

研究简报

催化反应-色谱技术在复杂反应体系中的应用

彭建荣 戴擎铤 陈秉辉
(浙江大学化工系, 杭州 310027)

关键词 反应-色谱 网络反应 拉氏变换

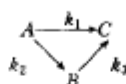
1 引言

反应色谱技术^[1]自50年代以来受到人们的高度重视。由于它具有快速、简单、灵活、实验工作量小、反馈信息量大等特点,使其在动力学研究和催化剂开发中得到了广泛的应用。陈涌英等^[2~3]根据前人及自己的研究成果,已成功地建立了一套完整的催化反应色谱技术理论。但迄今为止,该理论仅适用于单一组分的(拟)线性动力学模型的特定条件,使该技术的推广应用受到了很大的限制。

考虑到催化反应中的许多反应远非由1个一级反应速率公式所能表达,而是往往由多个反应组成网络的复杂反应体系,其反应速率亦不再是某单一组分浓度的函数。本文首先从最简单的三角反应网络出发,从理论上建立和推导出反应色谱法的数学模型,然后用该模型求取了苯炔化反应网络的动力学参数。

2 理论模型的建立

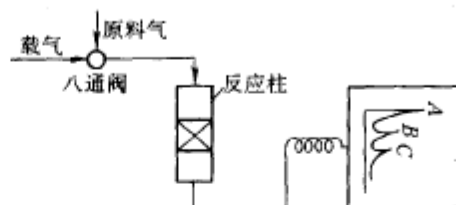
设有1个简单的三角反应网络



原料气脉冲进入反应柱与色谱柱相连的实验系统,如附图所示。

2.1 基本假设

- (1) 反应柱与色谱柱内为平推流,即 $E_t=0$;
- (2) 两柱内外扩散忽略不计;
- (3) 忽略进样时间,即完全的脉冲进样;
- (4) 吸附和脱附均为线性关系;
- (5) 反应速率形式为: $r = k_i c_i \pm k_j c_j \pm \dots$



反应色谱实验流程示意图
Schematic diagram of the experimental
unit for R-C

1994-11-29收到初稿, 1995-07-24收到修改稿。

联系人: 戴擎铤。第一作者: 彭建荣, 男, 25岁, 助教, 现在华南理工大学化工系。

2.2 模型的建立

对反应柱内

组分 A

$$\left\{ \begin{aligned} u \frac{\partial c_1}{\partial x} + \frac{\partial c_1}{\partial t} + (1-\alpha)(1-\beta)\rho_p k_{a1} \left(c_1 - \frac{c_{a1}}{K_{a1}} \right) &= 0 \end{aligned} \right. \quad (1)$$

$$\left\{ \begin{aligned} k_{a1} \left(c_1 - \frac{c_{a1}}{K_{a1}} \right) &= \frac{\partial c_{a1}}{\partial t} + (-r_1) \end{aligned} \right. \quad (2)$$

$$\left\{ \begin{aligned} (-r_1) &= (k_1 + k_2)c_{a1} \end{aligned} \right. \quad (3)$$

组分 B

$$\left\{ \begin{aligned} u \frac{\partial c_2}{\partial x} + \frac{\partial c_2}{\partial t} + (1-\alpha)(1-\beta)\rho_p k_{a2} \left(c_2 - \frac{c_{a2}}{K_{a2}} \right) &= 0 \end{aligned} \right. \quad (4)$$

$$\left\{ \begin{aligned} k_{a2} \left(c_2 - \frac{c_{a2}}{K_{a2}} \right) &= \frac{\partial c_{a2}}{\partial t} - r_2 \end{aligned} \right. \quad (5)$$

$$\left\{ \begin{aligned} r_2 &= k_2 c_{a1} - k_3 c_{a2} \end{aligned} \right. \quad (6)$$

组分 C

$$\left\{ \begin{aligned} u \frac{\partial c_3}{\partial x} + \frac{\partial c_3}{\partial t} + (1-\alpha)(1-\beta)\rho_p k_{a3} \left(c_3 - \frac{c_{a3}}{K_{a3}} \right) &= 0 \end{aligned} \right. \quad (7)$$

$$\left\{ \begin{aligned} k_{a3} \left(c_3 - \frac{c_{a3}}{K_{a3}} \right) &= \frac{\partial c_{a3}}{\partial t} - r_3 \end{aligned} \right. \quad (8)$$

$$\left\{ \begin{aligned} r_3 &= k_1 c_{a1} + k_3 c_{a2} \end{aligned} \right. \quad (9)$$

