

GPLe 失活动力学模型 在 $\text{HNa}\beta$ 沸石上的应用^{*}

乌云高娃 张 婕 徐 军 刘大壮

(郑州工业大学化工系)

摘 要 研究了环氧丙烷与乙醇在 $\text{HNa}\beta$ 沸石上的反应动力学以及失活动力学,证明反应动力学为一级;在 8 小时后反应活性出现稳定现象。可以用一级 GPLe 模型较好地拟合实验结果。

关键词 失活动力学;沸石;丙二醇乙醚

中图分类号 O643.3

在沸石催化剂上开发有机合成新工艺时,常会出现因积炭而造成催化剂迅速失活^[1]。在不少情况下,活性衰化到了一定程度之后,会出现一个活性稳定区,并用这个稳定活性来评价催化工艺的可行性。因此,用数学模型法描述从失活到稳定的过程,对沸石催化剂的开发使用具有重要价值。

传统的失活动力学使用的是简单级数型(SPLe)方程式,它的特点是在使用过程中活性不断衰化,到无限长时间后活性为零,不能描述出现稳定区这个特征。1985 年,Fuentes^[2]提出,在使用无限长时间后活性不是零而是一个大于零的有限值,从而提出 GPLe (General Power Law Expression)模型,其方程式为:

$$-\frac{da}{dt} = k_d(a - a_s)^n \tag{1}$$

式中 a 为催化剂的活性, a_s 为反应无限长时间后的稳定活性。 k_d 为失活速度常数, n 为失活级数。当 $a_s=0$,式(1)便还原为 SPLe 模型。在 Fuentes 引用的实例中,并没有从实验直接求出 a_s 值,而是用数据拟合的方法作为参数推算出来的。由于 a_s 值大于零是 GPLe 的基本特点,因此直接从实验测出它,对 GPLe 模型的确立是至关重要的。近年来,GPLe 模型用于烧结失活,有了一些研究报道^[3,4,5],对于积炭失活的研究尚未引起应有的注意。本文的目的是,用 GPLe 模型拟合环氧丙烷反应在 $\text{HNa}\beta$ 沸石上的活性变化数据,探讨 GPLe 模型在沸石催化剂上使用的可行性。

1 实验方法

1.1 催化剂制备

^{*} 河南省科技攻关项目(961100101)

收稿日期:1997-10-15

β 沸石系南开大学所制。 β 型沸石原粉在 O_2 气氛下、823K 下焙烧处理 7 小时,经 XRD 检验,所有的有机胺杂质已被除去。取焙烧处理后的 β 沸石样品,经一定浓度的 NaCl 溶液进行离子交换,制得 HNa^β 沸石。样品在 393K 下干燥过夜后,压片成型,粉碎过筛,制得 20~40 目(粒径为 0.35~0.83mm)催化剂备用。

1.2 活性测定方法

反应物是环氧丙烷和乙醇(环氧丙烷为化学纯,上海试剂一厂出品;乙醇为分析纯,郑州化学试剂二厂出品,含量大于 99.7%),生成物是丙二醇乙醚。反应是在常压气相连续微反上进行的。反应器为 3mm 内径的石英直管,催化剂质量为 0.2g,床高 4cm,上面放入高度为 4cm 的石英砂以预热反应物。反应物中环氧丙烷和乙醇的摩尔比例 $R=5$,混合液总流速用 V (ml/h)表示,反应温度为 408K,反应载气为高纯氮气,流速保持恒定。氮气与环氧丙烷的摩尔比用 n_1 表示。催化剂样品在反应前,均以 8K/min 的速率从室温升至 753K,并在 753K 下活化 2hr,活化时载气流速为 30ml/min。

反应过程中产物由六通阀进样,GC-14B 气相色谱进行在线热导检测分析。色谱柱为 3m×3mm,固定液为 1,2-丙二醇二乙酸聚酯,固定相为 60-80 目的 6201 红色载体。柱温为 403K,氢气为载气。反应后各组分的色谱峰面积由 SHIMADZU C-R6A 型积分仪处理,数据采用“归一化”法处理。产物组成由色谱-质谱联用认定。

2 实验结果

2.1 135℃下的反应数据

在混合液送入速度 $V=0.3$ ml/hr 的条件下进行试验,发现产物基本上都是丙二醇乙醚,其它产物可以忽略。在不同的反应时间下环氧丙烷的转化率变化情况见表 1。

表 1 135℃下 HNa^β 沸石上环氧丙烷转化率和
反应速度常数随时间变化的实验结果
 $V=0.3$ ml/h, $n_1=25.85$

t (h)	0.67	1.12	1.98	2.62	3.15	3.65	4.17	5.00	5.80	7.85	8.05	8.25
x (%)	87.92	63.28	40.80	35.13	27.58	26.52	25.44	17.86	16.38	14.24	11.50	11.31
k	2.745	0.131	0.689	0.569	0.425	0.406	0.387	0.260	0.236	0.203	0.161	0.159

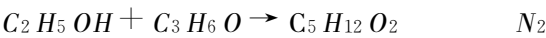
到了 8h 后,活性大体已经稳定。最后两组转化率相互差别在误差范围之内。为了进一步考察活性情况,大幅度改变 n_1 ,使原有的乙醇、环氧丙烷和氮混合原料气中环氧丙烷的摩尔分率从 0.032 增大到 0.1 左右;混合液流速从 0.3ml/hr 增大到 2ml/hr,继续进行实验,结果如右。

