

研究简报

苯乙炔选择性加氢滴流床反应器内的 液相轴向返混特性

胡佳玮, 黄彬杰, 程振民, 周志明

(华东理工大学化学工程联合国家重点实验室, 上海 200237)

摘要: 苯乙炔选择性加氢是从裂解汽油 C_8 馏分中回收苯乙烯的关键反应, 本文采用滴流床反应器对该反应体系的液相轴向返混行为进行了研究。首先利用脉冲示踪法测得了不同操作条件下的液相停留时间分布密度; 然后基于固定床轴向扩散模型, 通过有限元正交配置法和 Levenberg-Marquardt 非线性最小二乘法, 计算得到了 Péclet 数和液相平均停留时间; 最后考察了主要操作条件对液相轴向返混的影响。研究结果表明, 增大液体流量、气体流量、温度以及压力均可减小液相返混, 而增大颗粒粒径会使液相返混加剧。

关键词: 苯乙炔; 加氢; 反应器; 停留时间分布; 轴向返混; 数学模拟

DOI: 10.3969/j.issn.0438-1157.2014.01.016

中图分类号: TQ 03-3; TQ 241

文献标志码: A

文章编号: 0438—1157 (2014) 01—0123—08

Axial backmixing of liquid phase in a trickle bed reactor for selective hydrogenation of phenylacetylene

HU Jiawei, HUANG Binjie, CHENG Zhenmin, ZHOU Zhiming

(State Key Laboratory of Chemical Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

Abstract: Recovery of styrene from the C_8 fraction of pyrolysis gasoline, a byproduct of steam cracking of naphtha, has been recognized as a very promising approach to meet with increasing demand for styrene, and selective hydrogenation of phenylacetylene is the key reaction during the recovery process. The present study investigated the axial backmixing behaviors of liquid phase in a trickle bed reactor for selective hydrogenation of phenylacetylene. The liquid-phase residence time distribution under various experimental conditions was first measured by using a pulse tracer technique, and then Péclet number and average residence time of liquid phase were determined by the finite element orthogonal collocation method and the Levenberg-Marquardt nonlinear least-squares method. Finally, the effects of operation conditions on axial backmixing of liquid were studied. Liquid backmixing could be reduced by increasing liquid flow rate, gas flow rate, temperature and pressure, but would be exacerbated by increasing particle size.

Key words: phenyl acetylene; hydrogenation; reactor; residence time distribution; axial backmixing; mathematical modeling

引 言

苯乙烯是生产聚苯乙烯和合成橡胶的重要单

体, 目前世界上苯乙烯的生产方法主要有乙苯脱氢法和环氧丙烷-苯乙烯联产法^[1]。但是随着乙烯工业的发展及规模的大型化, 从蒸汽裂解乙烯装

2013-06-27 收到初稿, 2013-08-23 收到修改稿。

联系人: 周志明。第一作者: 胡佳玮 (1989—), 男, 硕士研究生。

基金项目: 中央高校基本科研业务费 (222201313011); 化学工程联合国家重点实验室开放课题项目 (SKL-ChE-10C06); 新世纪优秀人才支持计划项目 (NCET-13-0801)。

Received date: 2013-06-27.

Corresponding author: Prof. ZHOU Zhiming, zmzhou@ecust.edu.cn

Foundation item: supported by the Fundamental Research Funds for the Central Universities (222201313011), State Key Laboratory of Chemical Engineering (SKL-ChE-10C06) and the Program for New Century Excellent Talents in University (NCET-13-0801).

置副产的裂解汽油中回收苯乙烯备受关注,这主要基于裂解汽油中富含苯乙烯^[2],一套 100 万吨/年的乙烯装置可副产 3~6 万吨/年的苯乙烯;从裂解汽油中回收苯乙烯的成本仅为乙苯脱氢法的 50%左右;目前国内大多数乙烯厂生产的裂解汽油通常采用精馏-两段加氢工艺或者全馏分加氢-精馏工艺进行处理,苯乙烯全部被加氢饱和^[3-5],不仅造成了苯乙烯的极大损失,而且增加了加氢操作成本。

现阶段通常采用萃取蒸馏法回收裂解汽油中的苯乙烯^[6],但是由于苯乙炔和苯乙烯的化学结构与性质非常接近,单独采用该方法并不能实现二者的有效分离。而少量苯乙炔的存在,不仅会影响链长和聚合速度,导致聚苯乙烯性能变差,而且会使苯乙烯聚合的催化剂失活^[7]。因而,如何将苯乙烯中的少量苯乙炔除去是从裂解汽油中回收苯乙烯的关键。目前最为有效的方法是在萃取蒸馏前,通过选择性加氢反应将裂解汽油 C₈ 馏分中的苯乙炔转化为苯乙烯^[8]。

苯乙炔选择性加氢的反应温度较低(<100℃),对于此类反应,工业上通常采用气-液-固三相滴流床反应器^[9]。目前,对于滴流床反应器的研究已比较成熟,包括流体力学^[10-12]、气液传质^[13-14]、催化剂润湿^[15]和反应器模型化^[16-17]等方面。众所周知,工业生产过程中不同的加氢反应体系都要求特定的反应操作条件,如气液流量、温度、压力、催化剂粒径等,以期达到高转化率和高选择性,而这些操作条件的改变直接影响液相轴向返混特性,进而影响到反应的转化率和选择性。然而,目前针对苯乙炔选择性加氢反应体系,关于实际操作条件对反应器内液相轴向返混影响的研究较少。因此,有必要开展这方面的研究。