初始条件 $t < 0, c_1 = c_2 = c_3 = 0, c_{a1} = c_{a2} = c_{a3} = 0$

$t = 0, c_1 > 0, c_2 = c_3 = 0, c_{a1} = c_{a2} = c_{a3} = 0$

边界条件 $x = 0, c_1 = c_2 = c_3 = 0, c_{a1} = c_{a2} = c_{a3} = 0$

对色谱柱则只有 2 个方程, 而且各物质的方程形式相同, 为

$$\left\{ \begin{aligned} u \frac{\partial c}{\partial x} + \frac{\partial c}{\partial t} + (1-\alpha')(1-\beta')\rho'_p k_s \left(c - \frac{c_s}{K_s} \right) &= 0 \end{aligned} \right. \quad (10)$$

$$\left\{ \begin{aligned} k_s \left(c - \frac{c_s}{K_s} \right) &= \frac{\partial c_s}{\partial t} \end{aligned} \right. \quad (11)$$

首先对式(10)、式(11)进行拉氏变换, 化成常微分方程组得

$$\left\{ \begin{aligned} u \frac{d\bar{c}}{dx} + p\bar{c} - c \Big|_{x=0} + (1-\alpha')(1-\beta')\rho'_p k_s \left(\bar{c} - \frac{\bar{c}_s}{K_s} \right) &= 0 \end{aligned} \right. \quad (12)$$

$$\left\{ \begin{aligned} k_s \left(\bar{c} - \frac{\bar{c}_s}{K_s} \right) &= p\bar{c}_s - c_s \Big|_{t=0} \end{aligned} \right. \quad (13)$$

$c|_{t=0}$ 及 $c_s|_{t=0}$ 在脉冲进样假定下为 0.

上述方程组解为 $\bar{c} = \bar{c}_0 \exp(-Bx)$, 在色谱柱出口处有 $\bar{c} = \bar{c}_0 \exp(-BL)$, 其中 $B = B(p)$.

则
$$\frac{d\bar{c}}{dp} = \frac{d\bar{c}_0}{dp} \exp(-BL) + \bar{c}_0 \exp(-BL)(-B'L) \quad (14)$$

$$\begin{aligned} \frac{d^2 \bar{c}}{dp^2} &= \frac{d^2 \bar{c}_0}{dp^2} \exp(-BL) + 2 \frac{d\bar{c}_0}{dp} \exp(-BL)(-B'L) + \bar{c}_0 \exp(-BL)(-B'L)^2 \\ &\quad + c_0 \exp(-BL)(-B''L) \end{aligned} \quad (15)$$

$$\mu_1 = - \left. \frac{d\bar{c}}{dp} \right|_{p=0} / \bar{c}_{p=0} = - \left(\frac{d\bar{c}_0}{dp} / \bar{c}_0 + (-B'L) \right)_{p=0} \quad (16)$$

$$\mu_2 = \left(\frac{d^2\bar{c}}{dp^2} \right)_{p=0} - \mu_1^2 = \left(\frac{d^2\bar{c}_0}{dp^2} - \left(\frac{d\bar{c}_0}{dp} \right)^2 + (-B''L) \right)_{p=0} \quad (17)$$

可见, 对任一组分, 一阶矩、二阶矩与色谱柱长均成线性关系, 作者用矩值对色谱柱长作直线, 取截距可得反应柱出口的矩值。

然后对反应柱几个方程组成的方程组进行拉氏变换, 先对 t 进行变换, 用 p 表示, 后对 x 变换用 s 表示, 可以得到一个含两参数的线性方程组。令 $\rho = (1 - \alpha)(1 - \beta)\rho_p$ 则有

$$\begin{cases} u\bar{c}_1s - u\bar{c}_0 + p\bar{c}_1 + \rho k_{a1}(\bar{c}_1 - \bar{c}_{a1}/K_{a1}) = 0 \end{cases} \quad (18)$$

$$\begin{cases} k_{a1}(\bar{c}_1 - \bar{c}_{a1}/K_{a1}) = p\bar{c}_{a1} + (-\bar{r}_1) \end{cases} \quad (19)$$

$$\begin{cases} (-\bar{r}_1) = (k_1 + k_2)\bar{c}_{a1} \end{cases} \quad (20)$$

$$\begin{cases} u\bar{c}_2s - p\bar{c}_2 + \rho k_{a2}(\bar{c}_2 - \bar{c}_{a2}/K_{a2}) = 0 \end{cases} \quad (21)$$

