

一氧化碳偶联再生反应动力学研究*

陈锦文 许根慧** 李振花 陈洪钊

(天津大学化工系, 天津 300072)

摘 要 采用常压连续流动气液反应器, 测定了CO气相偶联亚硝酸乙酯再生反应的宏观动力学数据, 建立了相应的宏观动力学模型

$$R_A = K p_{NO}$$

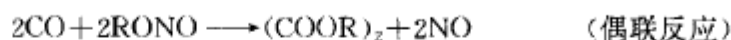
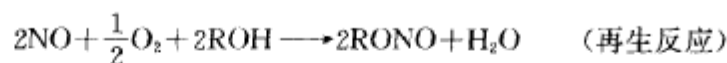
反应的活化能 $E_a = 19.46 \text{ kJ/mol}$, 指前因子 $A = 0.341 \text{ mol}/(\text{m}^3 \cdot \text{Pa} \cdot \text{s})$ 。根据气液反应双膜理论, 对反应过程进行了分析和参数计算。结果表明, 再生反应为一级快反应, 反应区在液膜内, 反应速率主要受液膜传质控制。求出“本征”反应的活化能为 $E_a = 22.86 \text{ kJ/mol}$, 指前因子 $A = 1.741 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ 。

关键词 亚硝酸乙酯 再生反应 双膜模型 动力学

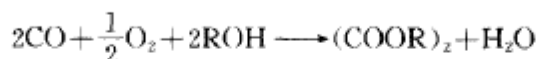
1 引 言

以合成气($\text{H}_2 + \text{CO}$)为原料, 制备草酸酯是 C_1 化工研究领域的重点课题。目前, 国内外研究的重点是气相法CO偶联制草酸酯, 其反应条件温和, 原料来源广泛, 价格便宜, 反应过程中不使用酸碱介质, 能耗低, 产品纯度高, 具有广泛的工业前景。

此方法的原理为



总反应为



从有关文献报道^[1~3], 对草酸二酯生成反应的催化剂开发研究已取得了很大进展, 但相应的工程问题却尚未得到解决。其中, CO偶联反应生成的NO与醇、 O_2 再生成亚硝酸酯以循环使用, 这一偶联-再生循环过程的匹配与优化是工业放大的关键所在, 而相应的动力学规律是解决这一问题的基础。本文将探讨亚硝酸乙酯再生反应的动力学规律。

2 实验部分

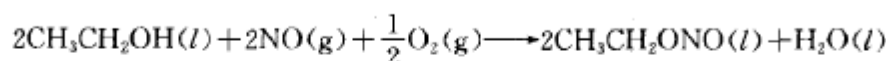
2.1 亚硝酸乙酯再生反应热力学基础

1991-12-25 收到初稿, 1992-06-09 收到修改稿。

* 国家自然科学基金资助项目。

** 通讯联系人。

反应方程式为



反应的热力学数据计算结果如下

$$\Delta H_{298} = -84.21 \text{ kJ/mol}; \quad \Delta G_{298} = -45.77 \text{ kJ/mol}; \quad K_{P,298} = 1.054 \times 10^8$$

由于反应体系中有气态 NO 和 O₂, 反应过程可能有副反应发生^[1], 为避免副产物的生成, 过程中控制乙醇要过量, 使副产物生成亚硝酸乙酯。

2.2 实验设备及流程

流程如图 1 所示, N₂、O₂ 与 NO 一起连续进入反应器, 反应器内装 θ 环高效填料, 由恒温水浴控温。反应前将所需量的乙醇由微量泵送入反应器。在反应器内混合气形成气液湍动混合而与乙醇反应。反应后气体混合物处经冷凝分出乙醇和水后, 进入集气瓶。

2.3 实验条件及反应速率测定

乙醇量: 10 ml; N₂ 稀释度: 40%

反应温度: 288~333 K

空时(τ): 3~5 s

空时(τ)根据加入的乙醇量和气相流速而算得, 乙醇在反应前一次加入, 反应过程中定时向反应器内补加乙醇以维持液面高度不变。不同反应时间内生成亚硝酸乙酯的量与反应体积 V* 之比 N/V* (空时固定) 对反应时间 t 作图, 直线的斜率 1/V* (dN/dt), 即为反应的宏观速率 R_A, 改变 NO 和 O₂ 的配比, 可得到不同 NO 和 O₂ 的分压下的宏观反应速率。

