重力强化纳米颗粒制备新方法

纳米颗粒制备过程中涉及成核以及晶体生长阶段。从均相成核开始达到稳态成核阶段所用的时间为成核诱导期 t_N ,可以根据 Dirksen 等^[11]提出的公式来估算

$$t_N = 6d^2 n / (D \ln S) \quad (2)$$

式中, d 为分子直径, n 为晶胚内包含离子数目, D 为扩散系数, S 为相对过饱和度。与成核诱导期相对应的为反应器的特征分子混合均匀时间 t_M ,即被混合的组分从开始混合至达到分子级最大理想混合均匀状态所用的时间。从化学工程的角度来说,如果反应器的特征分子混合时间小于成核诱导时间,即 $t_M < t_N$,则反应器的混合性能不会影响产品质量;反之,如果 $t_M \geq t_N$,则反应器混合性能将控制或影响产品质量。由于均相成核速率对过饱和度非常敏感,呈现较强的非线性关系,因此结晶成核过程强化的根本在于实现分子级的快速均匀混合,使反应器的特征分子混合时间小于成核诱导时间,即 $t_M < t_N$,以实现快速成核过程可控和产品的高质化。

在水溶液体系中,成核诱导期 t_N 一般为 1 ms 量级,而超重力反应器特征分子混合均匀时间为 0.01 ~ 0.1 ms 量级,满足 $t_M < t_N$ 要求。基于此我们在国际上率先提出了超重力强化纳米颗粒制备的新方法,

成功合成了无机、有机、纳米分散体等 50 多种不同纳微颗粒材料,简述如下。

(1)率先提出超重力反应结晶制备无机纳米颗粒新方法,研究了超重力环境下各种因素对颗粒形貌及粒度分布的影响规律,基于混合-反应结晶模型和超重力反应器放大方法,成功实现了纳米碳酸钙的工业化制备,建成了万吨级纳米碳酸钙超重力法制备工业生产线^[12];结合无机有机双模板分子组装技术,制备中空结构的氧化硅纳米材料,并在国际上最早将中空结构的氧化硅作为载体应用于药物和农药的可控缓释研究,发现其性能优良;以中空结构氧化硅作为载体制备的蛋壳型贵金属 Pd 等催化剂具有良好的催化性能^[13]。

(2)提出了超重力法反溶剂沉淀及耦合技术制备有机纳微颗粒的新方法,成功实现了系列难溶性原料药的纳微化,有效地提高了药物的生物利用率^[14-15]。

(3)发明超重力反应结晶/萃取相转移法和原位相转移法制备纳米分散体或纳米复合材料的新工艺,成功合成了高碱值石油磺酸钙、系列纳米氧化物等高固含量、高透明纳米分散体系,并形成了高透明纳米复合高分子节能膜新材料的工业制备关键技术^[16]。

3.2 超重力强化快速复杂反应/分离新技术

围绕受分子混合/传递限制的复杂多相快速反应及反应分离体系,提出在 ms ~ s 量级内实现分子级混合均匀的新思想,形成了通过超重力强化混合/传递过程使之与反应相匹配的方法,发明了系列超重力强化新工艺,如缩合、磺化、聚合、贝克曼重排、尾气反应脱硫、脱碳、碱液氧化再生等新技术,成功应用于多种工业过程,现简述如下。

(1)发明了聚氨酯关键原料—二苯基甲烷二异氰酸酯(diphenyl-methane-diisocyanate, MDI)缩合反应超重力强化新工艺,使副产物减少 30%,反应进程加快 100%,产品质量明显提高^[17]。

(2)发明了超重力强化磺化反应新技术,可显著缩小反应器体积,简化工艺流程,实现磺化反应过程高效节能,大幅度提高反应转化率和选择性,产品活性物含量可达到 40% 以上,比现有釜式磺化工艺提高 30% 以上,总反应时间缩短至原来的 40% 以下^[18]。

(3)提出了超重力强化丁基橡胶阳离子聚合反应

新工艺,使反应时间由常规的 30~60 min 缩短至 1 s,丁基橡胶产品的分子量可达到 2.89×10^5 g/mol,分子量分布指数可达到 1.99,单位设备体积生产效率提高了 2~3 个数量级^[19]。