$$\begin{cases} k_{a2}(\bar{c}_2 - \bar{c}_{a2}/K_{a2}) = p\bar{c}_{a2} - \bar{r}_2 \end{cases} \quad (22)$$

$$\begin{cases} \bar{r}_2 = k_2\bar{c}_{a1} - k_3\bar{c}_{a2} \end{cases} \quad (23)$$

$$\begin{cases} u\bar{c}_3s - \rho\bar{c}_3 + \rho k_{a3}(\bar{c}_3 - \bar{c}_{a3}/K_{a3}) = 0 \end{cases} \quad (24)$$

$$\begin{cases} k_{a3}(\bar{c}_3 - \bar{c}_{a3}/K_{a3}) = p\bar{c}_{a3} - \bar{r}_3 \end{cases} \quad (25)$$

$$\begin{cases} \bar{r}_3 = k_1\bar{c}_{a1} + k_3\bar{c}_{a2} \end{cases} \quad (26)$$

解此方程组, 令

$$f_i(p) = \frac{k_{ai}/K_{ai}}{p + \sum k_j + k_{ai}/K_{ai}}$$

式中, $\sum k_j$ 表示 i 组分已反应的速率常数之和。

$$g_i(s, p) = \frac{1}{\{us + p + \rho k_{ai}[1 - f_i(p)]\}}$$

由上面的方程组得出 $\bar{c}_1, \bar{c}_2, \bar{c}_3$ 的表达式如下

$$\bar{c}_1 = u\bar{c}_0 g_1 \quad (27)$$

$$\bar{c}_2 = \rho u \bar{c}_0 k_2 K_{a1} f_1 f_2 g_1 g_2 \quad (28)$$

$$\bar{c}_3 = \dots \quad (29)$$

由 g 的表达式可知, 单个 g 或几个 g 的积的拉氏逆变换很易求得, g 的逆变换用 F_g 表示, 即 $g_1 \rightarrow F_{g_1}, g_1 g_2 \rightarrow F_{g_1 g_2}, g_1 g_2 g_3 \rightarrow F_{g_1 g_2 g_3}$ 等等。则有

$$F_{g_1} = \frac{1}{u} \exp(-AL)$$

式中 $A = \{p + k_{a1}\rho[1 - f_1(p)]\}/\mu$

$\bar{c}$ 对 s 的逆变换用 $\bar{c}$ 表示, 由矩的定义

$$\mu_0 = \frac{\bar{c}|_{p=0}}{\bar{c}_0}, \mu_1 = - \left. \frac{\bar{c}'}{\bar{c}} \right|_{p=0}, \mu_2 = \frac{\bar{c}''}{\bar{c}} \bigg|_{p=0} - \left(\frac{\bar{c}'}{\bar{c}} \bigg|_{p=0} \right)^2$$

对 A 组分, 将式(28)逆变换后代入以上各式, 有

$$\mu_{10} = \exp(-AL)|_{p=0}, \mu_{11} = A'L|_{p=0}, \mu_{12} = -A''L|_{p=0}$$

方程 $A = \{p + k_{a1}\rho[1 - f_1(p)]\}/\mu$ 对 p 求各阶导数后代入, 令

$$R = -\ln\mu_{10}u/L, S = \mu_{11}u/L - 1, T = \mu_{12}u/L$$

可以得到

$$k_1 + k_2 = 2RS/(2S^2 + RT) \quad (30)$$

$$k_{a1} = (2S^2 + RT)/T\rho \quad (31)$$

$$K_{a1} = k_{a1}RT/[2S^2(k_1 + k_2)] \quad (32)$$

实际上反应物各动力学参数的解析表达式, 对中间产物无解析解, 必须采用数值方法. 由 $\bar{c}_1, \bar{c}_2, \bar{c}_3$ 的表达式可以看出, 拉氏逆变换后均可提出 1 个 f , 即有

$$\bar{c}_2 = f_2(p)M_2(p), \bar{c}_3 = f_3(p)M_3(p)$$

$$k_2 = \frac{\mu_{20}}{\rho K_{a1} f_1 f_2 F_{s_1 s_2}} \Big|_{p=0} \quad (33)$$

$$\mu_{21} = -\frac{c'_{2,p=0}}{c_{2,p=0}} = -\frac{M'_2(0)}{M_2(0)} - \frac{f'_2(0)}{f_2(0)}$$