本文采用脉冲示踪法实验测定了苯乙炔选择性加氢滴流床反应器内的液相停留时间分布,并结合反应器数学模型,对液相轴向返混行为进行了研究,考察了不同操作条件对液相返混的影响,以期为苯乙炔选择性加氢反应器的优化设计与操作提供理论依据。本文所建立的用于研究滴流床反应器内液相轴向返混的方法可以拓展到其他的反应体系。

1 实验部分

实验测量滴流床反应器内的液体停留时间分布的基本思路是:向稳定运行的反应器中脉冲加入

微量的示踪剂,定时分析反应器出口处的示踪剂浓度,获得浓度-时间关系,进而求得液相停留时间分布。实验所用原料液为模拟 C₈ 馏分的混合溶液,由 40% (质量分数,下同) 间二甲苯、30% 乙苯、28% 苯乙烯和 2% 苯乙炔组成^[18],而示踪剂溶液则包含 40% 间二甲苯、30% 乙苯、28% 苯乙烯和 2% 环己烷(示踪剂)。由于示踪剂的浓度非常低,因此它对反应器内液相停留时间分布的影响可以忽略不计。同样,由于 C₈ 馏分中的苯乙炔浓度很低,因此在反应过程中由于苯乙炔转化而引起的液体性质(如密度、黏度、表面张力等)的变化可忽略,鉴于此,对于本研究体系,化学反应对液相停留时间分布和返混行为没有影响。为方便起见,本文采用催化剂载体颗粒进行相关研究。

实验装置如图 1 所示,反应器内径为 1 cm,长度为 20 cm,装填 α -Al₂O₃ 颗粒。气体和液体流量分别采用质量流量计和计量泵准确控制,系统压力由背压阀调节,反应器温度则通过恒温水浴将热水循环送入反应器夹套调控。整个实验装置设有两个六通阀,上方的六通阀用于向反应器中脉冲加入示踪剂溶液,而下方的六通阀则用于取样分析。在实验过程中,首先将原料液和氢气通入反应器,待系统温度、压力以及气液流动状态稳定后,脉冲加入示踪剂溶液(0.5 ml)并开始计时,每隔一定时间取样分析。采用 HP 6890 气相色谱仪(氢火焰检测器)

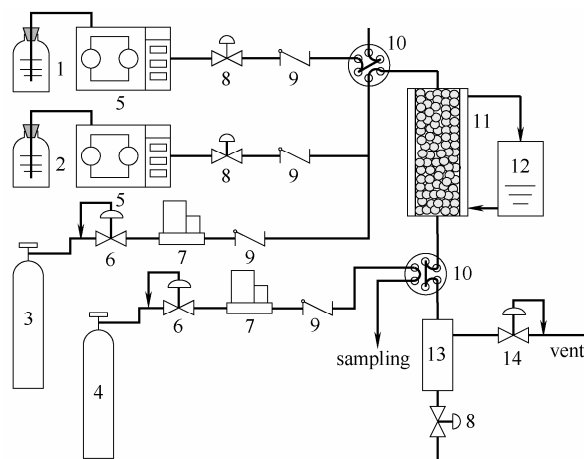


图 1 实验装置

Fig. 1 Schematic diagram of experiment setup

1—tracer; 2—liquid feedstock; 3—hydrogen; 4—nitrogen; 5—metering pump; 6—pressure regulator; 7—massflow meter; 8—ball valve; 9—check valve; 10—six-way valve; 11—reactor; 12—circulating water bath; 13—waste tank; 14—back-pressure regulator

和 DB-Wax 毛细管柱 (30 m×0.32 mm×0.5 μm) 进行样品浓度分析, 进样器温度 150℃; 检测器温度 200℃。色谱柱升温程序为: 60℃恒温 4 min, 然后以 5℃·min⁻¹ 的速率升至 150℃并恒温 2 min。基于实验测得的环己烷浓度-时间关系可以计算得到液相停留时间分布密度函数为

$$E(t) = \frac{c(t)}{\int_0^\infty c(t)dt} \quad (1)$$

2 数学模型

2.1 模型建立

本文采用固定床轴向扩散模型^[19]来描述滴流床反应器内的液相流动, 选取如图 2 所示的微元段, 建立相应的示踪剂质量平衡方程

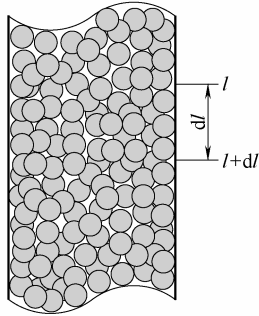


图2 反应器微元段

Fig. 2 Differential unit of trickle-bed reactor

$$(F_L c)_l - (F_L c)_{l+dl} + \left(-D_L \frac{\partial c}{\partial l} A\right)_l - \left(-D_L \frac{\partial c}{\partial l} A\right)_{l+dl} = \frac{\partial c}{\partial t} \varepsilon_L A dl \quad (2)$$

式中 c 为示踪剂浓度, F_L 为液体体积流量, D_L 为液相轴向扩散系数, ε_L 为液体持液量, A 为反应器截面积。式 (2) 可进一步简化为

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -u_L \frac{\partial c}{\partial l} + \frac{D_L}{\varepsilon_L} \frac{\partial^2 c}{\partial l^2} \quad (3)$$