(4)发明了超重力强化反应脱硫、脱碳等新技术,并成功用于各工业尾气净化过程,与塔式工艺相比,设备体积减少至 1/10~1/5,压降可降低至 50%,实现了显著的节能减排效果^[20-21]。

(5)发明了炼油行业废碱液超重力强化氧化再生新技术,用于液化气废碱液深度氧化再生过程强化,废碱液中硫醇钠氧化转化率高于 95%,再生碱液中二硫化物含量低于 20 μg/g,在满足油品升级要求的同时又可实现碱渣近零排放,减轻了液化气深加工产业的环保压力^[22]。

截止到目前,超重力反应强化新工艺已在新材料、化工、海洋工程、环保等流程工业领域成功应用 80 多个案例,实现了大规模工业应用,取得了显著的节能、减排、高品质化和增产效果。

4 总结与展望

纵观全球超重力技术研究与发展历程(图 9),超重力技术诞生初期,英、美、中、印度等国家的少数几个高校及研究机构率先对其开展了研究工作。2009 年以后,欧、美、中、新加坡等国家的高校及研究机构陆续加入到该技术领域的研发中。超重力技术的基础及应用研究也呈现不断拓展的发展趋势,而关于超重力工业应用的案例主要集中在中国。

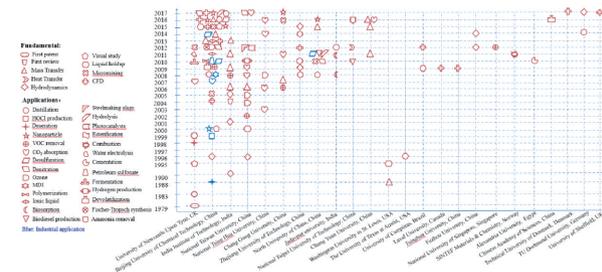


图 9 自 1979 年以来全球超重力技术研究与发展历程 (源于 Web of Science, 关键词 rotating packed bed or Higeer)

Fig. 9 Research and development of Higeer technology worldwide since 1979

我国超重力技术的研发与工业化经历了近 30 年的发展,实现了由最初的合作跟踪到创新并跑到工业引领的跨越式发展(图 10)。由此,有力地推动

了我国成为超重力工业技术国际引领国家。

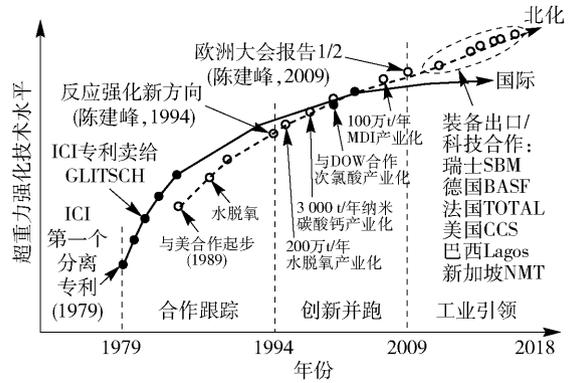


图 10 以我们团队为代表的中国超重力技术研发与应用
Fig. 10 Research and development of Higeer technology and its industrial applications in China (our group as a representative)

可以预言,通过对超重力技术研究与认识的不断深入,超重力过程强化技术必将在实现资源、能源高效利用,节能减排绿色化,传统产业转型升级,满足国家向科技强国迈进的战略需求等方面,发挥更大的作用。

参考文献:

[1] RAMSHAW C, MALLINSON R H. Mass transfer apparatus and its use: EP0002568[P]. 1978-11-13.

[2] 陈建峰, 陈彬, 李希, 等. 搅拌反应釜中微观混和问题的研究(I)——频闪高速显微摄影法研究微观混和过程[J]. 化学反应工程与工艺, 1990, 6(1): 1-6. CHEN J F, CHEN B, LI X, et al. Studies on micromixing in stirred tank reactors (I) High speed stroboscopic microscopic photography and its application[J]. Chemical Reaction Engineering and Technology, 1990, 6(1): 1-6. (in Chinese)

