

文章编号: 1001-7631(2005)04-0360-05

研究简报

流动反应器催化反应转化率 与温度及空速的关系式

郑泉兴¹ 刘纪端² 王 琪¹ 杨意泉¹ 方维平¹ 张鸿斌¹

(1. 厦门大学化学系, 固体表面物理化学国家重点实验室, 福建 厦门 361005;
2. 中国石化抚顺石油化工研究院, 辽宁 抚顺 113001)

摘要: 通过实验考察了四个不同催化反应的温度 T 及空速 H_v 对流动反应器催化转化率 x 的影响: (1) 柴油所含芳烃的加氢饱和; (2) 甲醇分解制氢; (3) 渣油加氢脱硫; (4) 一氧化碳水煤气变换反应, 研究了流动反应器中催化反应转化率 x 与反应温度 T 及空速 H_v 的关系。对所得实验数据进行了拟合, 提出一个新的反应转化率 x 表达式, 其中 α 为反映空速 H_v 对转化率 x 影响的参数, $k_i (i=1, 2, 3)$ 为与温度有关的系数。以此关系式对实验数据的拟合结果令人满意, 平均相对误差小于 2.0%。

关键词: 催化反应; 转化率; 温度; 空速; 反应动力学

中图分类号: TQ015.9 TQ032.41 **文献标识码:** A

在连续流动的工业反应器中进行某一催化反应时, 为使产品质量合格和产量稳定必须严格控制反应转化率, 而在实际操作中, 转化率的控制主要通过调整反应温度和进料流量(空速)而实现。通过小型试验, 寻求反应转化率 x 与反应温度 T 及空速 H_v 的关系式 $x=f(T, H_v)$, 对于工业反应器的操作具有现实的指导意义。此外, $x=f(T, H_v)$ 的确定对于工业反应器的设计也是有价值的。

至今为止, $x=f(T, H_v)$ 的表达式是在等温等容平推流反应器条件下由反应速率推导而来, 当反应为 n 级不可逆反应时, 转化率的表达式为^[1]:

$$x=1-\left[1+(n-1)C_{A0}^{n-1}k\tau\right]^{-\frac{1}{n-1}} \quad (1)$$

$$\text{当 } n=1 \text{ 时, } x=1-\exp(-k\tau) \quad (2)$$

用式(1), (2)拟合实验数据时, 对有些反应会产生较大的误差(如甲醇分解制氢的例子)。如果反应速率的表达式复杂一些, 则所推导出来的 x 表达式将很繁杂, 其中的动力学参数难以确定。

此工作的目的是提出一个半经验的 x 表达式, 通过动力学参数或待定系数的确定, 能够较为精确地拟合流动反应器中的一些催化反应的实验数据, 反映出反应温度和进料流量(空速)对反应转化率的影响, 并且这些动力学参数或待定系数容易确定。

1 新方程式的提出

在式(2)中, 将 $k\tau$ 变换为 $k_1\tau^\alpha+k_2\tau^{2\alpha}+k_3\tau^{3\alpha}$, 则

收稿日期: 2004-05-13; 修订日期: 2004-07-26

作者简介: 郑泉兴(1979-), 男, 硕士生; 方维平(1958-), 男, 研究员, 通讯联系人。E-mail: wpfang@xmu.edu.cn;

基金项目: 福建省百千万人才工程(闽人办[2003]40号)

$$x = 1 - \exp[-(k_1\tau^\alpha + k_2\tau^{2\alpha} + k_3\tau^{3\alpha})] \quad (3)$$

其中 α 为反映 τ 对 x 影响作用的参数, $k_i (i=1, 2, 3)$ 为与反应温度有关的系数, 可正可负。当 $\alpha=1$ 且 $k_2=k_3=0$ 时, 式(3)将还原为式(2)。

由于停留时间 τ 与空速 H_v 互为倒数, 式(3)可以改写为:

$$x = 1 - \exp[-(k'_1 H_v^\alpha + k'_2 H_v^{2\alpha} + k'_3 H_v^{3\alpha})] \quad (4)$$