式中 u_L 为表观液速 ($u_L = F_L/A$)。令 $z=l/L$ (L 为反应器床层长度), 由式 (3) 可得

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -\frac{1}{\varepsilon_L \tau_L} \frac{\partial c}{\partial z} + \frac{1}{(\varepsilon_L \tau_L) Pe_L} \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} \quad (4)$$

式中 $\varepsilon_L \tau_L$ ($\tau_L = L/u_L$) 表示液相平均停留时间; Pe_L 为液相 Péclet 数 ($Pe_L = u_L L/D_L$), 它直接表征轴向返混程度的大小。显然, 式 (4) 将示踪剂浓度或者是液相停留时间分布密度函数[结合式 (1) 和式 (4)]与液相平均停留时间和 Péclet 数这两个参数联系在一起。式 (4) 的边界条件为

$$Z=0 \text{ 时, } c|_{z=0^-} - c|_{z=0^+} = -\frac{1}{Pe_L} \frac{\partial c}{\partial z} \quad (5)$$

$$Z=1 \text{ 时, } \frac{\partial c}{\partial z} = 0 \quad (6)$$

对于脉冲加入的示踪剂, $c|_{z=0^-}$ 可表示为

$$c|_{z=0^-} = \begin{cases} c_0, & t=0 \\ 0, & t \neq 0 \end{cases} \quad (7)$$

式中 c_0 为示踪剂的初始浓度。式 (4) 的初始条件为

$$t=0 \text{ 时, } c=0 \quad (8)$$

2.2 模型求解与验证

针对上述建立的轴向扩散模型[式(4)], 首先采用有限元正交配置法按空间变量进行离散处理, 获得关于时间变量的常微分方程组; 然后采用 DASSL 求解器^[20-21]求解上述常微分方程组, 有限元总数设为 100, 每个有限元内的配置点数为 5; 最后以液相停留时间分布密度的实验值与模型计算值的残差平方和为目标函数, 采用 Levenberg-Marquardt 算法进行非线性最小二乘拟合, 对模型参数值 $\varepsilon_L \tau_L$ 和 Pe_L 进行估值。

图 3 给出了偏微分方程[式(4)]的求解结果, 其中 $\varepsilon_L \tau_L$ 恒定为 50 s。由图可见, 随着 Péclet 数的增大, 液相停留时间分布密度曲线逐渐变窄且形态对称, 表明液相返混程度逐渐减小^[22]。尤其当 $Pe_L=100$ 时, 曲线最高点对应的时间为 49.0 s, 非常趋近于液相平均停留时间 (50 s), 这一方面说明在此条件下液相流动状态近似于平推流, 另一方面也验证了本研究建立的模型求解方法和编写的计算程序准确可用。

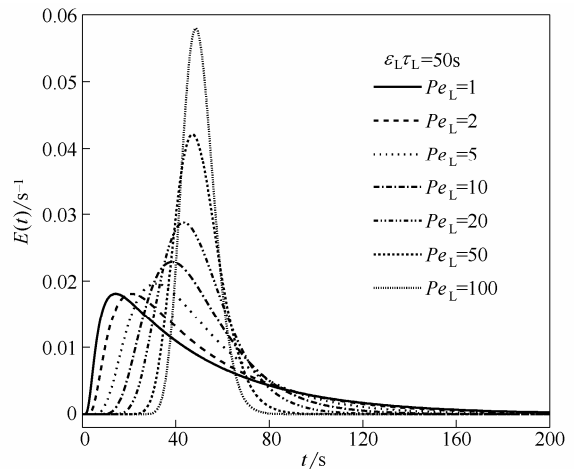


图3 Péclet 数对液相停留时间分布的影响

Fig. 3 Effect of Péclet number on liquid-phase residence time distribution

图 4 和表 1 进一步给出了在偏微分方程求解的基础上, 结合非线性最小二乘法对 $\varepsilon_L \tau_L$ 和 Pe_L 进行参数估值的部分结果, 图中所示 P 、 T 、 F_G 和 d_p 分别代表压力、温度、气体体积流量和颗粒粒径。由图可见, 液相停留时间分布密度的实验值与模型预测值非常吻合。表 1 列出了相应的 $\varepsilon_L \tau_L$ 和 Pe_L 的估计值、 t 值以及 95% 置信区间, 结果显示所有参数都很显著。这进一步证明了上述数学模型和计算方法的正确性和可靠性, 完全可以用于滴流床反应器内液相轴向返混的研究。