[3] 陈建峰, 李希, 戎顺熙, 等. 搅拌反应釜中微观混和问题的研究(II)——新微观混和模型的建立与实验验证[J]. 化学反应工程与工艺, 1990, 6(1): 7-19. CHEN J F, LI X, RONG S X, et al. Studies on micromixing in stirred tank reactors (II) A new micromixing model and its experimental verification[J]. Chemical Reaction Engineering and Technology, 1990, 6(1): 7-19. (in Chinese)

[4] 陈建峰, 吕营, 陈甘棠. 微观混和问题的研究(V)混和对沉淀反应过程的影响[J]. 化学反应工程与工艺, 1992, 8(1): 111-115. CHEN J F, LV Y, CHEN G T. Studies on micromixing

- (V) Effect of mixing on precipitation[J]. *Chemical Reaction Engineering and Technology*, 1992, 8(1): 111–115. (in Chinese)
- [5] CHEN J F, WANG Y H, GUO F, et al. Synthesis of nanoparticles with novel technology: high-gravity reactive precipitation[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2000, 39: 948–954.
- [6] YANG H J, CHU G W, ZHANG J W, et al. Micromixing efficiency in a rotating packed bed: experiments and simulation[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2005, 44: 7730–7737.
- [7] 陈建峰. 超重力技术及应用: 新一代反应与分离技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003: 1–11.
CHEN J F. High gravity technology and application: a new generation of reaction and separation technology[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2003: 1–11. (in Chinese)
- [8] 邹海魁, 初广文, 赵宏, 等. 面向环境应用的超重力反应器强化技术: 从理论到工业化[J]. *中国科学: 化学*, 2014, 9: 1413–1422.
ZOU H K, CHU G W, ZHAO H, et al. Process intensification of high-gravity reactor for environmental engineering: from fundamental to industrialization[J]. *Scientia Sinica Chimica*, 2014, 9: 1413–1422. (in Chinese)
- [9] YANG Y C, XIANG Y, CHU G W, et al. A noninvasive X-ray technique for determination of liquid holdup in a rotating packed bed [J]. *Chemical Engineering Science*, 2015, 138: 244–255.
- [10] SANG L, LUO Y, CHU G W, et al. Liquid flow pattern transition, droplet diameter and size distribution in the cavity zone of a rotating packed bed: a visual study [J]. *Chemical Engineering Science*, 2017, 158: 429–438.
- [11] DIRKSEN J A, RING T A. Fundamentals of crystallizations kinetic effects on particle size distributions and morphology [J]. *Chemical Engineering Science*, 1991, 46: 2389–2427.
- [12] CHEN J F, SHAO L. Mass production of nanoparticles by high gravity reactive precipitation technology with low cost [J]. *China Particuology*, 2003, 1: 64–69.
- [13] GAO J, ZHU Q F, WEN L X, et al. TiO₂-modified nano-egg-shell Pd catalyst for selective hydrogenation of acetylene[J]. *Particuology*, 2010, 8: 251–256.
- [14] CHEN J F, ZHOU M Y, SHAO L, et al. Feasibility of preparing nanodrugs by high-gravity reactive precipitation [J]. *International Journal of Pharmaceutics*, 2004, 269: 267–274.
- [15] CHEN J F, ZHANG J Y, SHEN Z G, et al. Preparation and characterization of amorphous cefuroximeaxetil drug nanoparticles with novel technology: high-gravity antisolvent precipitation [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2006, 45: 8723–8727.
- [16] 曾晓飞, 王琦安, 王洁欣, 等. 纳米颗粒透明分散体及其高性能有机无机复合材料[J]. *中国科学: 化学*, 2013, 6: 629–640.
ZENG X F, WANG Q A, WANG J X, et al. Transparent dispersion of nanoparticles and applications to fabricate advanced organic-inorganic composites[J]. *Scientia Sinica Chimica*, 2013, 6: 629–640. (in Chinese)
- [17] ZHAO H, SHAO L, CHEN J F. High-gravity process intensification technology and application [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2010, 156: 588–593.
- [18] ZHANG D, ZHANG P Y, ZOU H K, et al. Synthesis of petroleum sulfonate surfactant by different sulfonating agent with application of Hige technology [J]. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2010, 18(5): 848–855.
- [19] CHEN J F, GAO H, ZOU H K, et al. Cationic polymerization in rotating packed bed reactor: experimental and modeling [J]. *AIChE Journal*, 2010, 56(4): 1053–1062.
- [20] 陈建峰, 邹海魁, 初广文, 等. 超重力技术及其工业化应用[J]. *硫磷设计与粉体工程*, 2012(1): 6–10.
CHEN J F, ZOU H K, CHU G W, et al. High gravity technology and its industrial application [J]. *Sulphur Phosphorus & Bulk Materials Handling Related Engineering*, 2012(1): 6–10. (in Chinese)
- [21] 初广文, 罗勇, 邹海魁, 等. 超重力反应强化技术在酸性气体尾气处理中的工业应用[J]. *化学反应工程与工艺*, 2013, 29(3): 193–198.
CHU G W, LUO Y, ZOU H K, et al. Reaction process intensification: applications of acidic tail-gas treatment by high gravity technology[J]. *Chemical Reaction Engineering and Technology*, 2013, 29(3): 193–198. (in Chinese)
- [22] 邹海魁, 初广文, 向阳, 等. 超重力反应强化技术最新进展[J]. *化工学报*, 2015, 66(8): 2805–2809.
ZOU H K, CHU G W, XIANG Y, et al. New process of hige reaction technology[J]. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2015, 66(8): 2805–2809. (in Chinese)