若将系数 k'_i 表达为:

$$k'_i = \pm \exp(b_{i0} + b_{i1} T^{2i} + b_{i2} T^{2i}) \quad (5)$$

则式(4)可表示为:

$$x = 1 - \exp(\pm k'_1 H_v^\alpha \mp k'_2 H_v^{2\alpha} \pm k'_3 H_v^{3\alpha}) \quad (6)$$

k'_i 的正负号在拟合实验数据时自动生成。为了数学运算和表达方便, 将 T 和 H_v 改为相对变量, 即令:

$$\theta = T / T_{\max} \quad (7)$$

$$\eta = H_v / H_{v\max} \quad (8)$$

由式(7)和式(8)定义可知, θ 和 η 取值区间为 $(0, 1)$ 。因此, 式(6)和式(5)分别变为:

$$x = 1 - \exp(\pm k''_1 \eta^\alpha \mp k''_2 \eta^{2\alpha} \pm k''_3 \eta^{3\alpha}) \quad (9)$$

$$k''_i = \exp(b'_{i0} + b'_{i1} \theta^{2i} + b'_{i2} \theta^{2i}) \quad (10)$$

以下举例说明式(9)和式(10)的应用。

2 应用举例

例 1 反应转化率 x 只随反应温度 T 而变——柴油所含芳烃加氢反应

反应原料为胜利油田原油的催化裂解柴油, 主要性质: 密度(20 °C) $8.962 \times 10^5 \text{ g/m}^3$, 初馏点 145 °C, 终馏点 367 °C, 硫含量 3 828 $\mu\text{g/g}$, 含氮 1 480 $\mu\text{g/g}$, 总芳烃质量含量 57.3%, 十六烷值 34。催化剂为抚顺石油化工研究院研制, 实验时催化剂装填量为 100 mL, 反应条件为: 氢分压 8.0 MPa, 空速 0.60 h^{-1} , 氢油体积比 500, 最高温度 T_{\max} 为 643.15 K, 实验结果见表 1, 其中 ARD 为平均相对偏差, 定义为计算值与实验值之差除以实验值, 并取绝对值。

表 1 胜利催化柴油芳烃加氢转化率 x 与反应温度 T 的关系

Table 1 Relation of Conversion of Aromatic Hydrogenation vs Temperature in Shengli Catalytic Diesel Oil Unit

θ	0.953 35	0.961 13	0.968 90	0.976 68	0.984 45	0.992 23	1.000 0	ARD, %
$x_{\text{exp}}^{(1)}$	0.382	0.468	0.521	0.566	0.577	0.543	0.480	0
$x_{\text{cal1}}^{(1)}$	0.447	0.466	0.185	0.504	0.523	0.542	0.561	8.82
$x_{\text{cal2}}^{(1)}$	0.382	0.468	0.532	0.567	0.572	0.544	0.485	0.659

由于 H_v 固定, 即 η 为常数, 故式(9)和(10)可表示为:

$$x^{(1)} = 1 - \exp[-\exp(b'_0 + b'_1\theta^\beta + b'_2\theta^{2\beta})] \quad (11)$$

当 $b'_2 = 0$ 和 $b'_2 \neq 0$ 时, 其拟合结果分别为:

$$x_{\text{cal1}}^{(1)} = 1 - \exp[-\exp(6.5349 - 6.7294\theta^{-1})] \quad (12)$$

$$x_{\text{cal2}}^{(1)} = 1 - \exp[-\exp(-313.60 + 644.65\theta^{1.5} - 331.46\theta^3)] \quad (13)$$

由表1实验结果可见, 柴油芳烃加氢转化率随着反应温度的提升先增大而后减少(即反应由动力学控制转化为热力学控制), 其表观反应速率常数不能用阿氏方程即式(12)表示, 而用式(13)表达更佳。

此外, 由式(12)和式(13)可以发现, 以相对温度 θ 代替绝对温度 T 进行拟合时, 所得各个系数大小为同一数量级。

例2 反应转化率 x 只随空速 H_v 变化——甲醇分解制氢

催化剂为厦门大学研制的含 12.5% 碳纳米管的 Cu-Cr 催化剂, 其他反应条件为温度 453.15 K, 压力 0.10 MPa, 最大空速为 7.8 mL/(h·mg-cat), 具体实验条件可见文献[2]。实验结果和拟合结果列于表2。

表2 甲醇分解制氢反应转化率 x 随空速 H_v 的变化

Table 2 Conversion of Hydrogen Production by Decomposition of Methanol vs Hourly Space Velocity

η	0.153 85	0.307 69	0.461 54	0.692 31	0.923 08	1.000 0	ARD, %
$x_{\text{exp}}^{(2)}$	0.492	0.484	0.478	0.440	0.402	0.388	—
$x_{\text{cal1}}^{(2)}$	0.525	0.477	0.450	0.424	0.406	0.401	3.66
$x_{\text{cal2}}^{(2)}$	0.490	0.495	0.469	0.432	0.403	0.395	1.40
$x_{\text{cal3}}^{(2)}$	0.492	0.485	0.477	0.439	0.402	0.390	0.200
$x_{\text{cal4}}^{(2)}$	0.544	0.442	0.379	0.316	0.272	0.260	22.23