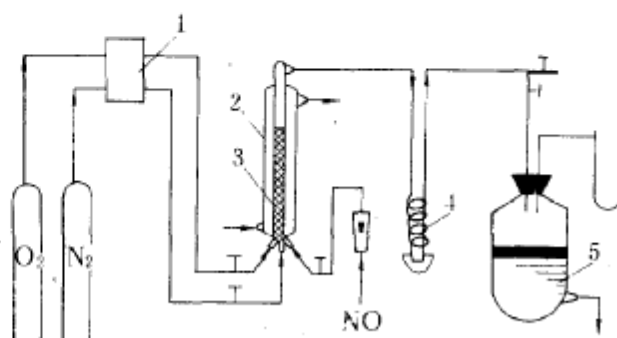


图 1 再生反应流程图

Fig. 1 The flow sheet of regeneration reaction

1—质量流量计; 2—恒温夹套; 3—填料
鼓泡反应器; 4—冷凝器; 5—集气瓶

3 宏观动力学方程建立

反应过程动力学模型有多种形式, 其中, 幂级数模型形式最为简单, 广泛应用于各种反应体系。选用幂级数模型对本文实验数据进行考察, 可以假设

$$R_A = K p_{\text{NO}}^\alpha p_{\text{O}_2}^\beta \quad (1)$$

对一定温度下的 R_A、p_{NO}、p_{O₂} 数据进行回归, 即可求出相应的 K、α、β。

本研究认为, 反应器内气液湍动很好, 气、液相皆可按全混状态处理, 且反应的转化率不高, 所测得的反应速率可认为是整个反应器的平均反应速率, 上述 p_{NO} 和 p_{O₂} 亦取反应器进、出口的平均值。另外, 出口混合气中还含有乙醇蒸气, 出口压力需扣除室温下乙醇的饱和蒸气压。

计算得到的不同温度下的参数值如表 1 所示。由不同温度下的 K 值可求出 Arrhenius 方程中的活化能和指前因子。由 K = A exp[-E_a/(RT)] 两边取对数, ln K = ln A - E_a/(RT), ln K 对 1/T 作图, 可求出 E_a 和 A, 结果为

$$E_a = 19.46 \text{ kJ/mol}; \quad A = 0.341 \text{ mol}/(\text{m}^3 \cdot \text{Pa} \cdot \text{s})$$

对建立的宏观动力学模型进行显著性检验, 数据点数 n₀ = 42, 变量 m = 3, 计算得

$$F = 168.7 \gg F^{0.01} = 4.35$$

因此,宏观动力学模型显著性成立。

表 1 宏观动力学参数值

Table 1 Parametric values of macroscopic kinetics

T/K	τ/s	$K/\text{mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{Pa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	α	β
288.2	5.0	1.097×10^{-4}	1.0	0
303.2	4.0	1.533×10^{-4}	1.0	0
318.2	4.0	2.148×10^{-4}	1.0	0
333.2	3.0	3.057×10^{-4}	1.0	0

4 鼓泡再生反应器参数计算

气液反应有传质及化学反应的影响。上述所求动力学方程,并没有排除扩散因素,是表现速率方程,为进一步探讨 O_2 和 NO 的分压对亚硝酸乙酯生成速率的影响,需要研究分析气膜、液膜传质及本征化学反应的影响,根据气-液反应理论,计算出有关参数值,对反应过程进行分析和判断。

(1) 表观气速 u_G

$$u_G = V/(\pi r^2 \epsilon) \quad (2)$$

本工作所用 θ 环高效填料的 $\epsilon=0.9$,为实验所测定。

(2) 气含率 $\epsilon_G^{[5]}$ 和液含率 ϵ_L

$$\frac{\epsilon_G}{(1 - \epsilon_G)^4} = 0.2 \left(\frac{g D_T^2 \rho_L}{G_L} \right)^{1/8} \left(\frac{g D_T^3}{\mu_L} \right)^{1/12} \left(\frac{u_G}{\sqrt{g D_T}} \right) \quad (3)$$

$$\epsilon_L = 1 - \epsilon_G \quad (4)$$

(3) 比相界面 $a_L^{[6]}$

$$a_L = \left(\frac{H^0}{D_T} \right)^{-0.3} \left(\frac{\rho_L \sigma_L^3}{g \mu_L^4} \right)^{-0.002} \epsilon_G \quad (5)$$

(4) 气泡直径 $d_B^{[6]}$

$$d_B = \frac{0.25}{112} \left(\frac{\sigma_L}{0.072} \right)^{0.6} \left(\frac{62.4}{10^{-3} \rho_L} \right)^{0.2} \quad (6)$$