High-gravity reaction process intensification and its industrial applications

CHU GuangWen ZOU HaiKui ZENG XiaoFei WANG JieXin CHEN JianFeng

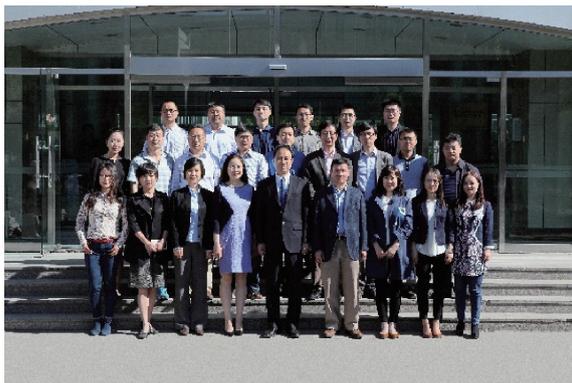
(Research Center of the Ministry of Education for High Gravity Engineering and Technology, College of Chemical Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: Our research on high-gravity reaction intensification is focused on the great national demand for energy saving, emission reduction and industrial restructuring and upgrading. Systematic innovation has been achieved following the route of “new theory –new equipment –new technology –industrial application”. A new discipline named high-gravity reaction engineering has been developed after nearly 30 years of effort. A series of new high-gravity technologies, including reactive crystallization, multiphase reaction, and reactive separation have been invented. Some of these have been recognized as the first examples of their type in the world. Large-scale industrial applications have been successfully achieved in the areas of new materials, chemical industry, ocean engineering, environmental protection and other industrial fields, and have resulted in significant improvements in energy consumption, emission reduction, product quality and productivity.

Key words: high-gravity technology; reaction process intensification; reactive crystallization; multiphase reaction; reactive separation

(责任编辑:吴万玲)

团队简介



超重力团队在 20 世纪 80 年代末,率先在国内进行了超重力分离技术基础及应用研究。1994 年,基于分子混合反应理论基础研究,陈建峰院士原创性提出了超重力强化分子混合与反应过程的新思想,开拓了超重力反应强化新方向。提出并构建了跨尺度分子混合反应工程理论模型;攻克了动设备大型化工程应用难题,形成了具有本征长周期稳定运行的超重力反应器装备新技术;发明了系列超重力反应强化新工艺,并在化工、环保、能源、新材料等领域重要工程装置上实现了应用,取得了显著的节能、减排、增产效果和经济

社会效益。相关理论成果被英国皇家工程院 Garside 院士等采纳和引用,超重力反应器技术被美国著名反应工程专家 Dudukovic 教授、Dupont 公司 Miller 博士等综述评价为“国际首创”、“在国际上首次实现了超重力技术的商业化应用”等。相关成果获国家技术发明二等奖 2 项(2002,2012),国家科技进步二等奖 1 项(2009)。超重力反应强化技术也获得了国际同行的高度认同,吸引了美国 DOW 化学、德国 BASF、法国 TOTAL 等跨国公司主动合作,为使我国成为世界上第一个掌握超重力商业化技术并保持国际工业引领的国家,做出了突出贡献。