

科 研 报 告

在 Fe-Zn-Mg 催化剂上丁二烯 深度氧化的内扩散影响

金 韵 俞启全 郝希成 杨福林

(北京大学化学系)

一、前 言

深度催化氧化是环境治理有效方法之一。为了提高催化剂的效率,常常用具有高表面积的载体。载体面积越高,则催化剂孔直径就越小,当催化剂微孔直径很小时,就可能出现内扩散影响。当反应受到内扩散的影响时,则催化剂的效率、反应级数、反应活化能都会与在动力学区域进行时有所不同。而环保催化剂,其深度氧化的催化活性高,又常用载体型的催化剂,这都容易产生内扩散影响。尽管环保催化剂的研究很活跃,但内扩散影响文章很少。前人研究了 Pt/SiO₂ 催化剂上醋酸甲酯及醋酸乙酯^[1], 醋酸^[2], CO 氧化^[3] 的内扩散影响。

铁系尖晶石催化剂^[4]不仅是部分氧化催化剂,而且具有深度氧化活性,我们研究了尖晶石结构的 Fe-Zn-Mg 氧化物催化剂上丁二烯深度氧化的动力学^[5],并在此 Fe-Zn-Mg 催化剂上研究了丁二烯深度氧化的内扩散影响,测定了催化剂内表面利用率(即催化剂有效因子),考察了内扩散对反应活化能的影响,并对上述实验情况进行了内扩散影响的理论分析,这对环保催化剂如何防止内扩散影响,以及出现了内扩散影响如何计算催化

剂效率是有益的。

二、实验结果与讨论

催化剂制备、产物分析等实验方法见文献^[5]。催化剂经 X 衍射分析为尖晶石结构^[6],其分析结果如图 1 所示。

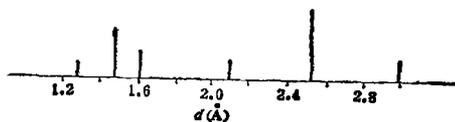


图 1 Fe_{4.9}Zn_{0.9}Mg_{0.1} 催化剂的 X 衍射分析

研究了丁二烯深度氧化内扩散影响的催化剂直径为 2.0mm 测得 Fe_{4.9}Zn_{0.9}Mg_{0.1} 催化剂的比表面积为 67.9m²/g, 催化剂的粒密度为 1.919g/ml, 催化剂的孔隙率为 0.55。

1. 丁二烯深度氧化的动力学方程

不同的动力学方程,其内扩散影响也是不同的,因此必须首先知道丁二烯深度氧化的动力学方程。以前指出^[5],当 Fe_{4.9}Zn_{0.9}Mg_{0.1} 催化剂用小颗粒的催化剂,即在 30—40 目,最高反应温度在 380℃ 以下时,无内扩散影响,另外改变反应物的线速度(即改变循环速度)证实无外扩散影响。当反应在动力学区域进行时,丁二烯氧化的动力学方程服从双分

子强吸附的 L-H 机理方程

$$r = \frac{Kb_{O_2}P_{O_2}b_{丁二烯}P_{丁二烯}}{(b_{O_2}P_{O_2} + b_{丁二烯}P_{丁二烯})^2} = \frac{KZP_{O_2}P_{丁二烯}}{(P_{丁二烯} + ZP_{O_2})^2} \quad (1)$$

其中: K 为丁二烯氧化速度常数; P_{O_2} 、 $P_{丁二烯}$ 分别为氧及丁二烯分压; b_{O_2} 、 $b_{丁二烯}$ 分别为氧及丁二烯吸附系数; Z 为相对吸附系数, 即为氧对丁二烯吸附系数之比。

$$r = \frac{K_0 e^{-E/RT} Z_0 e^{\theta/RT} P_{O_2} P_{丁二烯}}{(P_{丁二烯} + Z_0 e^{\theta/RT} P_{O_2})^2} = \frac{1.97 \times 10^7 e^{-26700/RT} \times 0.0283 e^{3200/RT} P_{O_2} P_{丁二烯}}{(P_{丁二烯} + 0.0283 e^{3200/RT} P_{O_2})^2} \quad (4)$$

2. 丁二烯深度氧化的催化剂有效因子

为了研究 Fe-Zn-Mg 催化剂上丁二烯深度氧化的内扩散影响, 则要设法使丁二烯深度氧化反应由动力学区域过渡到内扩散区域进行。其办法有二, 一是增加催化剂颗粒的直径, 使反应物扩散到催化剂深处比较困难, 二是提高反应温度, 因扩散是物理过程, 其温度系数小, 增加反应温度, 化学反应速度的增加远远大于扩散过程速度的增加。因此我们将催化剂颗粒由 30—40 目增加到颗粒直径为 2.0mm, 另外将反应温度提高 100°C 即提高到 400—480°C 之间。在上述反应条