由于 T 不变, 即 θ 为常数, 只用式(9)既可。当(I) $k''_2 = k''_3 = 0$, (II) $k''_1 \neq 0, k''_2 \neq 0$ 和(III) $k''_1 \neq 0, k''_2 \neq 0$ 和 $k''_3 \neq 0$ 时, 拟合结果分别为:

$$x_{\text{cal1}}^{(2)} = 1 - \exp(-0.51238\eta^{-0.20}) \quad (14)$$

$$x_{\text{cal2}}^{(2)} = 1 - \exp(-0.65600\eta^{-0.5} + 0.15372\eta^{-1.0}) \quad (15)$$

$$x_{\text{cal3}}^{(2)} = 1 - \exp(-0.71457\eta^{-0.8} + 0.24751\eta^{-1.6} - 0.02719\eta^{-2.4}) \quad (16)$$

而式(1)的拟合结果为:

$$x_{\text{cal4}}^{(2)} = 1 - (1 + 11.451H_v^{-1})^{-\frac{1}{3}} \quad (17)$$

拟合结果表明, 随着 H_v 项数增加, 拟合偏差减小, 考虑到实验数据本身也存在误差, 故取式(15)作为拟合结果, 已经足够了。而式(1)的拟合误差很大。

例3 反应转化率 x 随反应温度 T 和空速 H_v 的变化——渣油加氢脱硫反应

所用原料油, 实验装置和试验条件见文献[3], 实验结果列于表3的 x_{exp} 对应数据。本实验只在确定一个空速的条件下考察反应温度 T 对反应转化率 x 的影响, 还在确定一个温度的条件下考察空速

H_v 对反应转化率 x 的影响,所以在式(9)中,指数项只能取 1 项如取 $\pm k''_1 \eta^a$,拟合得到式(18),拟合结果也列于表 3 的 x_{cal} 对应数据,拟合的 ARD 为 0.227%,结果良好。

$$x_{cal}^{(3)} = 1 - \exp[-\exp(13.673 - 12.516\theta^{-1})\eta^{-0.50553}] \quad (18)$$

表 3 中东渣油加氢脱硫转化率随反应温度 T 和空速 H_v 的变化

Table 3 Conversion of Hydrodesulfurization of Residual Oil from Middle East vs T and H_v

η		θ				
		0.933 64	0.963 13	0.973 46	0.977 88	1.000 0
0.400 0	x_{exp}				0.972	
	x_{cal}				0.973	
0.600 0	x_{exp}				0.951	
	x_{cal}				0.947	
0.800 0	x_{exp}	0.767	0.894	0.922	0.929	0.972
	x_{cal}	0.768	0.890	0.920	0.932	0.972
1.000 0	x_{exp}				0.894	
	x_{cal}				0.896	

Reaction conditions: $T_{max} = 678.15 \text{ K}$, $H_{v,max} = 0.25 \text{ h}^{-1}$

例 4 x 随 T 和 H_v 的变化——CO 水煤气变换反应

实验原料,实验装置和实验条件等实验情况见文献[4],实验结果列于表 4 的 x_{exp} 对应数据。在本例实验中,反应温度和空速的变化范围较大,故式(9)中三项都应保留,即在每一 θ 下,考虑 η 的变动对 x 的影响。拟合得到式(19)~式(22),拟合结果列于表 4 的 x_{cal} 对应数据,总的 ARD 为 0.781%。

表 4 CO 变换反应转化率随 θ 和 η 的变化

Table 4 Conversion of Water Gas Shift of CO vs θ and η

θ		η					ARD, %
		0.200 0	0.300 0	0.400 0	0.500 0	1.000 0	
0.825 52	x_{exp}	0.933	0.988	0.975	0.938	0.525	0.641
	x_{cal}	0.922	0.989	0.972	0.940	0.539	
0.912 76	x_{exp}	0.983	0.959	0.953	0.896	0.567	0.492
	x_{cal}	0.982	0.971	0.943	0.900	0.564	
1.000 0	x_{exp}	0.958	0.941	0.891	0.817	0.514	1.21
	x_{cal}	0.959	0.937	0.892	0.834	0.497	

Reaction conditions: $T_{max} = 573.15 \text{ K}$, $H_{v,max} = 10 \text{ mL} \cdot \text{h}^{-1} \cdot (\text{mg-cat})^{-1}$

$$x^{(4)} = 1 - \exp(k''_1 \eta^{-0.5} - k''_2 \eta^{-1} + k''_3 \eta^{-1.5}) \quad (19)$$