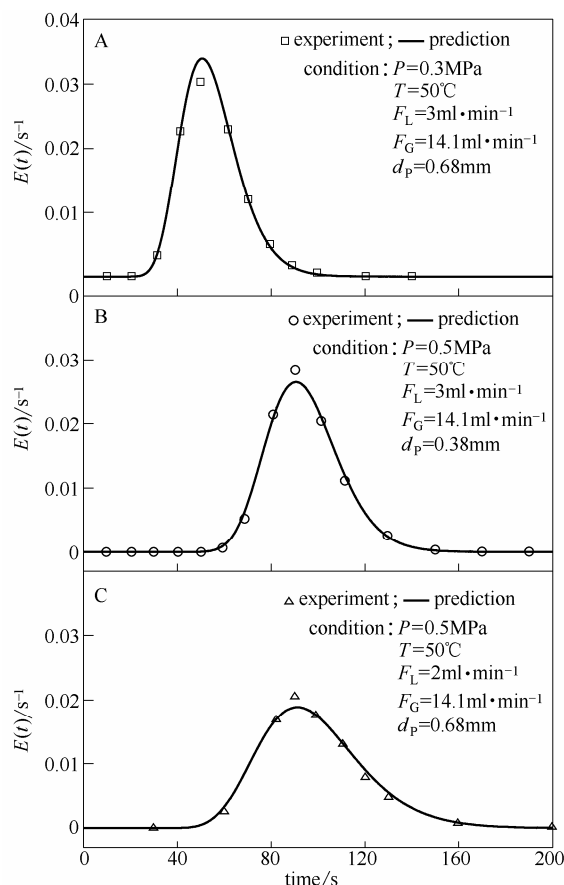


图 4 液相停留时间分布密度的实验值与模型预测值的比较
Fig. 4 Comparison of experimental and predicted values of liquid-phase residence time distribution

表 1 参数估值的统计分析

Table 1 Statistical analysis of parameter estimates

Fig. 4	Parameter	Estimated value	t -value	95% confidence interval
A	$\varepsilon_L \tau_L / s$	54.7	52.7	52.6—56.8
	Pe_L	37.5	25.9	34.5—40.5
B	$\varepsilon_L \tau_L / s$	94.4	36.8	89.1—99.7
	Pe_L	72.7	13.2	61.4—84.0
C	$\varepsilon_L \tau_L / s$	98.5	45.7	94.1—102.9
	Pe_L	37.7	13.1	31.8—43.6

3 结果与讨论

基于实验数据, 利用上述模型和计算方法可以求得不同操作条件下的液相平均停留时间和 Péclet 数, 并以此分析各个主要操作条件对滴流床反应器内液相轴向返混的影响。

3.1 颗粒粒径的影响

图 5 给出了 Péclet 数和液相平均停留时间随颗粒粒径的变化。随着颗粒平均粒径由 1.45 mm 减小至 0.38 mm, Pe_L 和 $\varepsilon_L \tau_L$ 均逐渐增大, 这是因为颗粒粒径减小导致液体流道增多, 流道尺寸减小, 从而使得液固接触面积增大, 床层持液量随之增长^[23]。同时, 越小的颗粒粒径具有更大的比表面, 导致更大的床层持液量^[24]。因此当液体流量一定时, 颗粒粒径减小使得床层持液量增加, 进而导致液相平均停留时间增长。Mederos 等^[25]对消除滴流床壁效应的判据进行了总结, 当 D/d_p (反应器内径/颗粒粒径) $> 12 \sim 20$ 时, 即可消除壁效应。由此可见, 对于本研究而言, 当颗粒粒径为 1.45 mm ($D/d_p = 6.9$) 时, 壁效应较为严重; 当粒径减小至 0.68 mm ($D/d_p = 14.7$), 基本可以消除壁效应影响。因此, 采用小粒径颗粒可以减少沟流和壁流, 改善壁效应, 从而在一定程度上减轻液相返混^[26]。在本文后续的研究中, 均采用 0.68 mm 颗粒, 可以忽略壁效应的影响。

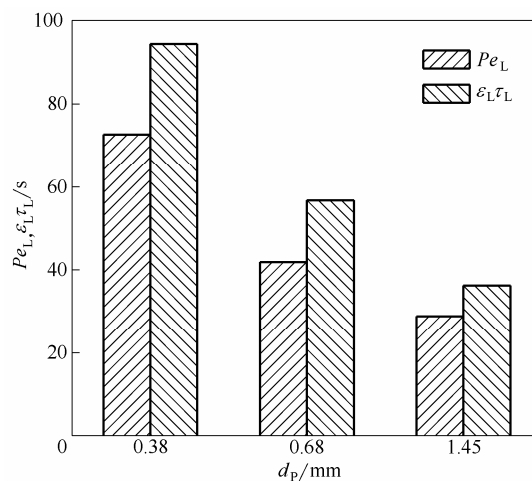


图 5 Péclet 数和液相平均停留时间随颗粒粒径的变化
Fig. 5 Variations of Péclet number and average residence time of liquid phase with particle size

3.2 液体流量的影响

图 6 给出了 Péclet 数和液相平均停留时间随液体流量的变化。显而易见, Pe_L 随着液体流量的增

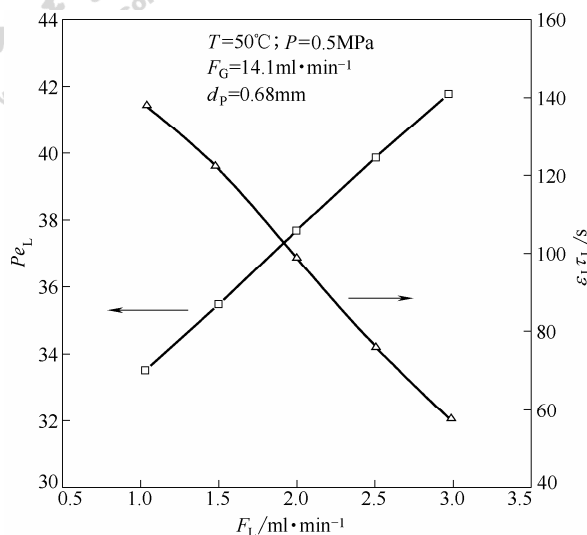


图 6 Péclet 数和液相平均停留时间随液体流量的变化

Fig. 6 Variations of Péclet number and average residence time of liquid phase with liquid flow rate

