

纳微尺度流体传质与反应特性探索

张志炳^{1,8*}, 李亚栋^{2,9}, 张锁江^{3,10}, 张涛⁴, 李灿⁵, 费维扬⁶, 曹湘洪⁷, 陈懿^{1*}

1. 南京大学化学化工学院, 南京 210023
2. 清华大学化学系, 北京 100084
3. 中国科学院过程工程研究所, 北京 100190
4. 中国科学院, 北京 100864
5. 中国科学院大连化学物理研究所, 大连 116023
6. 清华大学化学工程系, 北京 100084
7. 中国石化集团公司, 北京 100728
8. 南京延长反应技术研究院, 南京 211899
9. 安徽师范大学, 芜湖 241000
10. 河南大学, 郑州 450046

*通讯作者, zbzhang@nju.edu.cn, chenyi@nju.edu.cn

收稿日期: 2023-08-23; 接受日期: 2023-08-27; 网络版发表日期: 2023-10-30

国家自然科学基金资助项目(编号: 22278202)

摘要 多相反应体系颗粒的运动及其相界面上的理化特性对于分子扩散、能量传输和反应转化起着决定性作用, 它直接决定着整个化学转化过程的能耗、物耗甚至过程安全. 本文简要介绍过去20年来南京大学团队及同行们在多相反应体系纳微流体及其界面性质与反应强化方面开展的一些探索工作, 包括纳微流体界面传质与反应增强效应; 单个纳微气泡的结构、运动、传质和反应特性; 动态、非线性和非平衡特征; 纳微流体颗粒的测试与表征; 纳微气-液(水溶液)体系的羟基自由基检测及其新化学效应; 以及纳微流体在反应强化方面的应用等. 研究表明, 纳微流体具有明显区别于宏观流体的理化特性, 是一个极具挑战性的新兴领域, 亟需进行深入研究和开发. 在理论方面, 需要在考虑动态、非平衡和尺度效应的基础上对经典的物理化学和平衡热力学的相关理论进行修正与拓展; 在实验方面, 需要设计和建立适用于纳微流体、动态、原位和多因子测试的仪器和表征系统; 在应用方面, 需要发明可大规模制备($10^3 \sim 10^6 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$)和调控纳微颗粒尺度、特别是在大气液比(如5:1~100:1)情况下的纳微界面发生装置, 同时开发面向千差万别应用场景的纳微流体反应器平台及操控系统.

关键词 纳微流体, 纳微气泡, 自由基检测, 传质, 反应强化

1 引言

过去30年中, 世界范围内在固体纳米科技特别是固体纳米材料领域已取得重大进展, 各种新材料新产

品已渗透到社会的方方面面, 推动了人类在介观尺度上对物质世界的认识. 然而在纳微流体科技这一介观领域, 总体上还是一块亟待开发但难度和挑战极高的新兴领域.

引用格式: Zhang Z, Li Y, Zhang S, Zhang T, Li C, Fei W, Cao X, Chen Y. Mass transfer and chemical properties of nano-micron fluids. *Sci Sin Chim*, 2024, 54: 3–20, doi: [10.1360/SSC-2023-0188](https://doi.org/10.1360/SSC-2023-0188)

本文所述的纳微流体, 特指在气-液、液-液、液-固、气-液-固、气-液-液-固等多相体系中由一种或以上的分散相流体颗粒(气泡、液滴、聚集体等)及其界面的尺度处于 $10\text{ nm} < d_0 < 1000\text{ }\mu\text{m}$ 范围并与其它连续相流体所组成的反应体系, 如图1和图2所示. 以下将重点讨论其显著的非稳态、非均匀、非平衡、非线性(简称“四非”)的物理和化学特征, 而对结构相对稳定的固体纳米材料和化学惰性的纳微流体将暂不述及.

纳微流体不同于结构相对固定、状态相对静止、性质相对稳定的固体纳米材料, 前者在大小、结构、性状等方面由于处于“四非”状态, 对其研究存在诸多难度和挑战. 但是, 认识由数以十亿计的气体、液体或非气、非液分子聚集而成的纳微流体颗粒(质点)及其界面上的运动、传输与反应行为, 以及弄清楚它们之间的相互关联、协同和影响规律, 对于进一步探索和发现化学、化工、材料、能源、环境、生命等相关学科领域的共性科学规律具有极其重要的意义.

本世纪以来, 国内外学者在此领域已开展了一些研究工作, 概述如下.

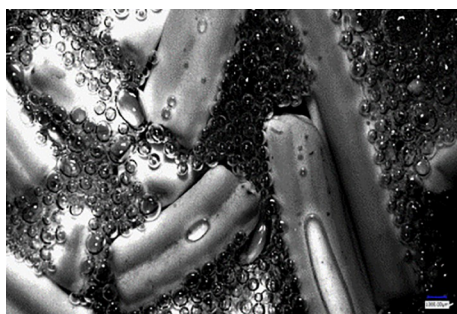


图1 柴油加氢气-液-固纳微流体体系

Figure 1 Gas-liquid-solid nano-micron system of diesel hydrogenation reaction.

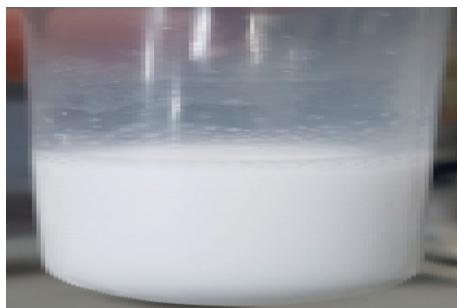


图2 烯烃水合液-液纳微流体体系 (网络版彩图)

Figure 2 Liquid-liquid nano-micron fluid system of olefin hydration reaction (color online).

在纳微气泡研究方面, Zhou等^[1]借助于同步扫描X射线显微镜(STXM)测定了纳微气泡的内压, 指出纳微气泡的内压会随着气泡直径的减小而增大. Zeng等^[2]在采用氨基溶液烟气脱硫时发现, 纳微气泡可显著地增强气体溶解速率和气-液传质效率. Alheshibri等^[3]研究表明, 纳微气泡不仅很少聚并, 还可在溶液中长时间停留. Akahashi等^[4]则发现纳微气泡周边会聚集过量的离子, 使其具有 ζ -电位. 除上述物理特性外, Yasui和Takahashi等^[5~7]还认为纳微气泡的爆裂会在局部制造高温高压环境, 使周围分子裂解产生自由基等活性物种, 因而出现新的化学效应. 此外, Anbar^[8]、Grieser^[9]和Zeiri^[10]等均认为, 微纳气泡与原始生命起源密不可分. 人们将其理化特性付诸应用, 如污水处理^[11,12]、农业养殖^[13]、生物医学^[14,15]、矿物浮选^[16]等领域取得了令人关注的进展.

在纳微液滴研究方面, 发现该体系界面面积很大, 可显著提高传质传热效率, 并用于喷雾反应吸收^[17~24]、喷雾传热^[25]、超重力反应^[26]等. 近来, 研究者又发现了纳微液滴具有独特的化学性质. 当其直径小至一定尺寸时, 其表面会生成自由基(若是水溶液体系将产生羟基自由基 $\cdot\text{OH}$), 从而具有突出的化学活性, 这种化学活性与其界面的强化传质作用叠加, 用于包括加成、缩合、取代、氧化还原、重排和非共价络合等反应过程起到了十分显著的强化效果^[27~32].

纳微乳液对分子传输和反应也具有显著的强化作用, 如在液-液萃取、水合反应、烷基化反应、酯化反应等方面的多项研究和应用. Wang等^[33]采用水的微液滴与纳米二氧化硅颗粒制成纳微液-固单元来吸收甲烷气体显示出显著的强化效果. Li等^[34]曾发现把杂多酸催化剂分散组装在乳液界面, 与双氧水和柴油形成水包油乳液体系, 在室温下极短时间即可把二苯并噻吩完全氧化为亚酚而从油品中脱除、反应速率提升了三个数量级, 可实现实际柴油的室温脱硫从约500 ppm降到10 ppm以下; 进而发现把手性催化剂组装于这种乳液界面, 不仅可提高手性催化反应速率, 而且显著提高手性选择性^[35], 显示微纳尺度上化学反应的特殊性能. Li等^[36,37]尝试采用离子液体微液滴与硅基纳米材料构建的纳微反应单元以强化 CO_2 的环加成反应和VOCs捕集取得了很好进展. Yang等^[38]通过乳液界面调控多相催化反应也卓有成效. Han等^[39]采用乳液调控电催化加氢界面, 使苯乙烯加氢制乙苯的法拉第效

率提高到95%.

上述研究进展为纳微流体的进一步科学探索提供了很好的借鉴. 本文简要介绍过去20年来南京大学团队及同行们在多相反应体系纳微流体及其界面性质与反应强化方面开展的一些探索工作, 包括纳微流体界面传质与反应增强效应; 单个纳微气泡的结构、运动、传质和反应特性; 动态、非线性和非平衡特征; 纳微流体颗粒的测试与表征; 纳微气-液(水溶液)体系的羟基自由基检测及其新化学效应; 以及纳微流体在反应强化方面的应用等.

2 纳微流体界面传质与反应增强效应

2.1 界面传质与反应增强现象的发现

本世纪初, 张志炳等开展了一项由 α -蒎烯合成芳樟醇的工业试验, 由 α -蒎烯经加氢制蒎烷, 再由氧气氧化得到蒎烷过氧化物, 再进一步加氢和热裂解制取芳樟醇 (如图3所示). 原装置中, 氧化反应是以金属过氧化物为引发剂, 并在普通搅拌反应釜(STBR)中于常压和90℃下进行. 氧气通过管道在该反应器底部鼓泡并通过刚性搅拌桨搅拌与液相蒎烷混合反应, 其气液接触的相界面尺度平均约为20 mm. 结果发现, 氧气利用率和宏观反应速率均较低, 且由于自由基反应, 反应过程温度难以控制, 极易发生安全事故. 为了使该反应过程得到强化并更安全, 技术人员拆除了原电机和搅拌桨, 加装了自行研发的第一代微界面发生器, 对氧气进行破碎, 以实现微界面强化反应(MIR). 破碎后氧气气泡的Sauter平均粒径 d_{32} 大约400 μm 左右(其中含有部分直径为2~3 mm气泡). 在操作工艺参数不变情况下, 发现该氧化反应的宏观速率得到了十分显著的提高, 具体数据见表1所示^[41]. 可见反应时间前后缩短了78%左右, 表明反应器中的气泡颗粒尺度及其形成的气液界面尺度如此明显地影响了宏观反应速率, 其本

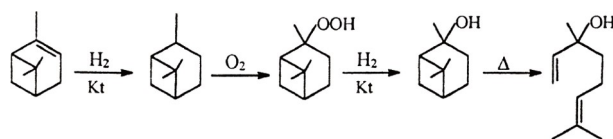


图3 由蒎烯合成芳樟醇的反应式^[40]

Figure 3 Synthesis of linalool from pinene [40].