(5) 气体分子扩散系数 $D_A^{[7]}$

$$D_A = 7.4 \times 10^{-8} \frac{(x M_L)^{1/2} T}{(V_{AB})^{0.6} \mu_L} \quad (7)$$

(6) 液膜传质系数 $k_L^{[8]}$

$$k_L = \frac{0.15 D_A}{d_B} \left(\frac{\nu_L}{D_A} \right)^{1/2} \left(\frac{d_B u_G \rho_L}{\mu_L} \right)^{3/4} \quad (8)$$

(7) 气膜传质系数 $k_G^{[9]}$

$$k_G = RT \frac{2 D_{AG} \pi^2}{3 d_B} \quad (9)$$

在本实验条件下, $k_G = 1.21 \times 10^{-2} \gg k_L = 6.89 \times 10^{-5}$ ($T=288.2$), 气膜阻力可忽略不计。

由宏观动力学方程知,反应速率主要取决于 $\text{NO}(\text{A})$ 的分压。因此为处理方便起见,假设本

征反应速率只与液相中 NO 的浓度有关。

4.1 本征反应为一级不可逆反应($r=k_1c_A$)

根据双膜理论,宏观反应速率可写为

$$R_A = k_L \left(c_A^* - \frac{c_{AL}}{\cosh Ha} \right) \left(\frac{Ha}{\tanh Ha} \right) a_L \quad (10)$$

假设此反应为一级快速反应,溶解的气体在液膜内全部反应掉,则有 $c_{AL}=0$,见图 2。结合亨利定律 $c_A^* = p_A H_A$,式(10)可简化为

$$R_A = \frac{a_L k_L H_A Ha}{\tanh Ha} p_A \quad (11)$$

式中 $Ha = \sqrt{D_A k_1 / k_L}$ 。

由上面假设,本征反应为快反应,因此有 $Ha > 3$, $\tanh \rightarrow 1$,且有 $E = Ha^{[6]}$,式(11)可进一步简化为

$$R_A = a_L H_A \sqrt{D_A k_1} p_A \quad (12)$$

比较式(12)和式(1)($\alpha=1, \beta=0$)有

$$K = a_L H_A \sqrt{D_A k_1} \quad (13)$$

由式(13)可以算出各温度下的 k_1 ,进一步可得到相应的 Ha 和 E ,结果见表 2。

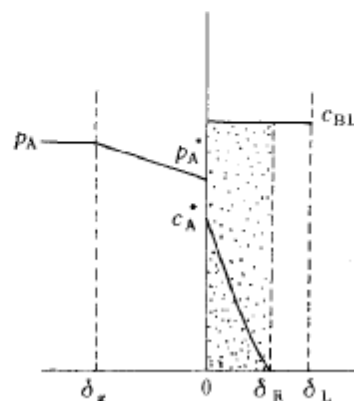


图 2 一级不可逆反应的浓度分析(膜模型)

Fig. 2 The concentration analysis for 1-order irreversible reaction (film model)

表 2 一级反应的参数值

Table 2 Parametric values of 1-order reaction

T/K	k_1/s^{-1}	Ha	E
288.2	2.888×10^3	34.51	34.51
303.2	4.674×10^3	25.21	25.21
318.2	7.216×10^3	30.84	30.84
333.2	1.153×10^4	26.43	26.43

从上述计算结果可以看出, $Ha \gg 3$, 与前面假设一致。另一方面

$$\delta_R = \left[\frac{(n+1)D_A}{2k_1(c_A^*)^{n-1}} \right]^{1/2} \quad (14)$$

$$\delta_L = Ha \delta_R \quad (15)$$

δ_R 为反应膜厚度, δ_L 为液膜厚度。对于本反应, $n=1$, 以 $T=288.2K$ 的数据代入式(14), 得到

$$\delta_R = 8.24 \times 10^{-7} m$$

代入式(15)有

$$\delta_L = 2.84 \times 10^{-5} m = 0.0284 mm$$

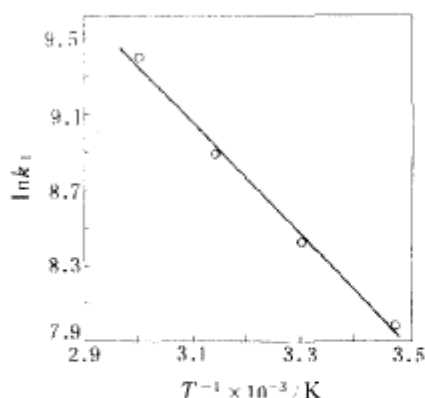


图3 本征一级反应速率常数
与温度的关系

Fig. 3 The relation between intrinsic rate
constant of 1-order reaction and temperature