加而逐渐增大 ($Pe_L = u_L L / D_L$), 表明液相返混程度减小。本研究所采用的液体表观质量流率为 $0.2 \sim 0.6 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$, 气体表观质量流率为 $(7.5 \times 10^{-4}) \sim (2.3 \times 10^{-3}) \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$, 根据 Charpentier 等^[27]提出的滴流床流区图可知, 本文的所有实验均在滴流区内操作。Iliuta 等^[13]同样基于该流区图开展研究, 结果表明在滴流区内 Pe_L 随着液速的增加而增大, 这与本文的研究结果一致。液体流量的增加还使得反应器内的液相平均停留时间相应缩短。

3.3 温度的影响

图 7 显示了 Péclet 数和液相平均停留时间随温度的变化。随着温度的提高, Pe_L 逐渐增大, 则液相返混程度逐渐减小。肖琼等^[28]指出, 当气液流动处于滴流状态时, 黏性力对流体流动的影响较显著。温度升高导致液体黏度降低, 使得液固界面上液体的黏性摩擦力减小^[29], 从而使液体更容易从颗粒表面迅速流下, 减少了不同停留时间的液体微元之间的混合, 进而减轻液相返混。 $\varepsilon_L \tau_L$ 则随着温度的升高呈先降低后平稳的趋势, 这同样是由于液体黏度随温度变化的缘故。梁之荣等^[30]报道在滴流区动持液量随着液体黏度的降低而减小, 并给出了动持液量和液体黏度的关联式 $h_d \propto \mu^{0.22}$ 。显然, 随着温度升高, 液体黏度降低, 动持液量逐渐减小, 液相平均停留时间相应缩短。此外, 床层内的静持液量与操作条件无关, 在相同体系和装填方式下通常是一个定值^[31], 因此, 当动持液量不断减小直至总持液量趋近于静持液量时, 液相平均停留时间趋于恒定。

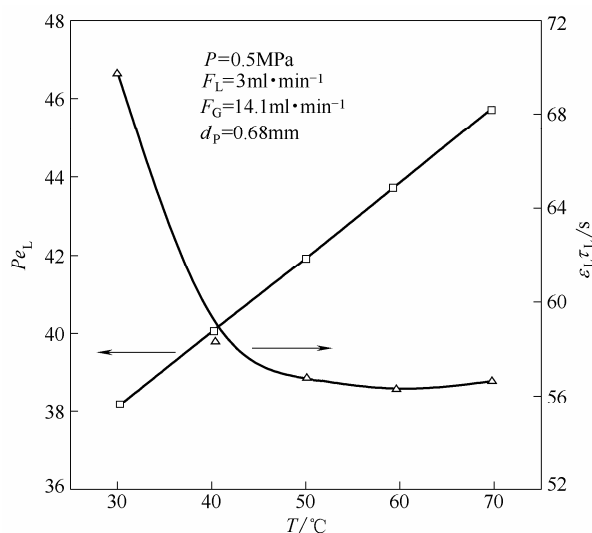


图 7 Péclet 数和液相平均停留时间随温度的变化

Fig. 7 Variations of Péclet number and average residence time of liquid phase with temperature

3.4 气体流量的影响

Péclet 数和液相平均停留时间随气体流量的变化规律如图 8 所示, 随着气体流量的增大, Pe_L 逐渐增大, 液相返混程度逐渐减小。通常情况下滴流区内气液相互作用较弱, 气体流速对液体的轴向分布和动持液量的影响不明显^[13,30,32]。但是, 本文的研究结果表明, 在滴流区液体轴向返混程度随着气体流量的增加而减小, 这可能是由于绝大多数的滴流床流体力学研究都是采用室温, 且多为空气-水体系, 而本研究则是在 50°C 下的 C_8 馏分中进行。20

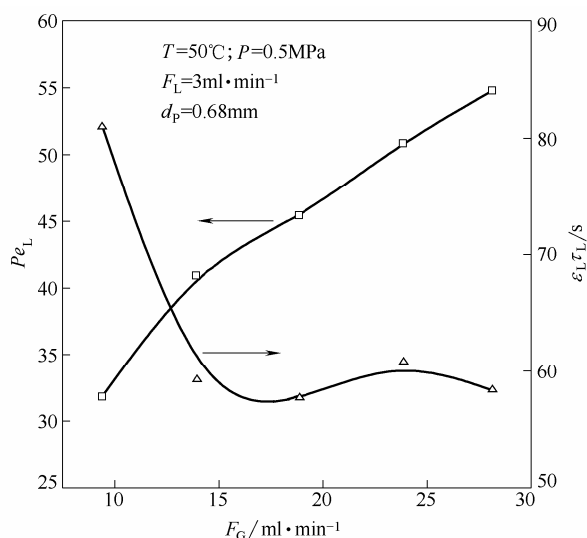


图 8 Péclet 数和液相平均停留时间随气体流量的变化

Fig. 8 Variations of Péclet number and average residence time of liquid phase with gas flow rate

℃下水的黏度约为 $1 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ ，而 50°C 下 C_8 馏分（组成参见实验部分）的黏度约为 $0.46 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ [33]，后者远小于前者，因此本研究体系液固界面上的液体黏性摩擦力较小，从而可能使得气体对液体的曳力作用变得明显。鉴于此，随着气体流量增大，气体在固体颗粒表面产生的曳引力增强，液体随着气流迅速通过床层 [31]，从而减小了返混。另外，随着气体流量的增大， $\varepsilon_L \tau_L$ 呈先降低后平稳的趋势，这同样是由动持液量减小和静持液量不变所引起。