表1 MIR在蒎烷氧化反应中的增强现象

Table 1 MIR-enhancing the reaction of pinane oxidation

技术指标	反应器类型		MIR/STBR
	STBR	MIR	
界面尺度 (mm)	20	0.4	1/50
单批次反应时间 (h)	59	13	1/4.54
氧气利用率 (%)	60	~100	~1.67/1

质是界面上氧分子传输速率提高所致. 该试验深深地启发了我们对多相反应体系的流体颗粒-界面-扩散-反应-效率-能耗物耗之间的科学机制展开了长达20年的系统性探索.

2.2 界面传质与反应增强的理论基础

在现代化学制造过程中, 有许多诸如氧化、加氢、水合反应等多相反应体系其宏观反应速率受扩散控制或影响. 以图1所示的固定床柴油加氢反应体系为例, 其氢气以气流或气泡的形式与液相柴油原料同时进入固体催化剂床层, 氢气分子自气相(气流或气泡)通过气液相界面向油相中扩散, 当氢气分子和油相分子分别到达催化剂颗粒外侧的液膜表面后, 再通过液-固界面的分子扩散作用, 氢气分子和油品分子到达催化剂颗粒表面或其内孔表面的活性中心后, 进行吸附-反应, 生成新的物质, 而后这些新物质则反向扩散至主体相中. 上述分子传递与反应转化的逻辑关系如图4所示. 可见, 化学转化的前与后均伴有分子传递.

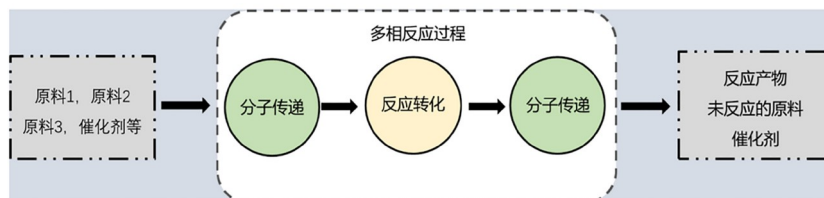


图4 多相反应过程分子传递与反应的逻辑关系图 (网络版彩图)

Figure 4 Logic diagram of mass transfer and reaction of multiphase reaction process (color online).

因此, 这就存在分子传递速率和反应转化速率相匹配的问题, 即分子扩散的时间尺度与本征反应的时间尺度哪个更长, 长者即是制约因素, 该步骤即决速步骤. 研究表明, 类似于柴油、润滑油、渣油的加氢脱硫过程, 苯类衍生物的空气氧化或氧气氧化过程等, 其反应级数大多大于1.0^[42]. 换言之, 此类反应过程总体上受传质控制或受传质影响. 因此, 大幅提高此类反应体系的分子传输速率, 将可在既定催化条件下获得更高的宏观反应效率.

分子传输速率的提高与反应速率增强之间的数学关系取决于不同的反应类型. 以一级反应为例, 其宏观反应速率可用如下通用表达式表示:

$$-r_A = \frac{1}{\frac{1}{a} \left(\frac{1}{H_A k_G} + \frac{1}{k_L} \right) + \frac{1}{k_s a_s} + \frac{1}{(k_A \bar{C}_B) \eta_A f_s}} \cdot \frac{P_G}{H_A} \quad (1)$$

式(1)中, P_G 是反应器上方气体的分压(Pa), a_s 为催化剂的比表面积($\text{m}^2 \text{ m}^{-3}$), f_s 是催化剂的加载量($\text{m}^3_{\text{cat}} \text{ m}^{-3}_{\text{reactor}}$), η_A 是催化剂孔道内扩散对气体分子A反应速率影响的有效因子, k_A 是气体分子A的本征反应速率常数, $\bar{C}_B$ 是催化剂活性位处反应物B的浓度(mol m^{-3}).

式(1)的分母由三项组成, 前两项分别为气相分子向液相扩散时的阻力和通过催化剂表面液膜向催化剂活性中心扩散时的阻力, 其中 a , a_s , k_G , k_L 和 k_s 分别是气液相界面积、非均相催化剂的比表面积、气泡的气膜和液膜传质系数以及催化剂颗粒外侧液膜传质系数; 第三项则是在确定的催化反应条件下的本征反应阻力, P_G/H_A 则是该反应过程的推动力, 即反应气体在液相的实际溶解度(它一般小于平衡溶解度). 当催化剂确定之后, 其粒径和比表面积 a_s 即随之而定. 因此当反应气体流量一定时, 若能使气泡粒径呈数量级地缩小, 那么随之而形成的气液相界面积 a 也将相应数量级地增加, 气-液间的分子传递速率将随之加大, 宏观反应速率 r_A 则随之提高. 当气泡粒径小至接近于零, 即 a 近似无限大时, 上式中分母中第一项即趋于零. 这意味着气-液界面上的传质阻力将基本消除, 原来的气-液-固三相反应体系将转变为液-固两相反应体系. 若催化剂为可溶性均相催化剂, 那么该多相反应体系就变成了单一的均相反应体系, 理论上该体系将不再存在相界面, 此时的宏观反应速率即与本征反应速率相等, 这也是该条件下的催化反应体系所能实现的反应

速率最大值. 上述通过多相反应体系相界面(气-液、液-液、液-固)的尺度从通常为厘米尺度减小至纳微米尺度, 从而数量级地提高相界面积和传质速率并进而使宏观反应速率大幅提升的方法, 即是纳微界面传质与反应强化的理论基础.

3 纳微单气泡的结构、运动、传质、反应与寿命

3.1 纳微反应体系单气泡的形状、表面张力、内压和结构

处于运动状态且可忽略边壁效应的气-液体系, 由于受非对称非均匀外力的作用, 纳微气泡的物理状态与宏气泡(如直径为2 mm以上)的不完全相同^[43].

(1) 形状. 根据Young-Laplace方程, 宏气泡的内外压基本相同, 在运动状态下, 它不是正球体. 在纳微尺度下, Young-Laplace方程仍然适用^[43]. 而纳微气泡的内压大于外压, 且直径越小内压越高, 因此, 可将其视为黏弹性正球体. 纳微气泡(图5a)和宏气泡(图5b)测试结果很好地展示了这一特点.

(2) 表面张力与内压. 宏气泡外侧液膜的表面张力 σ_1 与主体液相的表面张力 σ_0 基本一致, 即 $\sigma_1 = \sigma_0$, 其内外压力也基本相同. 但纳微气泡由于有尺度效应, 内压大于外压, 且遵循Young-Laplace方程, 可用 $\Delta p = 4\sigma_2/d_0$ 计算. 其中 σ_2 为纳微气泡外侧液膜的表面张力, 且有 $\sigma_2 = \sigma_0 + \Delta\sigma$. 其中 $\Delta\sigma$ 是尺度效应造成的附加表面张力, 可参照文献计算^[42]. 就已知研究而言, 目前关于纳微气泡的内压随着气泡直径变小而增加后, 其外表面液相表面张力如何变化及其变化的内在分子作用机制尚不明确.

(3) 结构. 人们关于宏气泡的研究已有一个多世纪的历程, 为准确了解它们的运动、传质和传热规律所进行的气泡内外侧及其界面结构的研究工作不胜枚举, 代表性的有Blasius、Prandtl、Whiteman、Higbie、Danckwerts等^[44-48].

这一领域至今仍有两大问题悬而未决: 一是气泡外侧的液膜到底多厚, 以及它与气泡尺度有无联系? 二是液膜传质系数 k_L 是否可直接计算? 因此, 人们在计算气液传质时就不得不对特定体系的 $k_L a$ 进行实验测定, 不仅工作量巨大, 而且往往不同的测试人员、测试方法和操作条件下所得到的结果悬殊, 其缺陷显而

易见。

对于图6a所示的纳微流体体系, 我们借助于在线成像测试系统OMIS^[42]对其纳微气泡结构的形状和结构进行了观察和测试分析。由OMIS系统拍摄影像可见, 纳微气泡外侧存在一个非常清晰的气液界面, 界面之外有一层明显的处于旋转状态且厚度为 δ_L 的液膜层, 其旋转线速度自气液界面处越向外越高, 且在界面处的旋转线速度为零^[46]。进一步观察表明, 纳微气泡的结构主要分为两部分: 一是内部核心球体是包裹的气体部分, 即图6b所示直径为 d_{32} 的球体, 其密度和压强及其它理化性质主要取决于气体自身、外部液相的特性和气泡大小; 二是气液界面之外含有一定气体成分的液膜, 它又可分为两部分, 其一为图6b中厚度为 δ_M 的分子扩散层, 其流速极慢, 其二则是图6b中厚度为 δ_C 的对流扩散层, 其运动速度由里及外越来越快, 其中既有分子扩散又有涡流扩散。我们对多种体系的测试表明, 液膜总厚度与气泡直径存在下列近似关系:

$$\delta_L = \delta_M + \delta_C \approx 0.15d_0 \quad (2)$$

上式中对于单个纳微气泡, d_0 为包含液膜厚度在内气泡的直径; 对于纳微气泡体系, $d_0 = d_{32}$ 。但是, 关于 δ_M 和 δ_C 厚度的精确数值, 尚需更进一步的精确测试加以验证。

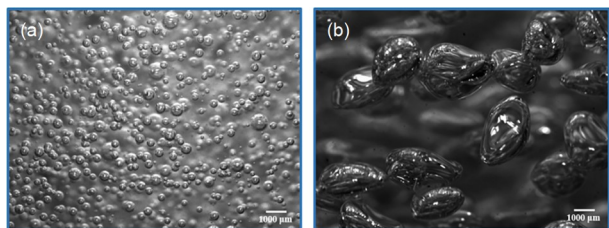


图5 运动状态下的(a)纳微气泡和(b)宏气泡照片

Figure 5 Photographs of (a) nano-micron bubbles and (b) macro-bubbles in motion.

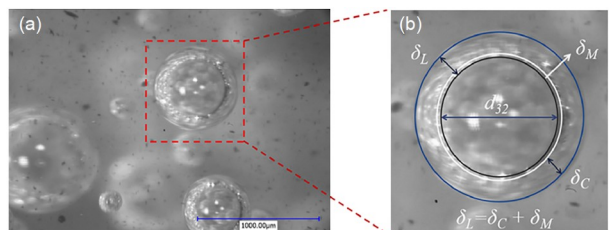


图6 由OMIS拍摄到的纳微气泡的形状与结构图像 (网络版彩图)

Figure 6 The shape and structure of nano-micron bubbles captured by the OMIS system (color online).