K 和 Z 与反应温度的关系式分别为:

$$K = K_0 e^{-E/RT} \quad (2)$$

$$Z = Z_0 e^{\theta/RT} \quad (3)$$

其中 E 为丁二烯氧化的活化能; θ 为相对吸附热, 即为氧与丁二烯吸附热之差。

将(2)、(3)式代入(1)式, 并求出动力学方程中的参数值代入(1)式, 最后得的动力学方程式^[5]为:

件, 在 Fe-Zn-Mg 催化剂上丁二烯深度氧化确实存在内扩散影响, 其内扩散影响实验结果列入表 1。

表 1 中 $r_{(动)}$ 表示反应在动力学区域进行时丁二烯氧化速度; 由文章^[5]得知, 当催化剂颗粒为 30—40 目时, 反应温度在 290—380°C 之间, 丁二烯氧化反应确实在动力学区域进行, 而且其动力学方程式为(4)式。反应温度提高到 400—480°C 时 $r_{(动)}$ 按(4)式计算。 $r_{(动)}$ 结果列入表 1。

$r_{(内)}$ 表示了丁二烯深度氧化受内扩散影响时测得的丁二烯深度氧化速度。由表 1 可以

表 1 在 Fe-Zn-Mg 催化剂上丁二烯深度氧化内扩散影响实验

反应温度 °C	$P_{丁二烯}$ 10 ² atm	P_{O_2} 10 ² atm	$r_{(内)}$ 10 ³ mol ml · h	$r_{(动)}$ 10 ³ mol ml · h	η	$\eta_{理论}$
400	3.59	2.18	5.63	5.60	1.00	1.22
420	3.47	1.73	12.65	8.24	1.54	1.55
440	3.13	2.53	36.93	18.93	1.95	1.51
	3.48	1.84	16.32	14.07	1.16	1.57
460	3.07	4.61	61.84	42.73	1.45	1.16
	3.34	3.59	36.86	35.94	1.03	1.21
480	3.07	4.69	118.42	68.77	1.72	1.16
	7.82	4.50	63.61	36.04	1.67	1.75

看出, $r_{(内)}$ 与 $r_{(动)}$ 明显的不同, 说明内扩散的影响是非常显著的。

一般用催化剂的有效因子 η 来衡量催化剂受内扩散影响的程度。催化剂有效因子 η

的定义为 $\eta = \frac{r_{(内)}}{r_{(动)}}$ 。表 1 中的 η 即为实验

测得的丁二烯深度氧化催化剂的有效因子。

前人总结性工作^[7]指出 29 种催化剂的测定的 η 值都小于 1, 而且 η 值越小, 表示受内扩散影响越厉害。

但是表 1 中 η 值都大于 1, 也就是说反应受内扩散影响时, 丁二烯氧化速度不仅没有减少, 反而增加了。这种反常的内扩散影响, 早已有人发现过^[8] 并且进行了理论分析和解释。其解释为是反应受内扩散影响时, 不仅在催化剂孔内存在反应物分压梯度, 由于传质与传热的相似性, 则在催化剂孔内还存在着温度梯度, 因丁二烯氧化是强放热反应, 由于内扩散影响, 反应物不仅不容易进入催化剂孔内深处, 而且由于反应放出的热量也不容易传出, 造成催化剂孔内表面反应温度增高, 从而增大了丁二烯氧化速度, 致使催化剂的有效因子大于 1。

表 1 中的实验结果是否能用这种原因解释呢? 那么得知催化剂孔内是否存在温度梯度才能验证这种解释是否合理。

前人曾提出了判断催化剂孔内是否存在温度梯度的关系式^[8]

$$\beta = \frac{C_s(-\Delta H)D_e}{\lambda T_s} \quad (5)$$

其中: C_s 为催化剂外表面的丁二烯浓度; $-\Delta H$ 为丁二烯氧化反应热 (为 600kCal/mol); D_e 为丁二烯有效扩散系数; T_s 为催化剂外表面温度。 λ 为催化剂的热导率, 由于改变线速度时丁二烯氧化速度无影响而得知反应不受外扩散影响, 所以催化剂外表面丁二烯浓度 C_s 与气相的丁二烯浓度一样, C_s 即为实验中测得的丁二烯浓度; 同理 T_s 为催化剂外表面温度即为测得的催化剂的反应温度。

由表 1 可以看出, 丁二烯最高分压为 7.82×10^{-2} atm, 根据理想气体状态方程

$P_{T=二} = C_s RT$, 求得丁二烯最大表面浓度 C_s 为 1.27×10^{-6} mol/ml, 根据文献^[7]催化剂的热导率取 $4.184 \times 0.6 \times 10^3$ J/s·cm·°C。

根据文献^[7]丁二烯有效扩散系数 D_e 的理论计算式为:

$$D_e = 19400 \frac{\theta^2}{\tau_m S_g P_p} \sqrt{\frac{T}{M_{T=二}}} \quad (6)$$