3.5 压力的影响

Péclet 数和液相平均停留时间随压力的变化规律如图 9 所示，随着压力的增大， Pe_L 逐渐增大，表明液相返混程度逐渐减小。这是由于压力增大导致气液界面的剪切力增大 [34]，气液间相互作用增强，使得液体更容易随着气体均匀向下流动，从而返混减弱。 $\varepsilon_L \tau_L$ 随着压力的增大而增加，这可能是由于压力增加导致动持液量增大的缘故。Anter 等 [35] 发现，在较低压力下 ($\leq 3.0 \text{ MPa}$)，动持液量随着压力的增大而增加（表 2）。

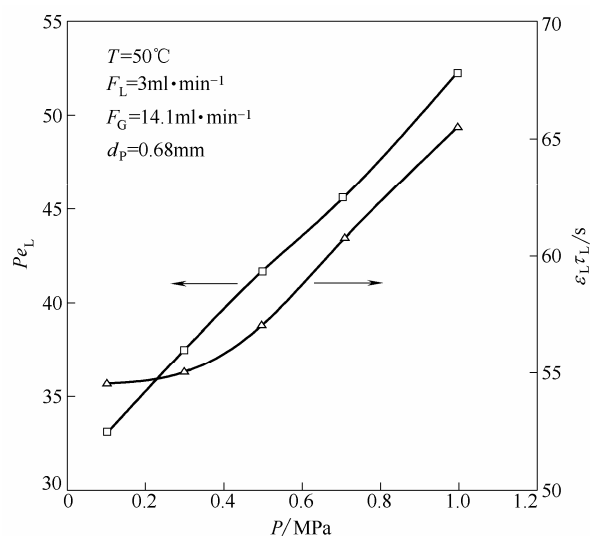


图 9 Péclet 数和液相平均停留时间随压力的变化

Fig. 9 Variations of Péclet number and average residence time of liquid phase with pressure

表 2 液相平均停留时间随压力的变化

Table 2 Variation of average residence time of liquid phase with pressure

P/MPa	ε_d	ε_L	$\varepsilon_L \tau_L/\text{s}$
0.5	0.30	0.335	18
1.0	0.42	0.455	25
3.0	0.58	0.615	33

Note: Based on data from Ref. [35], $V=377 \text{ ml}$, $F_L=417 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$.

基于 Anter 等 [35] 报道的实验数据，可以进一步估算得到不同压力下的液相平均停留时间。滴流床的总持液量可按式(9)计算

$$\varepsilon_L = \varepsilon_s + \varepsilon_d \quad (9)$$

式中 ε_s 为静持液量，对于无孔填料（Anter 等 [35] 使用），其静持液量在 $0.02 \sim 0.05$ 之间，在估算过程中取其值为 0.035 ； ε_d 为动持液量。根据本文对液相平均停留时间的定义， $\varepsilon_L \tau_L = \varepsilon_L L / u_L$ ，即

$$\varepsilon_L \tau_L = \varepsilon_L V / F_L \quad (10)$$

式中 V 为滴流床床层体积， $V=LA$ ； F_L 为液体体积流量， $F_L=u_L A$ 。利用式（9）和式（10）便可估算出 Anter 等 [35] 实验中不同压力下的液相平均停留时间。由表 2 可见，当压力由 0.5 MPa 增加到 1.0 MPa ， $\varepsilon_L \tau_L$ 增加了 7 s ，这与本文的研究结果较为吻合，如图 9 所示，在相同的压力区间 ($0.5 \sim 1.0 \text{ MPa}$)，本研究得到的 $\varepsilon_L \tau_L$ 由 57 s 变化到 65 s ，增加了 8 s 。

3.6 液相轴向返混对反应器操作性能的影响

本研究的主要目的是为了优化苯乙炔加氢反应器的操作条件，以期获得高的苯乙炔转化率和苯乙烯选择性，下面将就液相轴向返混对反应器操作性能的影响进行初步探讨。对于串联反应而言，为了提高中间产物的选择性，应尽可能消除液相轴向返混的影响。可以根据经典的 Mears 判据 [36] 来分析轴向扩散的影响是否可以忽略，即

$$\frac{L}{d_p} > \frac{20m}{Pe_d} \ln \left(\frac{C_{in}}{C_{out}} \right) \quad (11)$$

式中 m 为反应级数， $Pe_d = u_L d_p / D_L$ ， C_{in} 和 C_{out} 分别为反应物进口和出口浓度。当满足式（11）时，轴向扩散的影响可忽略。由于本文定义 $Pe_L = u_L L / D_L$ ，式（11）可化为

$$1 > \frac{20m}{Pe_L} \ln \left(\frac{C_{in}}{C_{out}} \right) \quad (12)$$

引入苯乙炔转化率 X ， $X = 1 - \frac{C_{out}}{C_{in}}$ ，则式（12）

可进一步变为

$$X < 1 - \exp \left(-\frac{Pe_L}{20m} \right) \quad (13)$$

假设苯乙炔反应级数为 0.5 或 1.0 ，利用式（13）可以计算得到苯乙炔转化率与 Péclet 数的关系，如图 10 所示（阴影部分表示本文研究的 Pe_L 范围）。显然，处于曲线下方区域的操作可以忽略轴向扩散的影响。