3.2 纳微反应体系单气泡的运动、传质、反应与寿命

3.2.1 纳微气泡的运动

与宏气泡体系的情况不同, 多相反应体系非限域的纳微气泡虽然也有气液两相的绝对运动和相对于主体液相气泡自身的相对运动, 但相对运动速度要小得多。由Stokes定律计算和实验研究均表明^[49,50], 气泡直径越小, 其相对于液体的上浮速度就越低。我们研究表明, 当气泡平均直径小于100 μm时, 气液两相在表观上就可视为拟均相流体, 即在工程设计时可近似地视其为单相流体。此时的流体并非原来的气体或液体, 而是气液混合物在该工况下按其气液比(体积)和比重形成的比重小于原液相的新流体。其中的纳微气泡虽有宏观上的向上运动, 但是只要流体的宏观运动处于湍流状态, 气泡的向上运动即可被忽略。也就是说, 在粘性力等外力作用下, 此时纳微气泡被液体卷着走。

纳微气泡的另一个运动特征是自旋。在湍流状态下, 多相反应器中的纳微气泡一方面在Burgers涡中做宏观运动^[51], 另一方面做自旋运动, 如图6b所示。本团队就其自旋频率及其线速度进行建模研究, 得到纳微气泡的自旋频率不仅与液相速度正相关, 而且也与纳微气泡直径密切相关。有关研究结果将另文发表。

3.2.2 纳微气泡的传质

在图6a所示的由纳微气泡与液相和催化剂构成的多相反应体系中, 如何计算其气液界面的液侧传质系数 k_L , 关系到该反应体系的运动-传质-反应三者之间理论上的协同关系和各种工业反应器设计的科学性问题。如前所述, 对于宏气泡体系, 长期以来尚无通用的理论方法对 k_L 进行直接计算, 一般是通过实验测定 $k_L a$, 再计算其它。为此, 本团队对高粘度、中粘度、低粘度、油相、水相等多种体系进行测试, 得到图6所示实验证据, 再结合双膜理论关于 $k_L = D_L / \delta_L$ 的定义, 得到下列直接计算 k_L 的近似数学表达式^[52]:

$$\delta_L = \delta_M + \delta_C \approx 0.15d_0 \quad (3)$$

且

$$d_0 = d_{32}, \delta_M \approx \delta_L / 2\pi \quad (4)$$

因此有,

$$k_L = D_L / \delta_L \approx D_{LM} / 0.15 d_0 \quad (5)$$

D_{LM} 为液膜的分子扩散系数. 由上式可知, 一旦知晓纳微气泡的直径, 或该体系纳微气泡的平均直径, 就可以计算出 k_L . 据此, 可以计算甲醇羰基化制醋酸体系不同直径 d_0 的CO纳微气泡的液侧传质系数 k_L , 如图7所示. 结果表明, k_L 是时间的函数而非定值, 而且不同粒径的气泡均是如此.

3.2.3 纳微气泡的反应与寿命

甲醇制醋酸体系的CO纳微气泡羰基化反应虽然并未遵从一级反应, 但其仍然受气相浓度即传质的影响, 因此它也可采用方程(1)类似原理进行计算, 计算所得在反应条件下不同直径纳微气泡的体积与寿命的演化规律如图8所示. 为减低复杂程度, 在上述计算中忽略了由尺度效应引起的附加表面张力和伴生的表面化学性质特别是电化学性质的影响.

由图8可知, 在甲醇羰基化合成醋酸的体系中, 进入反应器的不同直径的纳微气泡的体积随时间的关系呈现不同变化趋势, 气泡直径越小, 其体积随时间的变化率就越大.

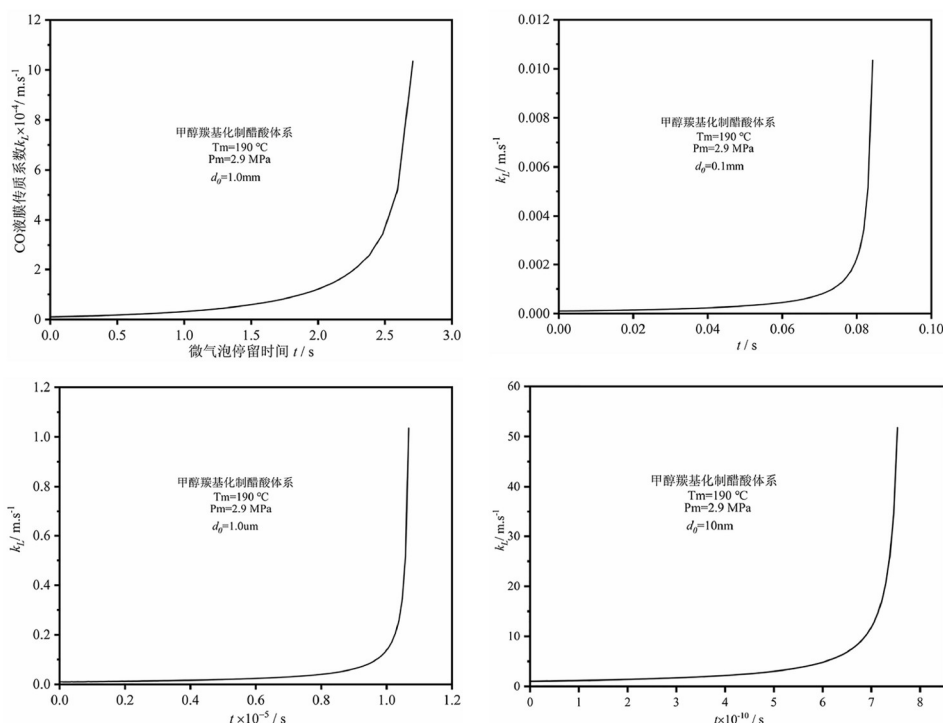


图7 不同直径的CO纳微气泡的液侧传质系数 k_L 随时间的变化

Figure 7 Effect of time on liquid-side mass transfer coefficients of CO nano-micron bubbles with different diameters.

4 动态、非线性和非平衡特性

4.1 动态与非线性特性

纳微流体主导的多相反应体系由于存在快速的质量传递和化学反应, 其颗粒直径、表(界)面的形状、位置、表面和体相的性质等都随时间变化, 其动态特性是其固有性质之一. 不过, 对于不同的反应体系, 其动态特性不尽相同. 从图7和图8中可以得知, 它们的时间变化率基本上是非线性的, 这种非线性特征贯穿于整个反应过程.

4.2 非平衡特性

多相反应体系不仅具有动态特性, 而且也呈现明显的非平衡特征. 以气-液反应体系为例, 随着反应的进行, 液相中气体分子是一个不断被反应消耗而又从气相或气泡经扩散溶解持续进入液相的过程. 因此, 即使反应器内的操作条件保持不变, 即反应器上方的气体分压和液体性质恒定, 其气体在液相中的实际溶解度 x_B 也小于从亨利定律 $p_B = Hx_B^*$ 计算得到的平衡溶解度 x_B^* , 即 $x_B^* > x_B$. 因为亨利定律并没有考虑气体溶解过程的动力学, 其隐含的时间尺度为无限长. 除某种体

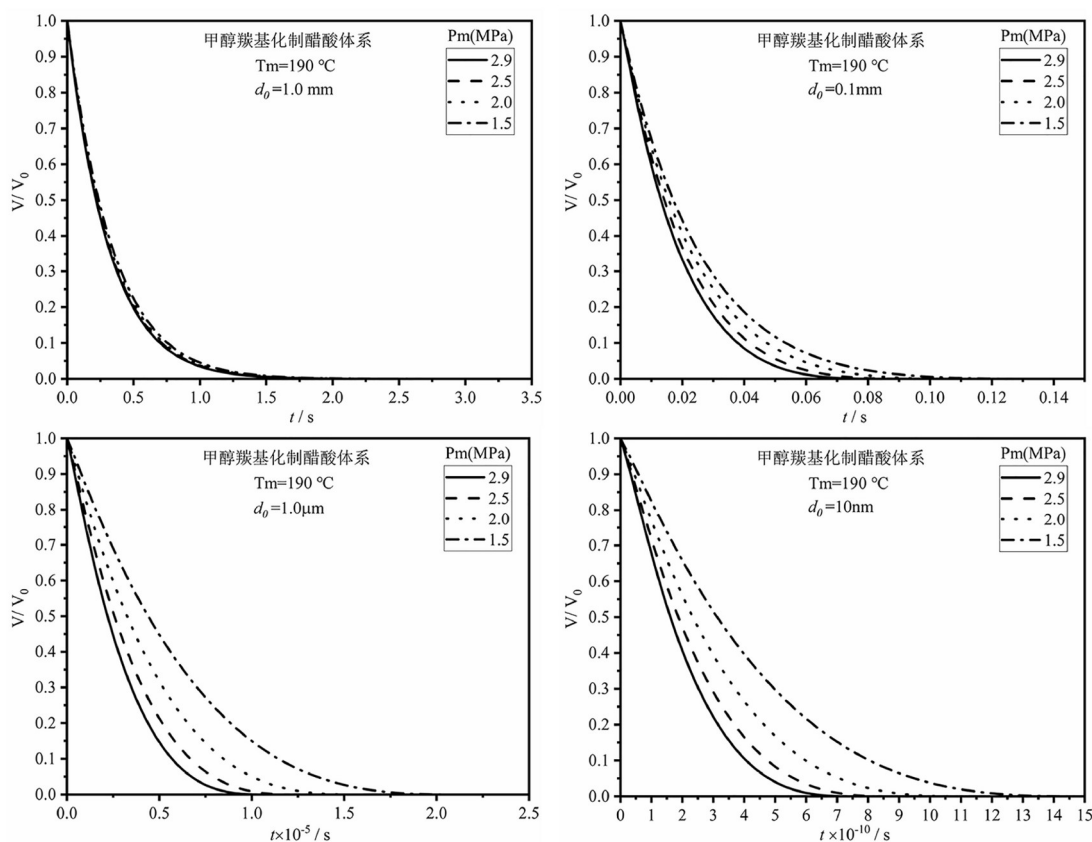


图 8 不同直径的CO纳微气泡的相对体积和寿命

Figure 8 The relative volume and lifetime of CO nano-micron bubbles with different diameters.

系的本征反应时间尺度大于或等于气体溶解过程的动力学时间尺度此类小概率事件之外, 液相中的气体溶解度 x_B 将总是低于其平衡溶解度 x_B^* .

然而, 对于纳微流体反应体系, 在相同压力和温度下, 纳微气泡的气体溶于液相的速度要远快于普通宏气泡体系的溶解速度, 即纳微气泡气体的溶解动力学时间尺度较小. 因此, 它们在液相中的实际溶解度与其平衡溶解度的差值也较小, 因此其反应推动力也将大一些.