其中,

$$k''_1 = \exp(0.73558 + 1.4831\theta^{-2.5}) \quad (20)$$

$$k''_2 = \exp(-0.99628 + 2.3267\theta^{-1.5}) \quad (21)$$

$$k''_3 = \exp(-2.9563 + 2.9404\theta^{-1.25}) \quad (22)$$

3 结 论

应用新方程式即反应转化率 x 表达式: $x = 1 - \exp[-(k'_1 H_v^\alpha + k'_2 H_v^{2\alpha} + k'_3 H_v^{3\alpha})]$, 其中 α 为反映

空速 H_v 对反应转化率 x 影响的参数, $k'_i (i=1, 2, 3)$ 为与温度有关的系数, 对一些催化反应的 $x-T-H_v$ 数据进行了拟合, 而且拟合偏差较小。通过实验工作, 该反应转化率 x 表达式有望扩展应用到其它一些催化反应中, 对于工业反应器的操作具有现实的指导意义。

符号说明

n —— 反应级数	θ —— 相对温度
x —— 转化率	η —— 相对空速
k —— 反应速率常数	α, β —— 幂函数参数
C_{A0} —— A 组分初始浓度	b_i —— k'_i 表达式中的系数
T —— 反应温度, K	T_{\max} —— 实验最高温度, K
H_v —— 空速, h^{-1} 或 $\text{mL} \cdot \text{h}^{-1} \cdot (\text{mg-cat})^{-1}$	x_{exp} —— 实验转化率
τ —— 停留时间, s	$x_{\text{calc}}^{(i)}$ —— 第 i 例中计算转化率
k_i —— 用停留时间 τ 表示时的与反应温度有关的系数, $i=1, 2, 3$	b'_i —— k''_i 表达式中的系数
k'_i —— 用空速 H_v 表示时的与反应温度有关的系数, $i=1, 2, 3$	$H_{v, \max}$ —— 实验最高空速
k''_i —— 用 θ 和 η 相对量表示反应温度和空速时的与反应温度有关的系数, $i=1, 2, 3$	

参考文献:

- 1 朱炳辰. 化学反应工程. 北京: 化学工业出版社, 2001. 91
- 2 陈书贵. 碳纳米管促进甲醇分解制氢 Cu-Cr 催化剂研究: [硕士学位论文]. 厦门: 厦门大学物理化学研究所, 固体表面物理化学国家重点实验室, 2003
- 3 卞凤鸣, 刘纪端, 翁惠新. 渣油性质对 S-RHT 催化剂的影响. 石油化工, 2002, 31(11): 875~878
Bian F M, Liu J D, Weng H X. Effect of Residual Oil Properties on S-RHT Catalysts. Petrochemical Technology, 2002, 31(11): 875~878
- 4 郑泉兴, 陈颖, 王琪等. Co-Mo/MgO-Al₂O₃ 水煤气变换催化剂的 XPS 表征. 化学通报, 2003, 66(10): W085
Zheng Q X, Chen Y, Wang Q, et al. The XPS Characterization of Co-Mo/MgO-Al₂O₃ Water Gas Shift Catalyst. HuaXueTong-Bao(Chemistry), 2003, 66(10): W085

Relationship of Conversion of Catalytic Reaction to both Temperature and Space Velocity in Continuous-Flow Reactor

Zheng Quanxing¹ Liu Jiduan² Wang Qi¹ Yang Yiquan¹ Fang Weiping¹ Zhang Hongbin¹

(1. Chemistry Department, State Key Laboratory for Physical Chemistry of Solid Surface, Xiamen University, Xiamen 361005, China;

2. Fushun Research Institute of Petroleum and Petrochemicals, SINOPEC Fushun 113001, China)

Abstract: Relationship of conversion x to both reaction temperature T and hourly space velocity H_v for catalytic reactions in continuous-flow reactor was investigated. Effects of reaction temperature T and hourly space velocity H_v on conversion x were studied by experiments for four different catalytic reactions as follows: (1) hydrogenation of aromatic hydrocarbon in diesel oil; (2) production of hydrogen by decomposition of methanol; (3) hydrodesulfurization of residual oil and (4) the water gas shift (WGS) of CO. Several mathematic formulas were used to correlate the experimental data of the above reactions. Finally a new expression of x was put forward, where α was the parameter expressing the effect of H_v to x and $k'_i (i=1, 2, 3)$ was the coefficient concerning with temperature T . Results of correlations with these equations were satisfactory with average relative deviation less than 2.0%.

Key words: catalytic reaction; conversion; temperature; space velocity; reaction kinetics