若反应级数为 0.5 ，为了使苯乙炔转化率接近

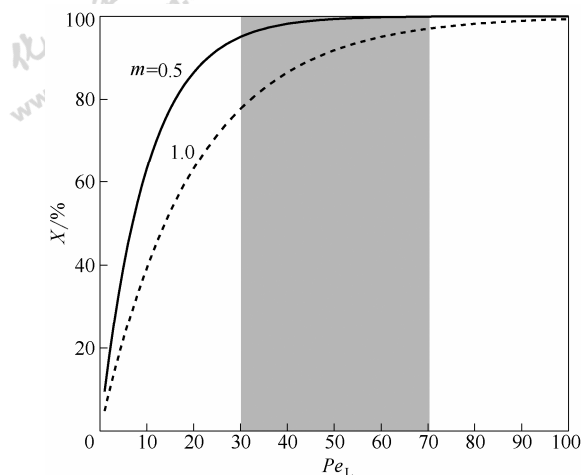


图10 反应转化率随 Péclet 数的变化

Fig. 10 Variation of conversion of phenylacetylene with Péclet number

100%, 同时又能保证液相轴向返混的影响忽略不计, 则反应器操作条件需满足 $Pe_L > 50$ 。若反应级数为 1.0, 则需要进一步提高 Pe_L (> 100), 可以采用惰性填料稀释催化剂床层的方法来增加床层高度, 以获得较大的 Pe_L 。

4 结 论

(1) 基于固定床轴向扩散模型, 并利用脉冲示踪法实验测得的液相停留时间分布密度, 计算得到了苯乙炔选择性加氢滴流床反应器内的液相 Péclet 数和平均停留时间, 实验数据和统计分析验证了反应器数学模型与计算方法的正确性和可靠性。

(2) 在本文研究的操作范围内, 增大液体流量、气体流量、温度和压力或者减小颗粒粒径, 均有利于减小液相返混; 液相平均停留时间随液体流量和颗粒粒径的增加而减小, 随气体流量和温度的增加呈先减小后平稳的趋势, 随压力的升高而增大。

References

- [1] Cavani F, Trifirò F. Alternative processes for the production of styrene[J]. *Appl. Catal. A: Gen.*, 1995, **133**(2): 219-239
- [2] Zhou Z M, Cheng Z M, Yang D, Zhou X, Yuan W K. Solubility of hydrogen in pyrolysis gasoline[J]. *J. Chem. Eng. Data*, 2006, **51**(3): 972-976
- [3] Zhou Z M, Zeng T Y, Cheng Z M, Yuan W K. Preparation of a catalyst for selective hydrogenation of pyrolysis gasoline[J]. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2010, **49**(21): 11112-11118
- [4] Zhou Z M, Zeng T Y, Cheng Z M, Yuan W K. Kinetics of selective hydrogenation of pyrolysis gasoline over an egg-shell catalyst[J]. *Chem. Eng. Sci.*, 2010, **65**(5): 1832-1839
- [5] Zhou Z M, Zeng T Y, Cheng Z M, Yuan W K. Diffusion-enhanced hierarchically macro-mesoporous catalyst for selective hydrogenation of pyrolysis gasoline[J]. *AIChE J.*, 2011, **57**(8): 2198-2206
- [6] Lee F M, Gentry J C, Wytchley R W. Recovery of styrene from pyrolysis gasoline by extraction distillation[P]. US, 5849982. 1998-12-15
- [7] Wilhite B A, McCready M J, Varma A. Kinetics of phenylacetylene hydrogenation over Pt/ γ - Al_2O_3 catalyst[J]. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2002, **41**(14): 3345-3350
- [8] Yu Tingting (于婷婷), An Xiaodong (安晓冬), Wu Xingsong (吴兴松), Andrei C, Mircea C, Liu Z P, Ding Z Y. Pyrolysis gasoline upgrading by using GT-styrene recovery process[J]. *Ethylene Industry* (乙烯工业), 2011, **23**(2): 26-29
- [9] Arnold H, Döbert F, Gaube J. Selective hydrogenation of hydrocarbons//Ertl G, Knözinger H, Schüth F, Weitkamp J. Handbook of Heterogeneous Catalysis[M]. 2nd ed. Weinheim: Wiley-VCH, 2008: 3266-3284
- [10] Li Shunfen (李顺芬), Zhao Yulong (赵玉龙). Research and progress on the hydrodynamics of trickle-bed reactors[J]. *Chemical Engineering (China)* (化学工程), 1995, **23**(4): 12-20
- [11] Mao Zaisha (毛在砂), Wang Yuefa (王跃发), Chen Jiayong (陈家镛). Flow distribution in trickle beds: state of art and perspective[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress* (化工进展), 1998(3): 5-10
- [12] Xiao Qiong (肖琼), Anter A M, Cheng Zhenmin (程振民), Yuan Weikang (袁渭康). A hydrodynamic model for predicting the characteristic properties under pulsing flow in a trickle bed reactor[J]. *Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities* (高校化学工程学报), 2000, **14**(6): 530-534
- [13] Iliuta I, Larachi F, Grandjean B P A. Residence time, mass transfer and back-mixing of the liquid in trickle flow reactors containing porous particles[J]. *Chem. Eng. Sci.*, 1999, **54**(18): 4099-4109
- [14] Wang Chengxue (王承学), Guo Ying (郭莹), Sun Ying (孙瑛). Measurement of gas-liquid phase mass transfer coefficients in trickle bed reactor[J]. *Journal of Jilin Institute of Chemical Technology* (吉林化工学院学报), 2004, **21**(1): 20-22
- [15] Lopes R J G, Quinta-Ferreira R M. Numerical studies of catalyst wetting and total organic carbon reaction on environmentally based trickle-bed reactors[J]. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2010, **49**(21): 10730-10743
- [16] Rajashekharan M V, Jaganathan R, Chaudhari R V. A trickle-bed reactor model for hydrogenation of 2,4-dinitrotoluene: experimental verification[J]. *Chem. Eng. Sci.*, 1998, **53**(4): 787-805
- [17] Bhaskar M, Valavarasu G, Sairam B, Balaraman K S, Balu K. Three-phase reactor model to simulate the performance of pilot-plant and industrial trickle-bed reactors sustaining hydrotreating reactions[J]. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2004, **43**(21): 6654-6669
- [18] Li S Q, Liu J T, Zhu Z Y, Zhu J H, Kuai J. Method for selective hydrogenation of phenylacetylene using composite bed in the presence of styrene[P]. WO, 2010/069145 A1. 2010-06-24
- [19] Toukoniitty E, Wärnå J, Murzin D Yu, Salmi T. Modelling of transient kinetics in catalytic three-phase reactors: enantioselective hydrogenation[J]. *Chem. Eng. Sci.*, 2010, **65**(3): 1076-1087
- [20] Petzold L R. A description of DASSL: a differential/algebraic system solver[R]. Report SAND82-8637, Sandia National Laboratories, Albuquerque, NM, 1982
- [21] Brenan K E, Campbell S L, Petzold L R. Numerical Solution of