对于一些本征反应速率较慢的体系, 当纳微气泡足够小(如 $d_{32} < 100$ nm)时, 其气相分子将由于其内部的压力远大于反应器内气泡所处位置的液相压力而快速溶解(扩散)至液相, 那么气泡周边液体中气体分子的溶解度将可能高于其它地方的溶解度; 如果此时气含率较高, 纳微气泡又足够多, 反应器内充满了此类纳微气泡, 部分纳米气泡由于失稳将发生爆裂而形成更多且尺寸更小的气相颗粒质点, 这时反应器内气体的

实际溶解度将有可能等于甚至高于由亨利定律计算得到的平衡溶解度, 这一现象已经被相关实验所证实^[53]. 本文称此种现象为超饱和和溶解. 超饱和和溶解对于加氢、氧化等气液反应过程将会起到加速反应的作用.

5 纳微流体颗粒的测试与表征

随着材料科学的发展, 对于微米和纳米固体颗粒的测试与表征技术已经较为成熟. 但是, 对于多相反应体系纳微尺度的气泡、液滴、气液或液固聚集体等空间结构与位置均随时空动态变化的流体颗粒之测试与表征尚面临诸多问题.

5.1 微米级气泡的测试

为了对图9a所示的纳微气液体系进行测试和表征, 我们设计了如图10a和10b所示的纳微气泡颗粒体系和测试仪器系统. 首先通过特制的MIG以不同气液

比 $Q/L=0.1\sim 100(v/v)$ 在图9a反应器中产生100%小于1 mm的纳微气泡体系, 再通过图9b所示系统进行测试和表征. 所采用的成像系统为定制像素和调焦系统以及FPS的高速摄像系统, 简称OMIS. 自动成像之后计算机系统可形成由千上万幅图像组成的影像资料, 其中的一幅图像如图9c所示. 然后, 计算机可对其进行后期处理, 统计每一个气泡的尺寸并进行粒径分布作图, 并据此得颗粒平均直径、气液相界面面积, 为进一步计算传质速率和宏观反应速率提供了基础. 图10是

在气液比 $Q/L=20\sim 100$ 下所得结果.

5.2 微米级液滴的测试

对于液-液体系, 如酯化、水合、烷基化等多相液-液反应体系, 纳微液滴颗粒及其界面的尺度也同样对宏观反应速率有重要影响. 以往关于此方面的研究以定性为主定量较少, 因此, 研究液-液或液-液-固反应体系颗粒与界面的测试表征方法以建立不同反应体系颗粒-界面-传质-反应之间的定量关系, 对于此类

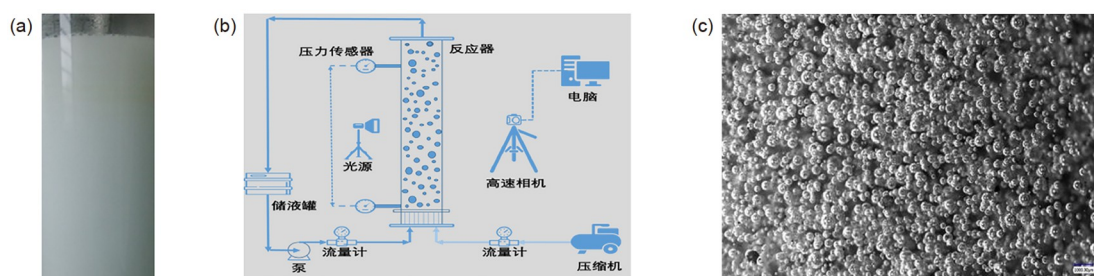


图9 微气泡颗粒体系(a)及其OMIS测试系统(b)和图像(c) (网络版彩图)

Figure 9 Microbubble system (a) and OMIS test system (b) and image (c) (color online).

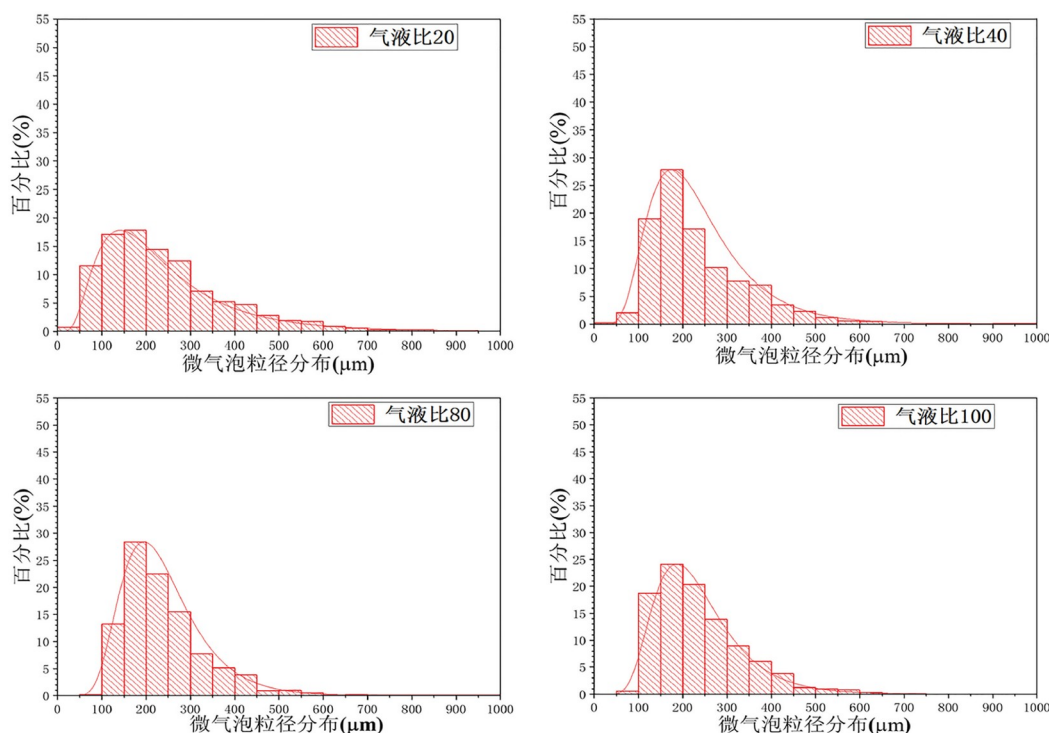


图10 OMIS测试系统测定的微气泡颗粒分布 (网络版彩图)

Figure 10 Microbubble size distribution determined by OMIS test system (color online).

反应器的科学设计十分重要.

实验分别采用浊度法和Q-CT法对烯烃水合过程进行测试^[54], 在500 mL搅拌反应器(STR)和微界面液-液强化反应器(IFBR)两种反应平台中进行. 催化剂为德国Lewatit 2620阳离子交换树脂. STR的转速为600 rpm, IFBR的循环流量可调. 混合一定时间后取样分析, 两种样品如图11所示. 由图11可知, STR中的样品(b)明显低于IFBR中样品(a)的白度. 为了弄清楚它们的定量关系, 分别采用浊度法和Q-CT法进行分析. 如表2所示, 浊度法只能得到相对的混合强化效果, 不能得到精准的定量结果. 而Q-CT法则可弥补这一缺陷, 如图12和表3所示. 需要指出, Micro-CT受检测精度的限制, 目前Q-CT法只能分辨20 μm以上的粒子.

由表3可知, 在IFBR中强化混合1 min之后的平均粒径, 是在STR中600 rpm下搅拌10 min的一半左右, 相应的相界面积提高1倍以上. 经过对油-水界面的液-液传质阻力 $1/k_{Aw}a_i$ 和催化剂表面的液-固传质阻

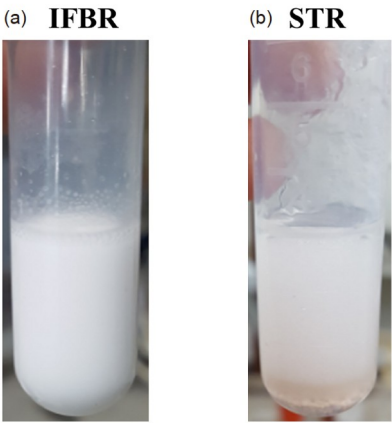


图 11 (a) STR和(b) IBFR反应器中烯烃-水体系混合效果照片 (网络版彩图)
Figure 11 Photos of olefin-water system mixing in (a) STR and (b) IBFR reactors (color online).

力 $1/k_{As}a_s$ 进行分析, 可得表4所示两种反应器内在相同工况下的传质阻力对比. 可见, 在液-液反应体系中,

表 2 两种反应器中烯烃-水混合浊度对比^{a)}

Table 2 Comparison of the turbidity of olefin-water mixtures in two different reactors^{a)}

反应器及样品	STR, 600 rpm		IFBR, 循环流量 (L h ⁻¹) (循环时间 1 min)			
	1 min E	10 min F	96 A	112 B	124 C	136 D
能耗(kWh g ⁻¹)	4.5×10 ⁻⁷	4.5×10 ⁻⁶	1.9×10 ⁻⁶	2.6×10 ⁻⁶	3.5×10 ⁻⁶	4.6×10 ⁻⁶
浊度(NTU)	98	200	811	892	959	984

a) 实验条件 (烯烃:水:催化剂=1:1:0.2, 温度: 343 K).

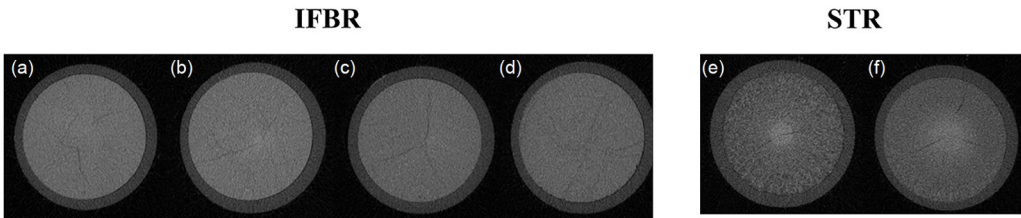


图 12 (a~d) STR和(e, f) IBFR反应器中烯烃-水体系混合物样品Micro-CT扫描图片
Figure 12 Micro-CT scan of samples of olefin-water mixtures in (a~d) STR and (e, f) IBFR reactors.