将 f_2 及其导数代入, 得

$$k_{a2} = \left(\frac{1}{\mu_{21} + M'_2/M_2} - k_3 \right) \cdot K_{a2} \quad (34)$$

或

$$K_{a2} = k_{a2} / \left(\frac{1}{\mu_{21} + M'_2/M_2} - k_3 \right) \quad (34')$$

$$\mu_{22} = \frac{\bar{c}''_2}{\bar{c}_2} \Big|_{p=0} - \left(\frac{c'_2}{c_2} \right)^2_p = \frac{M''_2(0)}{M_2(0)} - \left(\frac{M'_2(0)}{M_2(0)} \right)^2 + \frac{f''_2(0)}{f_2(0)} - \left(\frac{f'_2(0)}{f_2(0)} \right)^2$$

得

$$K_{a2} = k_{a2} \left/ \left[\frac{1}{\sqrt{\mu_{22} + \left(\frac{M'_2}{M_2} \right)^2} - \frac{M''_2}{M_2}} - k_3 \right] \right. \quad (35)$$

或

$$k_{a2} = K_{a2} \left[\frac{1}{\sqrt{\mu_{22} + \left(\frac{M'_2}{M_2} \right)^2} - \frac{M''_2}{M_2}} - k_3 \right] \quad (35')$$

同样对组分 C 也可以得到一组表达式

$$k_3 = \frac{\mu_{30} - \mu\rho k_1 K_{a1} f_1 f_3 F_{s_1 s_3}}{u\rho^2 k_2 K_{a1} K_{a2} f_1 f_2 f_3 F_{s_1 s_2 s_3} + u\rho k_2 K_{a1} K_{a2} / k_{a2} f_1 f_2 f_3 F_{s_1 s_2}} \quad (36)$$

$$K_{a3} = k_{a3} \left(\mu_{31} + \frac{M'_3(0)}{M_3(0)} \right) \quad (37)$$

或

$$k_{a3} = K_{a3} \left/ \left(\mu_{31} + \frac{M'_3(0)}{M_3(0)} \right) \right. \quad (37')$$

$$k_{a3} = K_{a3} \left/ \left[\sqrt{\mu_{32} + \left(\frac{M'_3}{M_3} \right)^2} - \frac{M''_3}{M_3} \right] \right. \quad (38)$$

或

$$K_{a3} = k_{a3} \sqrt{\mu_{32} + \left(\frac{M'_3}{M_3} \right)^2} - \frac{M''_3}{M_3} \quad (38')$$

式(30)~式(38)中除了 2 个是解析解外, 其他各式必须采用迭代方法求数值解.

由 $\bar{c}$ 的表达式可知, 以上各式中的 $M_2 = M_2(p)$, $M_3 = M_3(p)$ 是可以给出解析表达式的, 但用解析法求取 M_2 、 M_3 在零点的各阶导数不仅极为麻烦, 而且也无实际意义, 因此作者采用

数值导数。这既可以采用导数的定义求取,也可以用多项式逼近后求取,还可以用多项式插值后求取。实践证明,用拉格朗日插值法求 $p=0$ 处的导数,其相对误差很小,完全可以忽略。

用适当的初值代入式(30)~式(38)中,反复迭代,减少每次迭代的影响,很快可以收敛,如不收敛则可用带“ ∞ ”号的另一组迭代。

3 实例分析

根据以上数学模型,本文采用 AF-5 分子筛催化剂在苯烃化反应网络进行实验,求取其动力学参数。实验中,反应产物除乙苯外,仅检测到二乙苯,所以其反应网络可以表示如下:



在 370℃, 苯/烯比(摩尔比)为 3 的条件下,按附图所示流程进行实验,求得各组分的各阶矩值列于表 1。

表 1 370℃时各组分的各阶矩值

Table 1 Moments value of components at 370℃

L/m	乙 烯			乙 苯			二 乙 苯		
	μ_0	$\mu_1 \times 10^3$	$\mu_2 \times 10^3$	μ_0	$\mu_1 \times 10^3$	$\mu_2 \times 10^4$	μ_0	$\mu_1 \times 10^3$	$\mu_2 \times 10^4$
0.5	0.215	1.70	1.48	0.683	0.59	1.00	0.127	1.38	1.11
1.0	0.223	2.21	1.82	0.655	1.00	1.38	0.124	2.10	1.85
1.5	0.217	2.62	2.10	0.676	1.17	1.64	0.126	2.56	2.34
2.0	0.233	3.12	2.56	0.658	1.51	1.70	0.123	3.40	2.79
2.5	0.209	3.51	2.85	0.670	1.99	2.10	0.119	3.86	3.27