表 2 改变原料组成和流速的实验结果
 $V=2.0$ mL/h

t (h)	X (%)	n_1	k
9.58	6.65	3.24	1.75
10.07	6.65	3.68	1.84
10.27	6.39	4.54	1.92

2.2 反应动力学

对反应中诸组成作物料衡算。



开始	R	1	0	n ₁
结束	R-X	1-X	X	n ₁

总摩尔数为 R+1-x+n₁。环氧丙烷的分压为：

$$P = \frac{1-x}{R+1+n_1-x} P_{\text{总}} \tag{2}$$

按照固定床反应器动力学的计算方法，设反应对环氧丙烷为一级，

$$r = kP = k \frac{1-x}{R+1+n_1-x} P_{\text{总}} \tag{3}$$

且
$$\frac{W}{F} = \int_0^x \frac{dx}{r} \tag{4}$$

式中 *k* 为反应速度常数(mol/(h·gcat·MPa))，*W* 为催化剂质量(g)，*F* 为环氧丙烷的进口摩尔流速(mol/hr)，它与混合料液送入流速 *V* 的关系是：

$$F = \left[\frac{M_1}{\rho_1} \cdot \frac{M_2}{\rho_2} \cdot R + 1 \right] \cdot \frac{\rho_2}{M_2} \tag{5}$$

式中 *M*₁、*M*₂ 和 ρ₁、ρ₂ 分别为乙醇和环氧丙烷的摩尔质量和液体密度(g/ml)。因反应在常压下进行，故 *P*_总=0.1Pa，于是联立(3)－(5)式，积分之，得：

$$\frac{\frac{W \cdot M_2}{V \cdot \rho_2}}{\left[\frac{M_1}{\rho_1} \cdot \frac{M_2}{\rho_2} \cdot R + 1 \right]} = \frac{1}{k \times P_{\text{总}}} [x - (R + n_1) \ln(1 - x)] \tag{6}$$

为了计算方便，将诸参数代入，简化得：

$$k = \frac{V}{7.222} [x - (5 + n_1) \ln(1 - x)] \tag{7}$$

用式(7)算得的两组反应的 *k* 值见表 1 和表 2。由两表的 *k* 值看出，8h 后 *k* 值相互接近。由于流速和分压变化都较大，*k* 值仍相互接近，说明此反应对环氧丙烷来说服从一级反应动力学的规律。在 8h 后活性出现稳定，也是对 GPL E 给出的直接实验证明。将表 1、2 中 8h 后的五个 *k* 的实验值求平均为 0.174，由此取稳定反应速度常数 *k*_s=0.174。

2.3 失活动力学

按照活性 *a* 的定义：

$$a = \frac{r}{r_0} = \frac{k}{k_0} \tag{8}$$

若为一级 GPL E 失活(*n*=1)，则：

$$-\frac{da}{dt} = k_d(a - a_s) \tag{9}$$

其中 *k*_d 为失活动力学常数，*k*₀ 为初始动力常数。

即：，大
$$-\frac{d(k/k_0)}{ndt} = k_d \left(\frac{k}{k_0} - \frac{k_s}{k_0} \right) \tag{10}$$

或
$$-\frac{dk}{dt} = k_d(k - k_s) \tag{11}$$

其积分式为: $\ln(k - k_s) = \ln(k_0 - k_s) - k_d \cdot t$ (12)

由 $k_s=0.174$, 自表 1 的数据拟合求出 $k_0=5.194$, $k_d=0.9$ 。或:

$$k = \exp(1.614 - 0.9t) + 0.174 \quad (13)$$

用式(13)和式(7)联立作 $x \sim t$ (见图 1), 将实验点与拟合曲线进行对比, 发现 GPLE—1 级模型即式(13)可以较好地拟合表 1 中的实验结果。

3 结论

发现环氧丙烷与乙醇在 HNa^β 沸石上的反应, 服从一级反应动力学。在 135°C 时, 反应 8h 后, 活性即出现稳定, 为 GPLE 模型中 a_s 是大于零的一个数值取得了直接的实验证据。该反应服从一级 GPLE 失活动力学模型。

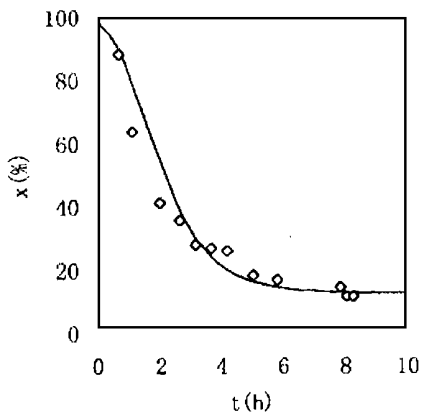


图 1 拟合数据与原始数据的对比

参考文献

- 1 Masuda, T. and Hashimoto, K., Zeoratio, 1994, 11(1), 2
- 2 Fuentes, G. A., Appl. Catal., 15(1985), 33~40
- 3 Fuents, G. A. and Gamas, E. D., in Bartholomew, G. H. and Butt, J. B. (Editors). Catalyst Deactivation 1991 (Studed in Surface Science and Catalysis, Vol. 68). Elsevier, Amsterdam, 1999, 637
- 4 Bartholomew, C. H., Appl. Catal. A., 107(1993), 1~57
- 5 何文胜, 刘大壮, 化学工程, 将发表

The Application of GPLE Deactivation Kinetics Model on HNa^β Zeolite

Wuyungaowa Zhang Jie Xu Jun Liu Dazhuang
(Zhengzhou University of Technology)

Abstract In this paper, the reaction kinetics and the deactivation kinetics of propylene oxide and ethanol on HNa^β zeolite were studied. We proved that the reaction kinetics followed first order equation and that the conversion tended to a stable value after 8 hours reaction. First GPLE model gave the better fit for the experimental data.

Keywords deactivation kinetics; zeolite; propylene glycol ethyl ether