表 3 上述六个样品经Micro-CT分析得到的液滴平均粒径和液-液相界面积

Table 3 The average droplet size and liquid-liquid interfacial area measured by Micro-CT for the six samples

样品编号	A	B	C	D	E	F
平均粒径 (μm)	26.0	25.9	25.5	25.0	55.5	51.4
相界面积 (m ² m ⁻³)	2.89×10 ⁵	2.93×10 ⁵	3.05×10 ⁵	3.12×10 ⁵	1.35×10 ⁵	1.42×10 ⁵

表 4 两种反应器内在相同工况下的传质阻力对比

Table 4 Mass transfer resistance of two different reactors under the same operating conditions

反应器类型	$1/k_{Aw}a_i$ (s)	$1/k_{As}a_s$ (s)
STR	15.03	28.29
IFBR	3.35	1.36

IFBR具有明显的传质强化效果。

5.3 纳米气液颗粒的测试

材料科学中关于固体纳米颗粒或固体结构的测试已是常规技术,但在多相反应性流体体系中,对纳米气、液颗粒及纳米气-液和液-液界面的测试仍然存在诸多困难。这些困难主要是由于该体系下列特点所造成:

(1) 尺度变化。由于反应的存在,纳米气泡或液滴颗粒将随时间不断变化,一般地,对于特定的颗粒其尺寸将随着反应的进行而变小或消失,这就对测试仪器的光学调焦提出极其苛刻的要求。

(2) 位置不定。多相反应体系一般处于湍流状态,其中的纳米颗粒也将随连续相一起运动,其空间位置坐标随时随机变化,这也是对测试仪器捕捉和跟踪特定颗粒或颗粒群最具挑战性的。因此,迄今尚未发现在操作工况下原位捕获、跟踪和测量特定纳米气泡或液滴颗粒群的侵入或非侵入性仪器。

(3) 粒子巨量。多相反应体系的纳米流体颗粒(气泡、液滴、聚结体、催化剂颗粒、物料杂质等)数量以 10^9 个 m^{-3} 为单位,在仪器测量时不仅会出现目标颗粒相互间的信号干扰,而且也会有非目标颗粒如物料自身夹带的污染物对目标颗粒测量信号的干扰。

(4) 工况苛刻。多相反应体系如炼油、石化、制药、新材料制备等,经常是在高温高压高腐蚀的反应器等设备中完成,一般的光学仪器、探针式仪器等均难以耐受此类恶劣环境。

凡此种种,构成了对多相反应体系纳米流体颗粒测试与表征技术的高难度。Gu等^[55,56]利用暗场光散射显微镜(DFM)及其和可视化粒子跟踪相结合的方法测试了主体相的纳米气泡的动态变化;Yang等^[57]通过原子力显微镜(AFM)、Su等^[58]借助于全内反射荧光显微镜(TIRFM)、Chen等^[59]采用表面激光共振显微镜(SPRM)和Huang等^[60]利用透射电子显微镜(TEM)等

检测吸附在固体表面的纳微气泡的特性等,但上述所有方法均无法满足上述四项挑战,这也正是纳微流体界面传质与反应特性研究领域面临的最棘手也是最亟待解决的问题之一。

6 纳微流体的新化学效应及其实证

纳微流体颗粒及其界面不仅具有传质和反应增强效应,而且也可能出现新的化学特性。Kimura等^[61]在本世纪初就研究了水溶液中的微气泡破裂时能产生羟基自由基($\cdot OH$),并认为其原理是微气泡破裂时产生的高温使气泡界面周边的分子发生了热分解。Takahashi等^[6]则采用电子自旋共振法并在体系中加入5,5-二甲基-1-吡咯啉-*N*-氧化物作为自由基捕获剂来捕捉微气泡破裂时产生的自由基。本团队研究人员采用碳载铁系催化剂、操作压力为4~12 MPa和温度为450℃以及空速(LHSV)为 $0.5 h^{-1}$,在纳微界面强化浆态床反应器中对减压渣油进行加氢试验,发现渣油中沥青质的总转化率在不同的压力下都在60%以上,其结果见图13a所示。然而,在相同的渣油原料、催化剂和加氢反应条件下,若采用宏气泡主导的浆态床加氢反应器进行同样的测试,沥青质的总转化率一般不会高于12%。这两个试验的不同之处只是氢气气泡尺度(气-液界面)的不同,前者为纳微尺度,而后者则为毫-厘米尺度。那么,使得图13b所示的沥青质结构发生裂解的诱因除了两个反应体系中相同的高温 and 催化作用之外,还有传质增强和纳微气泡破裂可能产生的自由基这两个因素。

传质增强主要是加速宏观反应速率而难以裂解沥青质结构,而纳微氢气泡的破裂是否也会导致沥青质结构解体?这一问题尚未答案,而要在如此高温高压的反应体系下原位测试以证明纳微氢气泡破裂产生自由基并使沥青质结构发生解体几乎是不可能的。为此,我们设计了间接实验以证实纳微气泡破裂确实可产生自由基。实验在盛有纯水的鼓泡塔中分别采用氮气和氧气以纳微气泡和宏气泡两种方式进行,并在水中加入水杨酸作为羟基自由基($\cdot OH$)的捕获剂。鼓泡10 h,每隔2 h取样并通过高分辨率质谱对样品分析,其结果如图14和表5所示。结果发现,纳微鼓泡体系检测到了数百倍于宏气泡鼓泡体系的二羟基苯甲酸,该物质即是水杨酸被羟基自由基($\cdot OH$)氧化的产物。该实验表明

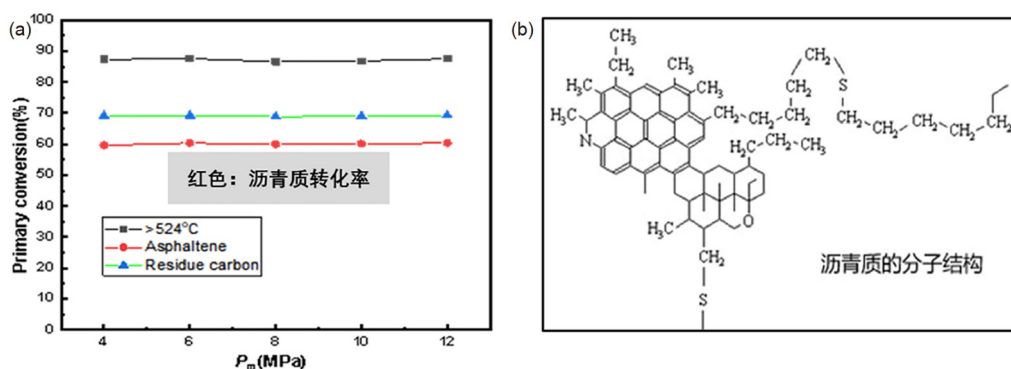


图 13 纳微氢气泡渣油加氢体系沥青质的转化率 (a), 沥青质的分子结构 (b) (网络版彩图)

Figure 13 Conversion (a) and molecular structure (b) of asphaltene in the nano-micron hydrogen bubble residual oil hydrogenation system (color online).

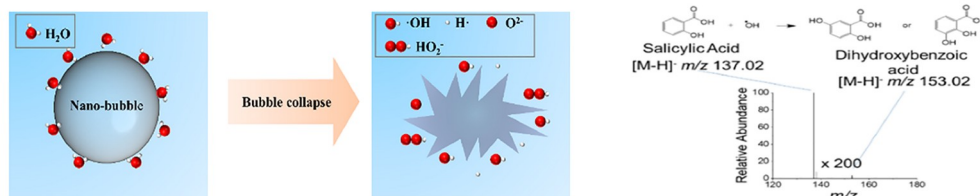


图 14 水杨酸捕获纯水-气鼓泡体系中羟基自由基($\cdot\text{OH}$) (网络版彩图)

Figure 14 Salicylic acid captures hydroxyl radicals in the pure water-air bubbling system (color online).

表 5 两种反应器中水-气鼓泡实验的 $\cdot\text{OH}$ 含量测试结果^{a)}

Table 5 The content of hydroxyl radical in different reactors^{a)}

反应器类型	气体种类	气泡尺度	气含率 (%)	C ($\cdot\text{OH}$) ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	备注
普通鼓泡反应器	空气	毫米级	1.4	0.02	基准值
纳微强化反应器		纳微米级	7.5	5.88	294倍
普通鼓泡反应器	氮气	毫米级	1.6	未检出	/
纳微强化反应器		纳微米级	8.8	18.48	924倍

a) 实验条件: 温度: 25°C , 气体流量: 200 mL min^{-1} , 水杨酸: 0.3 g L^{-1} .

水溶液中纳微气泡鼓泡产生了 $\cdot\text{OH}$, 但它并非是直接证据显示沥青质结构解体与纳微氢气泡破裂产生的自由基之间存在关联. 有关此问题, 尚待进一步研究.

此外, Zare团队^[31]和Zhang团队^[62]分别通过饱和水蒸气冷凝和以紫精化合物水溶液喷雾产生纳微液滴, 并采用原位质谱等测试分析方法证实了微液滴具有奇特的化学效应. 前者检测到纳微水液滴可自发产生双氧水, 如图15所示. 而后者则发现紫精化合物实现了超快速降解, 他们认为这是由于微液滴表面的超高电场撕裂了水中的氢氧根(OH^-), 从而生成了一个羟基自由基($\cdot\text{OH}$)和一个自由电子, 如图16所示.

人们关于纳微流体颗粒及其界面的理化特性尤其是其新化学效应的认知才刚刚开始, 仍处于一知半解状态. 在理论方面尤其是现有的热力学、流体力学、传质学等对纳微流体解释的不充分, 而在实验上又存在检测的高难度, 以至于在此领域每取得一点进展都要付出艰辛的努力.

7 纳微流体反应强化的应用

7.1 纳微流体颗粒制备与分子传输调控

在对多相反应体系纳微流体及其界面的基本理化

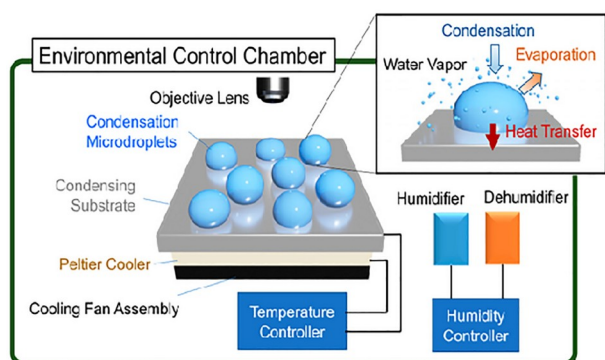


图 15 水蒸气冷凝生成的微液滴自发产生双氧水^[63] (网络版彩图)

Figure 15 Hydrogen peroxide is spontaneously produced by microdroplets of water vapor condensing^[63] (color online).

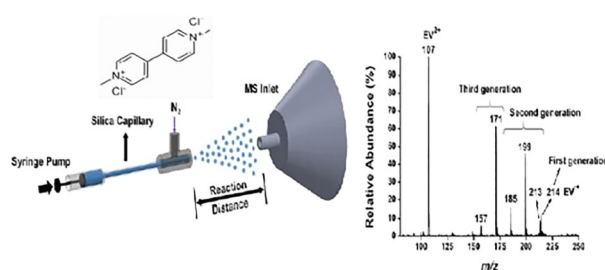


图 16 微液滴促进紫精化合物超快速分解^[62] (网络版彩图)

Figure 16 Microdroplets promote ultra-fast decomposition of purple compounds^[62] (color online).