对零阶矩,反应柱出口的矩值即为色谱柱出口的矩值,故取平均值。而对一、二阶矩,反应柱出口的矩值为色谱柱出口的矩值对色谱柱长所作直线的截距,最终求得反应柱出口各组分的矩值如表 2。把以上矩值代入计算机程序,获得各动力学参数值,如表 3。

表 2 反应柱出口各组分的矩值

Table 2 Moments value of components

at reactor's exit

矩值	乙 烯	乙 苯	二 乙 苯
μ_0	0.219	0.668	0.124
μ_1	132	210	810
μ_2	1280	9200	7600

表 3 各动力学参数值

Table 3 Kinetic parameters

of components

k_1	k_2	k_3
1.58×10^{-3}	9.35×10^{-3}	1.93×10^{-4}
k_{a1}	k_{a2}	k_{a3}
1.91×10^{-2}	1.09×10^{-2}	1.03×10^{-3}
K_{a1}	K_{a2}	K_{a3}
9.81×10^{-2}	9.52×10^{-6}	6.93×10^{-3}

由上述的结果可知:

1. 乙烯吸附速率常数 $k_{a1} \gg k_1$, 表明为表面反应控制机理, 这和前人的结果是一致的^[4];
2. $k_2/k_1 \approx 5.92$, 说明该催化剂有较好的选择性; 从 $k_1 \gg k_3$ 可知, 二乙苯的生成主要由苯与乙烯反应生成。

综上实验结果分析,说明用反应-色谱技术测定的动力学参数为苯烃化反应机理和催化剂的特性提供了实验依据。

4 结论

1. 利用催化反应-色谱技术,建立了复杂反应体系中多元(拟)线性动力学参数测定的理论模型,并给出了求解方法和过程。
2. 用本模型测定的苯烃化动力学参数具有较明确的物理意义。

符 号 说 明

c ——反应物在色谱柱中的浓度, mol/m^3	t ——时间, s
c_1, c_2, c_3 ——各反应物在反应柱中的浓度, mol/m^3	u ——气体流速, m/s
c_{a1}, c_{a2}, c_{a3} ——催化剂表面反应物浓度, mol/m^3	x ——轴向坐标, m
K_a ——色谱柱中各物质的吸附平衡常数	α, α' ——分别为反应柱、色谱柱床层空隙率
K_{a1}, K_{a2}, K_{a3} ——反应柱中各物质的吸附平衡常数	β, β' ——分别为催化剂粒子、色谱担体粒子孔隙率
k_a ——色谱柱中各物质的吸附速率常数, s^{-1}	ρ_p, ρ_s ——分别为催化剂、色谱担体的表观密度, kg/m^3
k_{a1}, k_{a2}, k_{a3} ——反应柱中各物质的吸附速率常数, s^{-1}	μ_j —— i 组分的 j 阶矩值
L ——色谱柱长, m	上角标
r, r_1, r_2, r_3 ——反应速率, $\text{mol}/(\text{m}^3 \cdot \text{s})$	———变量对 t 拉氏变换获得的新变量
p, s ——拉普拉斯算子	=——变量对 t, x 拉氏变换后获得的新变量

参 考 文 献

- 1 Hall W K, Emrnett P H. J Amer Chem Soc, 1957, 79: 2091~2093
- 2 陈涌英, 彭少逸, 钟炳. 化学工程, 1979(1): 102~110
- 3 陈涌英, 彭少逸, 钟炳. 化学工程, 1980(1): 113~120
- 4 Becker K A. J Catal, 1973, 28: 403

APPLICATION OF CATALYSE REACTION - CHROMATOGRAPHY TECHNIQUE IN COMPLICATED REACTION SYSTEM

Peng Jianrong, Dai Qinglian and Chen Binghui

(Department of Chemical Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027)

Abstract Applying reaction chromatography technique, we set up a novel mathematical model of multi-variate (pseud) linear kinetic parameters in sophisticated net reactions. After two times of Laplace transformation, both the analytical solution and numerical solution were obtained. The solutions were verified by the hydrocarbylation of benzene net reaction.

Keywords reaction - chromatography, net reaction, Laplace transformation