因此,此反应为一级快速反应,反应在液膜内进行,液膜厚度约 0.03mm。 $\ln k_1$ 对 $1/T$ 作图(见图 3),可求出 Arrhenius 方程的活化能和指前因子。结果为 $E_a = 22.86 \text{ kJ/mol}$; $A = 1.741 \times 10^8 \text{ s}$

4.2 本征反应为二级不可逆反应($r_A = k_2 c_A c_B$)

按二级不可逆反应的膜模型有

$$R_A = p_A \left/ \left(\frac{1}{k_G a_L} + \frac{1}{E k_L a_L H_A} + \frac{1}{k_2 c_{BL} \epsilon_L H_A} \right) \right.$$

对于本文可认为液相为纯 B, c_{BL} 可由乙醇的密度数据算得。对于二级反应

$$E_\infty = 1 + \frac{D_B c_{BL}}{D_A b c_A} \quad (17)$$

本反应 $D_B/D_A \approx 1$, $b = 4/5$, 由于 $c_{BL} \gg c_A^*$, 故有 $E_\infty \gg 1$, 因此,对二级反应亦有 $E = Ha^{[5]}$ 。

由前面的计算可知,气膜阻力可忽略不计,即 $1/(k_G a_L) = 0$ 。比较式(16)和式(1),有

$$\frac{1}{K} = \frac{1}{H a k_L a_L H_A} + \frac{1}{k_2 c_{BL} \epsilon_L H_A} \quad (18)$$

式中

$$Ha = \sqrt{D_A k_2 c_{BL} / k_L^2}$$

解上述方程,可求出各温度下的 k_2 , Ha 和 E , 结果见表 3。

表 3 二级反应的参数值

Table 3 Parametric values of 2-order reaction

T/K	$k_2/\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	Ha	E	$k_2 c_{BL}/\text{s}^{-1}$
288.2	0.1662	34.45	34.45	2.890×10^3
303.2	0.2743	25.30	25.30	4.679×10^3
318.2	0.4492	30.88	30.88	7.235×10^3
333.2	0.6983	26.38	26.38	1.152×10^4

4.3 讨论

1. 由 E 的定义 $R_A = k_1 c_A^* E a_L$, 由于可近似地认为 $E = Ha$, 故有

$$R_A = k_1 c_A^* H a a_L \quad (19)$$

将二级反应 Ha 的表达式代入式(19), 整理可得

$$R_A = H a a_L \sqrt{D_A k_2 c_{BL} p_A} \quad (20)$$

比较式(20)和式(12)可得出

$$k_2 c_{BL} = k_1 \quad (21)$$

也就是说,对于二级反应,当 $Ha > 3$ 且有 $E_\infty \gg 1$ 时,为拟一级反应,液相 B 的浓度与速率常数的乘积即为一级反应的速率常数,本文的计算结果亦有 $k_2 c_{BL} = k_1$ (见表 3)。

2. 本实验采用的是填料湍流鼓泡塔,既有较高的传质系数和比相界面,又能保证一定的

液含率。从计算结果看,反应为一级快速反应, $Ha \gg 3$,反应区在液膜内,过程的阻力主要是 k_L 影响反应速率。从传质角度考虑,此气液反应选择液滴型或液膜型反应器较适宜。但是从工艺角度,此反应体系含有 O_2 和 NO ,反应过程可能会有氮氧化物生成,影响后续的 CO 偶联反应。为防止副产物的生成,需保证乙醇过量,而液滴型或液膜型反应器不能满足工艺要求,故采用填料湍流鼓泡塔是适宜的。