特性初步探索和认知之后, 真正付诸应用还需在技术上解决两大问题: 一是纳微流体颗粒(气泡、液滴等)的大规模制备; 另一是界面(气-液、液-液、液-固)分子传递速率的调控。前者较为宏观, 属于专业的现代机械装备, 需要既遵循科学规律又颠覆常规思维的巧妙设计和技术发明, 其关键要解决“两大”技术难点, 即大气(液)液比下($G/L=5\sim 100$ (v/v), 或 $L_1/L_2=1\sim 1000$ (v/v))和大规模地($10^3\sim 10^6$ m³ h⁻¹)制造可控直径的纳微气泡和纳微液滴的问题, 详细方法可参见文献^[41]。后者则相对微观, 是如何依据具体体系的本征反应速率, 对界面和体相分子的传递速率进行调控, 以保证反应转化所需的原料分子的充分供给, 其原则是界面和体相的分子传输速率 $\geq$ 本征反应速率, 而本征反应速率又涉及到催化剂和反应工艺问题。

根据传递理论, 对于多相体系分子传输速率的调控不外乎对相界面面积 a 和液侧传质系数 k_L 的调控(气侧

传质系数 k_G 的数值一般为 k_L 的2~3数量级, 故气侧传质阻力可忽略不计)。

相界面面积 a 又分气-液界面面积 a_G 、液-液相界面面积 a_L 和液-固相界面面积 a_S 。它们分别代表单位体积流体中纳微气泡与液体之间、一种纳微液滴与另一种纳微液滴或液体之间, 以及纳微液滴与固体(催化剂颗粒或反应性固体原料颗粒)之间的接触面积。原则上, 当各种流体的体积流量一定时, 在单位体积内纳微流体颗粒的直径越小, 其对应的界面面积就越大。

与相界面面积对应, 液侧传质系数 k_L 也包涵气-液界面的液侧传质系数、液-液界面的液侧传质系数和液-固界面的液侧传质系数。在纳微流体体系中, 这三种界面的液侧传质系数 k_L 原则上是随着分散相颗粒直径变小而增大的。这一论点乍看起来似乎与宏界面体系中的传递理论相悖, 但事实上并不矛盾。以气-液体系为例, 按式(5)所示的液侧传质系数的计算表达式为 $k_L \approx D_{LM}/0.15d_0$, 其值大小主要取决于分子扩散系数 D_{LM} 和颗粒直径 d_0 的尺寸。无论是纳微颗粒流体还是大于1 mm的宏颗粒流体, 其界面上的分子传递阻力主要集中在界面液侧厚度为 δ_M 的分子扩散层内, 也就是说界面上液侧的对流扩散层内的分子传输速率(分子扩散速率与湍流扩散速率两部分之和)远高于液侧的分子扩散层内单纯的分子扩散速率。因此, 可在实际计算时忽略对流扩散层内传质阻力的影响。

根据Wike-Chang方程, 气体分子向液相溶剂传递的分子扩散系数 D_{AB} 可由下式表示^[63]。

$$D_{AB} = \frac{7.4 \times 10^{-8} (\phi M_B)^{1/2} T}{\mu_B V_A^{0.6}} \approx D_{LM} \quad (6)$$

式(6)中, M_B 为溶剂分子摩尔质量, g mol⁻¹; V_A 为正常沸点温度下溶质分子摩尔体积, cm³ mol⁻¹; ϕ 为溶剂缔合因子^[64], 对于多数有机溶剂, 取值为1^[65]。由式可知在体系的溶质和溶剂确定之后, D_{AB} 仅与体系的温度 T 成正比, 而与其溶剂(即液相)的粘度 μ_B 呈反比。

对于确定的稳态纳微流体反应体系, 体系的温度和液相的粘度基本为定值, 故根据式(5)可知, 对液侧传递系数 k_L 的调控实际上就是对液膜厚度 δ_L 的调控。总之无论是对 k_L 还是对 a 的调控, 都归结为是对气泡或液滴颗粒直径的调控, 直径越小, 其 k_L 和 a 将会越大。

上述两个关键技术问题的解决, 为纳微流体强化

具体的多相反应过程提供了基础.

7.2 MX空气氧化制备MTA反应强化

间甲基苯甲酸(MTA)是一种得到广泛应用的有机中间体. 以有机钴作催化剂由间二甲苯(MX)与空气氧化合成MTA的主副反应如图17所示^[66].

MX制MTA传统的氧化工艺一般在搅拌釜式反应器(STR)或在塔式鼓泡反应器(CBR)中进行, 此类反应器装备都存在相同的缺点: 反应效率低、能耗物耗高、副产物多、主产品收率低和环境问题突出. 造成这些问题的症结主要是空气氧化效率低、反应时间长和温度高. 而其内在因素不外乎该气液反应过程相界面积极小和氧分子传输无法满足主反应所需.

为解决上述问题, 作者团队依据纳微流体反应强化原理, 开发设计了如图18所示的MX连续空气氧化制MTA的新工艺系统, 其核心是纳微界面强化反应器(MIR). 该新工艺系统与CBR反应器为核心的原系统生产数据对比, 其结果示于表6中. 可见, 纳微流体反应强化对该氧化过程具有突出的反应增强效果.

7.3 柴油原料加氢制国VIB柴油反应强化

以直馏柴油为主加入部分催化柴油和焦化柴油的混合柴油为原料, 通过加氢精制脱硫和降低多环芳烃含量生产车用柴油, 是我国实施炼油企业生产高品质车用柴油的主要技术手段. 从国V车用柴油标准起, 就

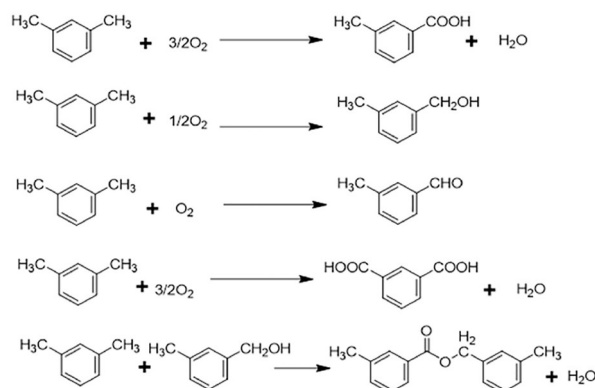


图 17 MX经空气氧化合成MTA的主、副反应^[66]

Figure 17 Main and side reactions of MTA synthesis by air oxidation of MX ^[66].

要求车用柴油硫含量不大于 $10 \mu\text{g g}^{-1}$. 为实现此目标, 在催化剂方面, 中国石化石油化工科学研究院^[67,68]开发了Ni-Mo双金属体系的RS-2100催化剂, 加工硫质量分数为0.9%~1.0%的混合柴油原料时, 反应器入口压力为8.8 MPa, 床层平均反应温度为 367°C , 产品的硫质量分数低于 $10 \mu\text{g g}^{-1}$. 中国石化大连石油化工研究院^[69,70]开发了FHUDES-6催化剂加工硫质量分数大于1%的混合原料(其中直馏柴油80%, 催化柴油和焦化柴油各10%)时, 反应器入口压力为8.6 MPa、催化剂床层最高温度为 381°C , 产品的硫质量分数低于 $10 \mu\text{g g}^{-1}$. 基于上述催化剂, 柴油加氢精制的反应器系统基本都采用8.0 MPa压力等级的滴流床反应器. 也有企业采用

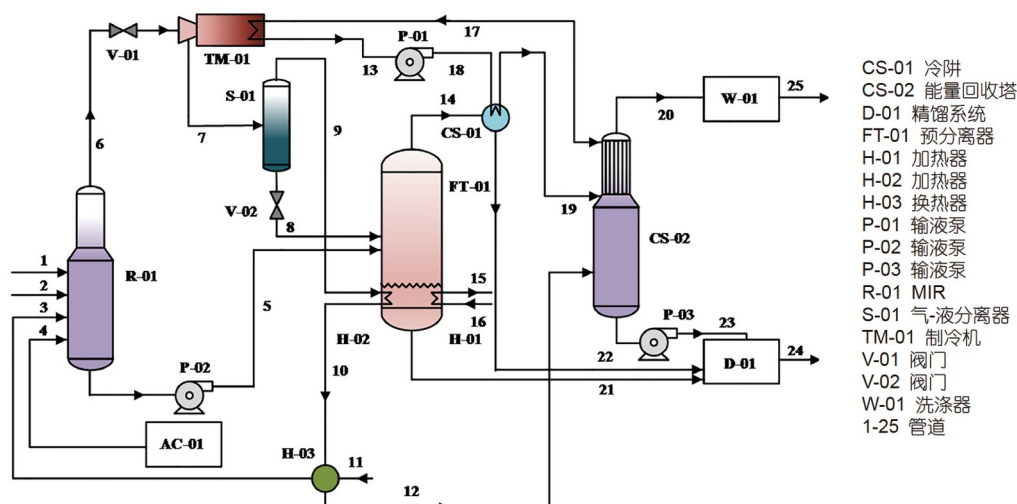


图 18 MIR用于MX连续空气氧化制备MTA (网络版彩图)

Figure 18 MTA preparation process by using MIR in MX continuous air oxidation (color online).

表 6 采用MIR和CBR反应器制备MTA的效果对比

Table 6 Comparison of the results of MTA preparation using MIR and CBR reactor

技术指标	反应器种类		
	CBR	MIR	MIR与CBR效果对比
反应器有效容积 (m^3)	30	24	20%↓
反应物停留时间 (h)	5	2	60%↓
反应温度 ($^{\circ}\text{C}$)	140	135	5↓
反应压力 (MPa)	0.5	0.35	0.15↓
反应器界面面积 ($\text{m}^2 \text{m}^{-3}$)	~500	3000~4000	5~7倍↑
吨产品原料消耗 (t t^{-1})	1.3	1.1	15.38%↓
反应器生产强度 ($\text{kg m}^{-3} \text{h}^{-1}$)	18.5	51.2	177%↑
主产品收率 (%)	59	83.3	41.2%↑
空气中氧利用率 (%)	62.8	91	45%↑
吨产品综合能耗 (kWh t^{-1})	2351.3	2085.6	11.3%↓
吨产品水耗 (t t^{-1})	3.5	0.25	93%↓

了不需要循环氢压缩机的液相加氢技术. 中国化学泉州石化有限公司等柴油加氢装置应用DUPONT公司开发的液相加氢技术(IsoTherming)^[71]显示, 对于硫含量1.0%~1.5%的混合原料, 在反应器入口压力为8.0~9.2 MPa(G)、床层平均温度为371℃~376℃、液相循环比为0.86~1.25的工艺条件下, 柴油产品的硫含量低于 $10 \mu\text{g g}^{-1}$. SEI开发的连续柴油液相加氢技术SLHT分别在中国石化石家庄炼化公司等应用, 加工

常二线馏分油, 反应器入口压力为9.5 MPa,反应温度为334℃, 液相循环比为1.5~1.0, 加氢精制后的柴油硫含量为 $2.8 \mu\text{g g}^{-1}$ [72].

