

文章编号:1007-6492(1999)01-0004-03

GPLE 失活动力学模型的实验设计

刘大壮¹, 张 丽¹, 郭新闻², 王祥生²

(1. 郑州工业大学化工学院, 河南 郑州 450002; 2. 大连理工大学碳资源综合利用开放实验室, 辽宁 大连 116012)

摘 要: GPLE 是近年来国际上提出的新的失活动力学模型, 认为催化剂经无限长时间失活后, 存在着一个稳定的活性值, 需要很长时间实验才可精确求取相关的参数. 用置信域容积最小作为实验设计的原则, 给出了两个最佳实验点的位置, 为实验时间的长短给出了具体的优算方法. 通过校核, 证明所得结果是可靠的.

关键词: 失活动力学; 序贯实验设计; 置信域容积

中图分类号: TQ 225.241

文献标识码: A

在使用传统的级数型失活动力学方程式 (SPLE) 拟合数据时, 人们常常发现一些反常现象, 例如失活级数有时很高, 有时会随时间变化等等. Fuentes^[1] 对此进行了研究, 认为若将 SPLE 模型中时间无限长时的活性为零修正为一个大于零的有限值 a_s , 这些反常现象就可以不再出现. 因而提出了 GPLE (General Power Law Expression) 失活动力学模型, 其方程式为

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

式中, a 为催化剂的活性, 可用某一时刻失活后催化反应的速率常数 k 与未失活时催化反应的速率常数 k_0 之比得到 ($a = k/k_0$), k_d 为失活速率常数, n 为失活级数. 当 $a_s = 0$ 时, 式 (1) 就还原为 SPLE. 近年来, 国际上对 GPLE 用于金属载体催化剂烧结过程中金属分散度随时间变化的规律进行了许多研究^[2], 通过大量数据拟合外推, 发现 GPLE 烧结模型代替 SPLE 烧结模型更为合理, 而且 n 只有 1 和 2 两个值. 但对反应过程中活性衰化规律却未引起相应的注意和重视. 我们在完成国家八五攻关项目“催化裂化再生器中在 Pt/Al₂O₃ 催化剂上 CO 氧化失活动力学”的研究中, 发现用 GPLE 拟合失活数据进而建立的 CO 燃烧模型描述在 1000 h 内的反应情况比用 SPLE 更为适宜^[3]. 在大连理工大学开放实验室的研究课题中, 发现 GPLE 还可用于描述分子筛催化剂

的失活.

Fuentes^[1] 和 Bartholomew^[2] 的研究在于对 GPLE 的认定和确定级数值的范围, 至于 a_s 值的大小并不重要, 因此他们的 a_s 值都是用相对较短时间的实验数据外推得到的. 当我们把 GPLE 推广到工业催化剂开发和大型反应装置中数学模型的建立时, 准确的 a_s 值就显得相当重要. Pt/Al₂O₃ 在催化裂化再生器内 1000 h 的运转过程中, 有 700 h 就是在稳态活性下工作的. 因此, 有必要建立一个考核方法, 以判定实验时间是否可以满足求取 a_s 和 k_d 值的精度的要求.

1 最佳实验点的求取

式 (1) 的积分式为

$$n = 1, a = (1 - a_s) \exp(-k_d \cdot t) + a_s, \quad (2)$$

$$n = 2, a = (1/(a - a_s) + k_d \cdot t)^{-1} + a_s. \quad (3)$$

当级数确定之后, 实验的精度就表现为 k_d 和 a_s 这两个参数的精度. 即 k_d 和 a_s 联合置信域的形状和容积问题. 用联合置信域容积最小进行实验设计的第一步是对式 (2), (3) 分别求偏导数. 以 $n = 1$ 为例:

$$\frac{\partial a}{\partial a_s} = 1 - \exp(-k_d t), \quad (4)$$

$$\frac{\partial a}{\partial k_d} = t(1 - a_s) \exp(-k_d t). \quad (5)$$

求取两个参数, 至少要做两个实验点, 优化实验设

收稿日期: 1998-11-01; 修订日期: 1998-12-31

基金项目: 河南省科技攻关项目 (961100101); 大连理工大学碳资源综合利用开放实验室资助项目 (97008K)

作者简介: 刘大壮 (1934-), 男, 河南省太康县人, 郑州工业大学教授, 博士生导师, 主要从事化学工艺及工业催化方面的研究.

计的问题就是准确求出这两个实验点的最佳反应时间 t_1^* 和 t_2^* .求取的步骤是:列出偏导数矩阵,写出求取矩阵行列式值 Δ 的方程式,再分别对 t_1,t_2 求偏导数,进而解出 t_1^* 和 t_2^* 的值.按照文献[4]中给出的步骤,解出

$$t_1^*=1/k_d, \tag{6}$$

$$t_2^*=\infty. \tag{7}$$

用误差分析的方法,可以证明式(6)给出的 t_1^* ,对应于求取 k_d 相对误差最小的实验时间,而 t_2^* 对应于求取 a_s 相对误差最小的时间.