- Initial-Value Problems in Differential-Algebraic Equations[M]. New York: North-Holland, 1989
- [22] Froment G F, Bischoff K B, De Wilde J. Chemical Reactor Analysis and Design [M]. 3rd ed. New York: John Wiley & Sons, 2010
- [23] Li Shunfen (李顺芬), Zhao Yulong (赵玉龙). A study on the hydrodynamics of a trickle-bed of small packings[J]. *Chemical Reaction Engineering and Technology*(化学反应工程与工艺), 1994, **10**(2): 169-178
- [24] Gunjal P R, Kashid M N, Ranade V V, Chaudhuri R V. Hydrodynamics of trickle bed reactors: experiments and CFD modeling[J]. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2005, **44**(16): 6278-6294
- [25] Mederos F S, Ancheyta J, Chen J W. Review on criteria to ensure ideal behaviors in trickle-bed reactors[J]. *Appl. Catal. A: Gen.*, 2009, **355**(1/2): 1-19
- [26] Mary G, Chaouki J, Luck F. Trickle-bed laboratory reactors for kinetic studies[J]. *Int. J. Chem. React. Eng.*, 2009, DOI: 10.2202/1542-6580.1730
- [27] Charpentier J C, Favier M. Some liquid holdup experimental data in trickle-bed reactors for foaming and nonfoaming hydrocarbons[J]. *AIChE J.*, 1975, **21**(6): 1213-1218
- [28] Xiao Qiong (肖琼), Anter A M, Cheng Zhenmin (程振民), Yuan Weikang (袁渭康). Experimental investigation of dynamic liquid holdup under pulse flow in trickle-bed reactor[J]. *Journal of Chemical Industry and Engineering(China)*(化工学报), 2001, **52**(4): 327-332
- [29] Aydin B, Larachi F. Trickle bed hydrodynamics and flow regime transition at elevated temperature for a Newtonian and a non-Newtonian liquid[J]. *Chem. Eng. Sci.*, 2005, **60**(23): 6687-6701
- [30] Liang Zhirong (梁之荣), Ge Shiyong (葛世英), Min Enze (闵恩泽), Li Pansheng (李盘生). Liquid holdup and axial dispersion in trickle bed reactor[J]. *Journal of Chemical Industry and Engineering(China)*(化工学报), 1989(3):348-353
- [31] Qi Guozhen (齐国祯), Xie Zaiku (谢在库), Zhong Siqing (钟思青), Zhang Chengfang (张成芳), Chen Qingling (陈庆龄). Pressure drop and liquid holdup in trickle bed[J]. *Journal of East China University of Science and Technology: Natural Science Edition* (华东理工大学学报:自然科学版), 2006, **32**(1): 20-23
- [32] Huo Hongmin (霍宏敏), Zhu Yufei (朱豫飞), Wang Gengxin (王更新). Study on liquid distribution in trickle bed reactor[J]. *Petroleum Refinery Engineering* (炼油设计), 2001, **31**(10): 29-32
- [33] Yaws C L. Chemical Properties Handbook[M]. New York: McGraw-Hill, 1999
- [34] Aydin B, Cassanello M C, Larachi F. Influence of temperature on fast-mode cyclic operation hydrodynamics in trickle-bed reactors[J]. *Chem. Eng. Sci.*, 2008, **63**(1): 141-152
- [35] Anter A M, Xiao Qiong (肖琼), Cheng Zhenmin (程振民), Yuan Weikang (袁渭康). Liquid holdup measurements in downward flow and upward flow fixed-bed reactors[J]. *Journal of Chemical Industry and Engineering(China)*(化工学报), 2000, **51**(4): 535-539
- [36] Mears D E. The role of axial dispersion in trickle-flow laboratory reactors[J]. *Chem. Eng. Sci.*, 1971, **26**(9): 1361-1366