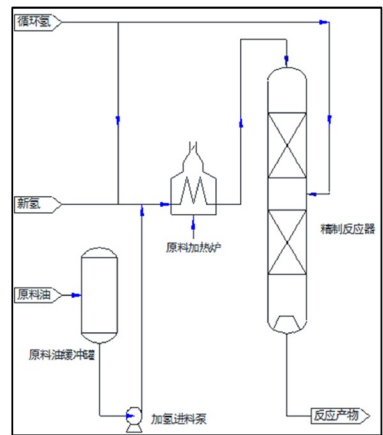
由此可见, 生产硫质量分数不大于 $10 \mu\text{g g}^{-1}$ 的柴油产品, 加氢精制系统的压力一般要在8 MPa以上.

2023年1月1日, 国VIB车用柴油标准在全国实施, 该标准在硫含量不大于 $10 \mu\text{g g}^{-1}$ 的基础上, 要求柴油中多环芳烃的质量分数从国V不大于11%降低到不大于7.0%. 该指标的变化十分有利于减少柴油车尾气中的颗粒物排放, 但对炼油企业柴油加氢精制装置提出了更苛刻的要求, 既要确保高脱硫率, 又要有很强的多环芳烃饱和能力.

通过对该固定床加氢过程(气-液-固三相)的原理分析, 认为其总体上属于氢分子传输控制的化学反应, 采用纳微流体反应强化将会获得很好效果.

我国某炼油企业有一套加工混合柴油生产硫含量不大于 $350 \mu\text{g g}^{-1}$ 的国III柴油的百万吨级柴油加氢精制装置, 采用传统的滴流床反应(TBR)工艺, 设计压力仅为6.5 MPa, 氢压机工作压力为5.8 MPa. 我们和企业以及原装置设计人员组成了项目团队, 采用MIR技术, 将该装置改造成能加工混合柴油并生产硫含量及多环芳烃含量达到国VIB标准的产品, 在大型工业装置上验证MIR技术的效果, 图19a和19b分别是改造前后的流程图, 采用的催化剂与国内另一家公司操作压力为8.0 MPa正在运行的大型滴流床混合柴油加氢装置使用的新催化剂相同, 2023年5月在改造完成后的装置上

(a) TBR工艺



(b) MIR技术

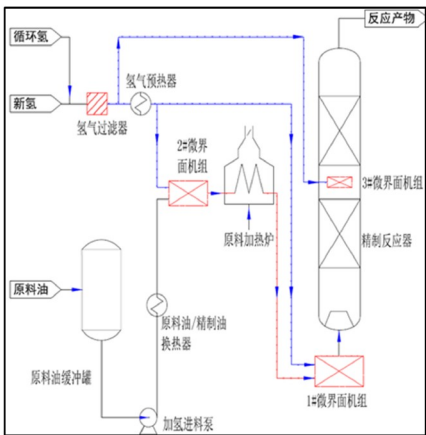


图 19 柴油加氢精制装置采用MIR技术改造前后的流程图 (网络版彩图)

Figure 19 Schematic of the unit for diesel hydrotreating before and after using MIR technology (color online).

表 7 采用MIR技术与TBR工艺的数据对比
Table 7 Comparison of operational data using MIR technology and TBR process

参数	单位	TBR工艺 ^{a)}	MIR技术
反应器入口压力	MPa(G)	~8.0	~5.4
反应器入口温度	°C	324/新催化剂	330/新催化剂
混合氢浓度	%	90~92	~87
反应器入口氢分压	MPa	7.2~7.3	~4.72
氢油比	N m ³ H ₂ m ⁻³ 油	~450	~345
产品硫含量/脱硫率	mg kg ⁻¹ , %	3.39/99.98	3~5/99.98
产品氮含量	mg kg ⁻¹	<1.0	<0.5
产品多环芳烃	% (m/m)	≤6.5 (设计值)	~5.9 ^{b)}

a) 该数据来自催化剂相同的国内另一家滴流床柴油加氢装置. b) 原料多环芳烃含量为19.9.

进行MIR技术的工业试验, 试验结果如表7所示.

采用MIR技术, 加工含硫量为10200 μg g⁻¹的混合柴油, 其中直馏柴油占80%, 催柴约占15%, 焦柴约占5%左右, 多环芳烃含量为19.9%, 总处理量为142 t h⁻¹, 氢油比345 (v/v), 反应器入口温度330°C, 出口温度370.5°C, 反应器入口氢分压4.72 MPa, 产品中硫为5 μg g⁻¹, 多环芳烃含量5.9% (m/m), 完全满足国VIB的要求. 工业试验表明, MIR技术与传统TBR工艺比较, 反应器入口氢分压降低2.48 MPa, 氢油比降低105 N m³ H₂ m⁻³ 油, 产品硫含量和多环芳烃含量处于同一水平, MIR技术既提高了加氢反应效率, 又大幅降低了反应体系的苛刻度, 明显提高了柴油加氢装置的本质安全性.

8 总结与展望

(1) 纳微流体是化学与化工学科交界面上尚待深入研究与开发的领域, 有许多深层次的科学问题亟待解决, 特别是关于结构、运动、传递、热力学和动力学特性等方面, 我们对其还缺乏足够的认知. 有证据表明, 在此领域, 很可能隐藏着突破现有化学、化工、物理、电子、材料、能源、环境、生命乃至大气、资源等多学科共同的科学认知和颠覆性技术发明的关键密码.

(2) 对多相反应体系微纳流体的研究, 就必须对其表界面性质、流动行为、传递特性和反应特性等进行精确测试与表征. 但由于纳微流体颗粒处于不断运动

和变化之中, 且大多数体系具有高温高压和高腐蚀性特点, 故要建立原位和多因子的测试系统面临诸多困难, 这是该领域研究面临的最重要挑战之一.

(3) 建立在统计力学和均值基础上的经典热力学已不能完全描述纳微流体体系的性质, 该体系具有显著的非稳态、非均匀、非平衡、非线性的“四非”特征. 对经典热力学的修正必须考虑由数以十亿计的纳微流体颗粒及其界面组成的纳微流体之尺度效应和集合行为; 由于化学反应的存在, 多相纳微流体体系呈现时空动态变化, 故必须采用非平衡态热力学方法才能准确认识和理解该体系的真实状态和性质.

(4) 关于纳微流体的自发化学行为特别是其产生的机制尚存在学术争论和不同观点, 但可以确定的是, 纳微流体颗粒表面具有区别于宏观颗粒表面的异常理化特性. 这方面还需进一步从化学角度尤其是从理论计算及实验测试两方面得到更多证据以澄清其化学机制.

(5) 已有探索表明, 纳微流体具有突出的传质强化和反应强化作用, 在多领域具有巨大的发展潜力, 随着此方面科学研究的深入, 在纳微层次上的科学技术将可能发生两大拓展: 一是在研究范围方面, 由目前总体上以物理形态和化学性质相对稳定的固体纳米材料为主向具有“四非”特征的纳微流体拓展; 二是在研究尺度上, 由目前普遍认为固体纳米科技的尺度范围从1~100 nm拓展到10 nm~1000 μm尺度范围的多相反应性纳微流体体系. 后者一旦获得更多突破, 将为纳微流体科技大厦的构筑奠定基础.

致谢 本研究得到了国家科技部、中国科学院、国家教育部、国家自然科学基金、南京市政府、延长石油集团、中国石化、中国石油、江苏省科技厅等多方面的资助, 也得到不同领域专家学者和企业家的支持和帮助, 在此一并表示感谢!

参考文献

- 1 Zhou L, Wang X, Shin HJ, Wang J, Tai R, Zhang X, Fang H, Xiao W, Wang L, Wang C, Gao X, Hu J, Zhang L. *J Am Chem Soc*, 2020, 142: 5583–5593
- 2 Zeng W, Jia C, Luo H, Yang G, Yang G, Zhang Z. *Ind Eng Chem Res*, 2020, 59: 19781–19792
- 3 Alheshibri M, Qian J, Jehannin M, Craig VSJ. *Langmuir*, 2016, 32: 11086–11100
- 4 Takahashi M. *J Phys Chem B*, 2005, 109: 21858–21864
- 5 Yasui K, Tuziuti T, Kanematsu W. *Ultrasons SonoChem*, 2019, 55: 308–312
- 6 Takahashi M, Chiba K, Li P. *J Phys Chem B*, 2007, 111: 1343–1347
- 7 Takahashi M, Shirai Y, Sugawa S. *Langmuir*, 2021, 37: 5005–5011
- 8 Anbar M. *Science*, 1968, 161: 1343–1344
- 9 Dharmarathne L, Grieser F. *J Phys Chem A*, 2016, 120: 191–199
- 10 Kalson NH, Furman D, Zeiri Y. *ACS Cent Sci*, 2017, 3: 1041–1049
- 11 Wang L, Ali J, Wang Z, Oladoja NA, Cheng R, Zhang C, Mailhot G, Pan G. *Chem Eng J*, 2020, 388: 124227
- 12 Temesgen T, Bui TT, Han M, Kim T, Park H. *Adv Colloid Interface Sci*, 2017, 246: 40–51
- 13 Liu S, Oshita S, Makino Y, Wang Q, Kawagoe Y, Uchida T. *ACS Sustain Chem Eng*, 2016, 4: 1347–1353
- 14 Jin J, Li M, Li J, Li B, Duan L, Yang F, Gu N. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2021, 13: 43880–43891
- 15 Xiong R, Xu RX, Huang C, De Smedt S, Braeckmans K. *Chem Soc Rev*, 2021, 50: 5746–5776
- 16 Tan KA, Mohan Y, Liew KJ, Chong SH, Poh PE. *J Cleaner Production*, 2020, 261: 121076
- 17 Hixson AW, Scott CE. *Ind Eng Chem*, 1935, 27: 307–314
- 18 Chen Z, Wang H, Zhuo J, You C. *Energy Fuels*, 2018, 32: 703–712
- 19 Jafari MJ, Matin AH, Rahmati A, Azari MR, Omid L, Hosseini SS, Panahi D. *Atmos Pollution Res*, 2018, 9: 783–790
- 20 Zou R, Luo G, Fang C, Zhang H, Li Z, Hu H, Li X, Yao H. *Environ Sci Technol*, 2020, 54: 16128–16137
- 21 Stolaroff JK, Keith DW, Lowry GV. *Environ Sci Technol*, 2008, 42: 2728–2735
- 22 Bandyopadhyay A, Biswas MN. *Separation Purification Tech*, 2012, 94: 104–114
- 23 Qing Z, Yincheng G, Zhenqi N. *Energy Procedia*, 2011, 4: 519–524
- 24 Meyer M, Hendou M, Prevost M. *Comput Chem Eng*, 1995, 19: 277–282
- 25 Cui H, Li N, Peng J, Yin R, Li J, Wu Z. *Appl Energy*, 2018, 231: 12–21
- 26 Chu GW, Fei J, Cai Y, Liu Y, Gao Y, Luo Y, Chen JF. *Ind Eng Chem Res*, 2018, 57: 2329–2335
- 27 Yan X, Bain RM, Cooks RG. *Angew Chem Int Ed*, 2016, 55: 12960–12972
- 28 Lee JK, Kim S, Nam HG, Zare RN. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2015, 112: 3898–3903
- 29 Banerjee S, Zare RN. *Angew Chem Int Ed*, 2015, 54: 14795–14799
- 30 Lee JK, Banerjee S, Nam HG, Zare RN. *Quart Rev Biophys*, 2015, 48: 437–444
- 31 Lee JK, Walker KL, Han HS, Kang J, Prinz FB, Waymouth RM, Nam HG, Zare RN. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2019, 116: 19294–19298
- 32 Chen H, Wang R, Xu J, Yuan X, Zhang D, Zhu Z, Marshall M, Bowen K, Zhang X. *J Am Chem Soc*, 2023, 145: 2647–2652
- 33 Wang W, Bray CL, Adams DJ, Cooper AI. *J Am Chem Soc*, 2008, 130: 11608–11609
- 34 Li C, Jiang Z, Gao J, Yang Y, Wang S, Tian F, Sun F, Sun X, Ying P, Han C. *Chem Eur J*, 2010, 10: 2277–2280
- 35 Zhang B, Jiang Z, Zhou X, Lu S, Li J, Liu Y, Li C. *Angew Chem Int Ed*, 2012, 51: 13159–13162
- 36 Li X, Liu X, Liu J, Ren L, Hu X, Wu Y, Zhang F, Zhang Z. *Appl Catal B-Environ*, 2021, 283: 119629
- 37 Li X, Liu X, Yu Y, Long C, Zhang F, Zhang Z. *J Mol Liquids*, 2020, 311: 113327