5 结 论

1. 对 CO 气相法偶联制草酸二乙酯过程中的亚硝酸乙酯再生反应,研究提出置信度水平为99%的宏观动力学幂数型一级速率方程

$$R_A = K p_{NO}$$

2. 再生反应表观速率常数与温度的关系,符合Arrhenius规律

$$K = 0.389 \exp(-2340.6/T)$$

3. 由气液反应特征参数计算结果表明, $Ha \gg 3$,反应为一级快速反应,反应区域在液膜内,反应过程主要由液膜传质控制,此一级反应的本征反应速率常数与温度的关系为

$$k_1 = 1.741 \times 10^8 \exp(-2749.6/T)$$

符 号 说 明

A ——Arrhenius 方程指前因子, $\text{mol}/(\text{m}^3 \cdot \text{Pa} \cdot \text{s})$ 或 s^{-1}	k_G, k_L ——分别为气膜和液膜传质系数, $\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{Pa} \cdot \text{s}), \text{m/s}$
a_L ——比相界面, m^2/m^3	$p_A, p_B, p_{NO}, p_{O_2}$ ——分别为组分 A、B、NO、 O_2 的分压, Pa
b ——化学反应计量系数	R ——气体常数, $8.314 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$
c_A, c_B ——分别为组分 A、B 的浓度, mol/m^3	R_A ——宏观反应速率, $\text{mol}/(\text{m}^3 \cdot \text{s})$
c_{BL} ——液相主体中组分 B 的浓度, mol/m^3	r ——气体入口处孔半径, m
c_A^* ——与 p_A 成平衡的组分 A 的浓度, mol/m^3	r_A ——“本征”反应速率, $\text{mol}/(\text{m}^3 \cdot \text{s})$
D_A, D_B ——分别为组分 A、B 的分子扩散系数, m^2/s	T ——温度, K
D_T ——反应管直径, m	u_0 ——表观气速, m/s
d_B ——气泡直径, m	α, β ——宏观动力学方程幂级数
E ——气液反应增强因子	ε ——填料空隙率
E_m ——瞬时反应的增强因子	$\varepsilon_G, \varepsilon_L$ ——分别为气含率和液含率
E_a ——Arrhenius 方程活化能, kJ/mol 或 J/mol	σ_L ——液体表面张力, N/m
H_A ——亨利系数, $\text{mol}/(\text{m}^3 \cdot \text{Pa})$	ρ_L ——液体密度, kg/m^3
Ha ——Hatt 数	ν ——空时, s
H^0 ——静液层高度, m	μ_L ——液体粘度, $\text{Pa} \cdot \text{s}$
K ——宏观反应速率常数, $\text{mol}/(\text{m}^3 \cdot \text{Pa} \cdot \text{s})$	ν_L ——液体运动粘度, m^2/s
k_1, k_2 ——分别为一级和二级本征反应速率常数, $\text{s}^{-1}, \text{m}^3/(\text{mol} \cdot \text{s})$	

参 考 文 献

- 1 Yasushi Shiomi, Tokuo Matsuzaki, Katsuro Masunaga. United States Patent. 4,874,888(1989)
- 2 Yasushi Shiomi, Tokuo Matsuzaki, Katsuro Masunaga. European Patent. 0,108,359(1983)
- 3 陈治盾. 见: 全国碳-化学第五届学术会议论文集(上集). 北京: 中国煤化工利用学会、中国煤碳转化协会, 1989. 59
- 4 李凤岭. 气相 CO 偶联催化反应性能及再生动力学研究, [学位论文]. 天津: 天津大学, 1990
- 5 Akita K, Yoshida F. Ind Eng Chem Process Des Dev, 1973, 12(1): 76~80
- 6 姜信真. 气液反应理论与应用基础. 北京: 烃加工出版社, 1990. 63
- 7 Wilke C R, Chang P. AIChE J, 1955, 1(1): 264~270
- 8 Schugerl K. Adv Biochem Eng, 1978, 8(1): 63~69
- 9 Calderbank P H. Inst Chem Eng (London), 1959, 37(1): 173~178

KINETICS OF REGENERATION REACTION FOR CO COUPLING

Chen Jinwen, Xu Genhui, Li Zhenhua and Chen Hongfang

(Department of Chemical Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072)

Abstract Reaction kinetics data were measured for the regeneration reaction of ethyl nitrite used for the catalytic coupling reaction of carbon monoxide in an atmospheric flowing gas - liquid reactor. The corresponding macroscopic kinetic model was established as the form

$$R_A = K p_{NO}$$

with activation energy of 19.46 kJ/mol and frequency factor of 0.341 mol/(m³ · Pa · s). Parameter calculations were carried out with a double - film model of gas - liquid reaction. The results show that the regeneration reaction is a first order quick reaction and the reaction rate is mainly controlled by mass transfer in the liquid film. The activation energy of the intrinsic reaction is 22.86 kJ/mol and the frequency factor is 1.741 × 10⁸ s⁻¹.

Keywords ethyl nitrite, regeneration reaction, double - film model, kinetics