对于 $n=2$ 时:

$$\frac{\partial a}{\partial k_d}=-\frac{t}{((1-a_s)^{-1}+k_d)^2}, \tag{8}$$

$$\frac{\partial a}{\partial k_d}=1-\frac{(1-a_s)^{-2}}{((1-a_s)^{-1}+k_d)^2}. \tag{9}$$

通过与 $n=1$ 时相同的步骤,可以得到对应于两个实验点的最佳反应时间为

$$t_1^*=\frac{1}{k_d(1-a_s)}, \tag{10}$$

$$t_2^*=\infty. \tag{11}$$

在实验之前,既不知道 $n=1$ 还是2,也不知道 k_d 及 a_s 的值.这就要用序贯实验的方法,先做预实验,分别用 $n=1$ 或是2处理数据,由残差平方和最小判定级数 n 的值,再用求得的 k_d 和 a_s 考查 t_1^* 及 t_2^* 是否已经在实验点的范围之内.如果在范围之内,可认为完成了实验;若不能满足,应继续延长实验时间,重新处理数据,再做 t_1^* 及 t_2^* 的考核,直到满足为止. t_1^* 不难求出,当 $t_2^*=\infty$ 时,由式(2)或式(3)都可求得 $a=a_s$.因为实验进行无限长时间是不可能的,所以采用近似方法,即 $a-a_s$ 小到一定程度,近似作零处理;因为 a_s 一般比1小得多,所以将 $1-a_s$ 近似取为1,注意到 $k_d=1/t_1^*$,改写式(2)及式(3),得

$$n=1 \quad a-a_s=\exp(-t_2/t_1^*), \tag{12}$$

$$n=2 \quad a-a_s=(1+t_2/t_1^*), \tag{13}$$

对于 $n=1$,当 t_2/t_1^* 取一系列不同值时, $a-a_s$ 的计算结果如表1所示.

表 1 式(12)的计算结果

t_2/t_1^*	4	5	6	7	8
$a-a_s$	0.0183	0.00617	0.0025	0.0009	0.0003

可以看出,当 $t_2\geq 5t_1^*$, a 已很接近于 a_s .这时 t_2 可近似的看作 t_2^* .

对于 $n=2$,计算结果如表2.

表 2 式(13)的计算结果

t_2/t_1^*	50	60	70	80	100	150	200
$a-a_s$	0.0196	0.0164	0.0141	0.0123	0.0099	0.0066	0.0050

可见,对于2级GPL E, t_2 要求的时间要比 t_1 长得多.一般说来,精度要求不很高或 a_s 值不够小时, t_2 至少要是 t_1^* 的50倍;要求高或 a_s 值较小时, t_2 要大于100倍的 t_1^* ,即 $t_2\geq 50\sim 100t_1^*$.

2 实例剖析

在Pt/Al₂O₃催化剂上和660℃下,在微型固定床中进行CO氧化反应.发现活性在不断衰化,做了70h的实验,结果见表3.

表 3 660℃下催化剂活性随时间衰化的实验结果

t/h	0	1	4	10	22	41	70
a	1.000	0.6708	0.5064	0.4355	0.2510	0.1903	0.1317

上列数据分别用式(2)及式(3)处理,拟合结果见表4.

表 4 活性数据的GPL E失活动力学拟合结果

级数	k_d	a_s	残差平方和
$n=1$	0.1755	0.1312	7.6389×10^{-2}
$n=2$	0.3709	0.1051	2.8874×10^{-2}

比较残差平方和,可见2级明显优于1级(2级是1级的1/2.64),由此认定 $n=2$.这时 $t_1^*=3.0h$,已包括在实验点之内.但 t_2^* 至少应为50倍的 t_1^* ,即 $t_2^*=150h$.实验进行了70h远未达150h,所以此时求出的 a_s 值并不可靠.这是为催化裂化再生器工业建模所做的实验,催化剂在反应器中停留达1000h,用70h时间外推不能满足精度要求.为了准确,考虑到2级失活时,式(13)对 t_2 要求很长的特点,实验继续进行到1008h.这时 $1008/t_1^*=336$,由式(13)算得, $a-a_s=0.00267$,精度满足要求.实验结果见表5.

表 5 660℃下催化剂活性随时间的变化

t/h	活性 a	t/h	活性 a	t/h	活性 a
94	0.1033	323	0.0512	793	0.0524
119	0.1022	392	0.0513	841	0.0534
190	0.0636	536	0.0541	913	0.0544
263	0.0583	728	0.0560	1008	0.0536

结果发现,在263h后, a 值大致已经稳定下来.这时 t_{263} 大约是 t_1^* 的100倍.