- 38 Zou H, Shi H, Hao S, Hao Y, Yang J, Tian X, Yang H. *J Am Chem Soc*, 2023, 145: 2511–2522
- 39 Han C, Zenner J, Johny J, Kaefter N, Bordet A, Leitner W. *Nat Catal*, 2022, 5: 1110–1119
- 40 Huang Z, Hou F. *J Technol*, 2017, 17: 136–145 (in Chinese) [黄战麇, 侯峰. 应用技术学报, 2017, 17: 136–145]
- 41 Huang HT, Qi YH, Shi YL, Li DD. *Chin Petrol Process Petrochem Technol*, 1990, 30: 55–59 (in Chinese) [黄海涛, 齐艳华, 石玉林, 李大东, 石油炼制与化工, 1999, 30: 55–59]
- 42 张志炳. 微界面传质强化技术. 北京: 化学工业出版社, 2020
- 43 薛永强, 崔子祥. 纳米物理化学. 北京: 科学出版社, 2017
- 44 Blasius H. *Zeitschrift für Angewandte Mathematik und Physik*, 1908, 56: 1–37
- 45 Tollmien W, Schlichting H, Görtler H, Riegels FW. *Ludwig Prandtl Gesammelte Abhandlungen: zur angewandten Mechanik, Hydro- und Aerodynamik*. Berlin: Springer, 1961
- 46 Whitman WG. *Chem Metall Eng*, 1923, 29: 146–148
- 47 Higbie R. *AIChE*, 1935, 31: 365–389
- 48 Danckwerts PV. *Ind Eng Chem*, 1951, 43: 1460–1467
- 49 Ramakrishnan S, Kumar R, Kuloor NR. *Chem Eng Sci*, 1969, 24: 731–747
- 50 许保玖. 当代给水与废水处理原理. 北京: 高等教育出版社, 2000
- 51 Saffman PG. *Vortex Dynamics*. West Nyack: Cambridge University Press, 1992
- 52 Wang B, Yang G, Tian H, Li X, Yang G, Shi Y, Zhou Z, Zhang F, Zhang Z. *Chem Eng J*, 2020, 393: 124673
- 53 Pan XX, Xu JP. *J Anhui Polytech Univ*, 2015, 30: 12–15 (in Chinese) [潘习习, 徐建平. 安徽工程大学学报, 2015, 30: 12–15]
- 54 He X, Xu R, Wang Y, Zhang F, Lei Y, Zhou Z, Zhang Z. *Chem Eng Res Des*, 2017, 122: 254–262
- 55 Jin J, Wang R, Tang J, Yang L, Feng Z, Xu C, Yang F, Gu N. *Colloids Surfs A-Physicochem Eng Aspects*, 2020, 589: 124430
- 56 Yang L, Ma YH, Jin J, Gu N. *J Southeast Univ*, 2021, 37: 237–244
- 57 Yang S, Kooij ES, Poelsema B, Lohse D, Zandvliet HJW. *Europhys Lett*, 2008, 81: 64006
- 58 Su H, Fang Y, Chen F, Wang W. *Chem Sci*, 2018, 9: 1448–1453
- 59 Chen J, Zhou K, Wang Y, Gao J, Yuan T, Pang J, Tang S, Chen HY, Wang W. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2019, 116: 12678–12683
- 60 Huang TW, Liu SY, Chuang YJ, Hsieh HY, Tsai CY, Wu WJ, Tsai CT, Mirsaidov U, Matsudaira P, Chang CS, Tseng FG, Chen FR. *Soft Matter*, 2013, 9: 8856
- 61 Kimura T, Ando T. *Ultrasonic Technol*, 2002, 14: 7–8
- 62 Zhang D, Yuan X, Gong C, Zhang X. *J Am Chem Soc*, 2022, 144: 16184–16190
- 63 Seader JD, Henley EJ. *Separation Process Principles*. New York: Wiley, 1998
- 64 Reid RC, Prausnitz JM, Poling BE. *The Properties of Gases and Liquids*, New York: McGraw Hill, 1987
- 65 Cussler EL. *Diffusion: Mass Transfer in Fluid Systems*, Cambridge: Cambridge University Press, 2009
- 66 Wang ZY, Yan LM, Ji JH. *Chem Adhesion*, 1998, 21: 92–105
- 67 Zhang L, Li MF, Nie H, Li HF, Wang Z, Hu ZH, Liu XF, Ding S. *Chin Petrol Process Petrochem Technol*, 2017, 48: 6–9 (in Chinese) [张乐, 李明丰, 聂红, 李会峰, 王哲, 胡志海, 刘学芬, 丁石. 石油炼制与化工, 2017, 48: 6–9]
- 68 Wang Z, Zhang L. *Green Petrol Petrochem*, 2018, 3: 21–24 (in Chinese) [王哲, 张乐. 石油石化绿色低碳, 2018, 3: 21–24]
- 69 Chen Y, Liu X. *Chin Petrol Process Petrochem Technol*, 2017, 48: 56–59 (in Chinese) [陈勇, 刘学. 石油炼制与化工, 2017, 48: 56–59]
- 70 Yao B. *Contemp Chem Ind*, 2016, 45: 564–566 (in Chinese) [姚波. 当代化工, 2016, 45: 564–566]
- 71 Zhao WH, Wang YJ, Yang F, Cui HJ. *Petrol Refinery Eng*, 2020, 50: 7–10 (in Chinese) [赵旺华, 王延君, 杨帆, 崔海军. 炼油技术与工程, 2020, 50: 7–10]
- 72 Cai JC, Den YQ, Li Q, Wang DL. *Chin Petrol Process Petrochem Technol*, 2018, 2: 40–44 (in Chinese) [蔡建崇, 邓杨清, 李强, 王达林. 石油炼制与化工, 2018, 2: 40–44]

Mass transfer and chemical properties of nano-micron fluids

Zhibing Zhang^{1,8*}, Yadong Li^{2,9}, Suojia Zhang^{3,10}, Tao Zhang⁴, Can Li⁵, Weiyang Fei⁶,
Xianghong Cao⁷, Yi Chen^{1*}

¹ School of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University, Nanjing 210023, China

² Department of Chemistry, Tsinghua University, Beijing 100084, China

³ Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Science, Beijing 100190, China

⁴ Chinese Academy of Science, Beijing 100864, China

⁵ Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Science, Dalian 116023, China

⁶ Department of Chemical Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China

⁷ China Petrochemical Corporation, Beijing 100728, China

⁸ Nanjing Yanchang Reaction Technology Research Institute Co., Ltd., Nanjing 211500, China

⁹ Anhui Normal University, Wuhu 241000, China

¹⁰ Henan University, Zhengzhou 450046, China

*Corresponding authors (email: zbzhang@nju.edu.cn; chenyi@nju.edu.cn)

Abstract: The motion of particles in multiphase reaction systems and their physicochemical properties at the interfaces play a decisive role in molecular diffusion, energy transfer and reaction transformation, which in turn directly determines the energy and material consumption as well as intrinsic safety of the chemical reaction process. This paper briefly introduces some exploratory work carried out by our team and colleagues in the past 20 years in the area of nano-micron fluids and their interfacial properties and reaction intensification in multiphase reaction systems, including their intensification effects of mass transfer and reaction; the structure, motion, mass transfer and reaction properties of individual nano-micron bubble; dynamic, nonlinear, non-uniform and nonequilibrium characteristics; the testing and characterization of the fluids, the hydroxyl radical detection in nano-micron aqueous solution and their novel chemical effects; as well as applications of the fluids for reaction intensification. It is shown that nano-micron fluids with the physicochemical properties clearly different from those of macroscopic fluids are the emerging but very challenging field requiring intensive research and development. On the theoretical side, it is necessary to improve and extend theories of the classical physical chemistry and equilibrium thermodynamics with the consideration of the dynamic, nonequilibrium and scale effects. On the experimental side, it is crucial to design and establish instrumentation systems suitable for the *in-situ* detection and characterization of nano-micron fluids. In terms of applications, it is important to invent nano-micron interfacial generators for preparing and regulating nano-micron fluids on a large scale (e.g., $10^3 \sim 10^6 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$) at large gas-liquid ratio (e.g., 5:1~100:1), and to develop nano-micron fluid reactor platforms and manipulation systems for a wide range of application scenarios.

Keywords: nano-micron fluids, nano-micron bubble, hydroxyl radical detection, mass transfer, reaction intensification

doi: [10.1360/SSC-2023-0188](https://doi.org/10.1360/SSC-2023-0188)