对1008h的全部数据重新进行处理,发现2级的残差平方和是1级的1/3.8,仍应为2级失

活. 这时 $n = 2, k_d = 0.21 \text{ h}^{-1}, a_s = 0.052, t_1^* = 4.51 \text{ h}$, 若取 $t_2^* = 200 t_1^*$, 则 $t_2^* = 902 \text{ h}$. 实验时间满足了最佳点的要求, 660°C 的实验已经完成.

为了考核烧结速度随温度的变化, 又作了 800°C 下的实验, 结果见表 6.

用 $n = 2$ 处理数据, 得到 $a_s = 0.035, k_d = 4.45 \text{ h}^{-1}$, 核对结果 $t_1^* = 0.233 \text{ h}$. 按照 2 级反应特点, 取 $t_2^* = 50 t_1^*$, 即 $t_2^* = 11.6 \text{ h}$, 实验进行 12 h 可以满足要求. 工业生产不是在 800°C 进行的, 所取结果只是表明烧结速度与温度的关系. 结论是, 800°C 下的烧结速度比 660°C 下快得多, 与通常的烧结规律是一致的.

表 6 800°C 氧气氛下活性随时间的变化

烧结时间/h	活性 a	烧结时间/h	活性 a
0.5	0.311	3.0	0.111
1.0	0.230	4.0	0.074
1.5	0.184	8.0	0.059
2.0	0.165	12.0	0.057

660°C 和 800°C 下的烧结数据说明, 比较两组实验设计是否合理, 不能简单地用时间长短作为标准, 而应以 t_2/t_1^* 的值作为标准. 这个量化的比较方法, 以前文献中均未有说明.

文献 [5] 用 GPLe 失活动力学模型研究了环氧丙烷与乙醇在 $\text{HN}\alpha^\beta$ 沸石上的反应失活过程. 实验共做 12 个点, 最长为 8.25 h . 结论是 $n = 1, k_d = 0.9 \text{ h}^{-1}$. 按照 1 级反应的特点(见式(6)), $t_2^* = 5 t_1^* = 5.55 \text{ h}$ 即可满足要求, 实际做到 8.25 h , 此时 $a - a_s = \exp(-8.25/1.1) = 0.0006$,

所以实际时间完全可以满足预定要求. 文献 [6] 研究了此反应在 $(\text{P} + \text{Mg})/\text{HZSM}-5$ 催化剂上因积炭引起的失活, $n = 1, k_d = 0.793 \text{ h}^{-1}$, 按此推算 $t_1^* = 1.26 \text{ h}, t_2^* = 6.3 \text{ h}$, 实验进行 $5 \sim 6 \text{ h}$ 后, 活性稳定下来, 与预期结果相符.

3 结论

用联合置信域容积最小为 GPLe 型失活动力学的实验设计进行了分析, 给出了两个最佳点. 并对文献中实验数据进行了校核, 证明用所提出的最佳点进行实验设计是可行的.

参考文献

[1] FUENTES G A. Catalyst deactivation and steady - state activity : A generalized power - law equation model [J] . Applied Catalysis , 1985, 15: 33 - 40.

[2] BERTHOLOMEW C H. Sintering kinetics of supported metals : New perspective from a unifying GPLe treatment [J] . Applied Catalysis A , 1993, 107: 1 - 57.

[3] 何文胜, 刘大壮, 张 雷. 用燃烧曲线法表征烧结对助燃剂活性的影响 [J] . 催化裂化, 1997, 16(6) : 50 - 54.

[4] 刘大壮, 杨碧光. 化工工艺开发中的实验设计与数据处理 [M] . 郑州: 河南科学技术出版社, 1993. 131 - 150.

[5] 乌云高娃, 张 婕, 徐 军等. GPLe 失活动力学模型在 $\text{HN}\alpha^\beta$ 沸石上的应用 [J] . 郑州工业大学学报, 1998, 19(1) : 1 - 4.

[6] 张 婕, 沈辉波, 刘大壮. GPLe 失活模型中的稳态活悒 [J] . 高校化学工程学报, 1999, 13(1) : 1 - 5.

Experiment Design of GPLe Deactivation Kinetics Model

LIU Da - zhuang¹, ZHANG Li¹, GUO Xin - wen², WANG Xiang - sheng²

(1. College of Chemical Engineering, Zhengzhou University of Technology, Zhengzhou 450002, China ; 2. Open Laboratory of Comprehensive Utilization for Carbon Resources, Dalian University of Technology, Dalian 116012, China)

Abstract : GPLe is a newly - presented deactivation kinetics model internationally . It shows that catalyst activity can reach a stable value at infinite time and lasting experiments are necessary to obtain more precise GPLe parameters . In this paper , two optimal experiment points and optimized calculation method for experiment time are provided on the base of the principle of confidence field capacity minimality . Through checking , the resules obtained were proved reliable .

Key words : deactivation kinetics ; sequential designs of experiments ; confidence field capacity