其中: θ 为催化剂的孔隙率, 实验中测出为 0.55; S_g 为催化剂的表面积, 实验中测出为 $67.9\text{m}^2/\text{g}$; P_p 为颗粒密度 (即汞置换密度), 实验中测出为 1.919g/ml; T 为绝对反应温度; $M_{T=二}$ 为丁二烯分子量为 54; τ_m 为催化剂曲率因子, 参考文献^[7]报道取为 4。

由 (6) 式计算出最高反应温度 480°C 的 D_e 为 $0.0042\text{cm}^2/\text{s}$, 将所求的 D_e 值代入 (5) 式计算出 $\beta = 0.0079$ 。

根据文献[8], $B = 0$ 表示催化剂孔内无温度梯度, 由判别式(5)计算出的 B 值等于 0.0079, 即 $B \approx 0$, 表明催化剂孔内无温度梯度, 因此实验中 $\eta > 1$, 不能从上述一般的催化剂孔内存在温度梯度来解释。

表 1 中 $\eta > 1$ 反常的实验事实, 只能从反应动力学方程 (1) 的特征来寻求答案。这种孔内等温而 $\eta > 1$ 的反常现象, 前人^[3]在 1977 年 Pt/Al₂O₃ 上 CO 氧化生成 CO₂ 氧化反应中出现过, 其动力学方程为双分子 L-H 机理方程, 并就其内扩散影响进行过理论分析, 作者指出, 在催化剂孔内等温的情况下, 当反应物的级数为正级数时, 由于受内扩散影响, 在催化剂孔内反应物分压下降导致反应速度下降, 因此, $\eta < 1$; 当反应物出现负级数时, 由于受内扩散影响, 在催化剂孔内反应物分压下降, 反而导致反应速度上升, 从而 $\eta > 1$ 。

(1) 式为双分子强吸附 L-H 机理方程, 与文献[3]的方程形式类似。

$$r = \frac{K' P_{T=二}}{(1 + K'' P_{T=二})^2} \quad (7)$$

其中:

$$K' = \frac{K}{Z P_{O_2}}, \quad K'' = \frac{1}{Z P_{O_2}}$$

(7) 式与文献 [3] 的方程形式一样。由 (7) 式可知当反应保持 P_{O_2} 基本固定时, $P_{丁二烯}$ 对丁二烯氧化出现阻碍作用, 相当于对丁二烯出现负级数情况。在以前^[5]动力学区域丁二烯氧化的动力学研究工作中, 确实观察到了丁二烯分压增加到一定程度时出现阻碍作用的情况, 在研究丁二烯分压改变对丁二烯氧化速度影响中, 出现过极大值, 这也就从实验上证实当丁二烯分压增加到一定程度后, 丁二烯的阻碍作用明显地表现出来。

根据前人^[9]双分子 L-H 机理方程的扩散影响的分析, 应有如下关系式

$$\frac{D_c d^2 P_{丁二烯}}{RT dx^2} = \frac{K' P_{丁二烯}}{(1 + K'' P_{丁二烯})^2} \quad (8)$$

其边界条件为:

$$\begin{aligned} x = 0 \text{ 时, } P_{丁二烯} &= P_{丁二烯(\text{表面})} \\ x = L \text{ 时, } \frac{dP_{丁二烯}}{dx} &= 0 \end{aligned} \quad (9)$$

其中: $P_{丁二烯(\text{表面})}$ 为丁二烯在催化剂外表面分压, 因实验中已证实无外扩散影响, 所以 $P_{丁二烯(\text{表面})}$ 就是流动相中测得的丁二烯分压。

根据(9)式边界条件, 解二阶常微分方程(8)式得

$$\begin{aligned} \frac{dP_{丁二烯}}{dx/L} &= \phi \sqrt{2} \left[\ln \frac{1 + K'' P_{丁二烯}}{1 + K'' P_{丁二烯,0}} \right. \\ &+ \left(\frac{1}{1 + K'' P_{丁二烯}} \right. \\ &\left. \left. - \frac{1}{K'' P_{丁二烯,0}} \right) \right]^{\frac{1}{2}} \quad (10) \end{aligned}$$

其中: 梯尔模数

$$\phi = \left(\frac{K' RT}{D_c} \right)^{\frac{1}{2}}$$

$P_{丁二烯,0}$ 为丁二烯在孔内深处的分压, 当反应在内扩散区域进行时 $P_{丁二烯,0} \rightarrow 0$, 根据催化剂的有效因子 η 的定义

$$\begin{aligned} \eta = \frac{r_{(内)}}{r_{(动)}} &= \frac{\frac{D_c}{RT} \left(\frac{dP_{丁二烯}}{dx} \right)_{x=0}}{\frac{LK' P_{丁二烯}}{(1 + K'' P_{丁二烯})^2}} \\ &= \frac{(1 + K'' P_{丁二烯})^2 \sqrt{2}}{K'' P_{丁二烯,0}} \\ &\left[\ln(1 + K'' P_{丁二烯}) - \frac{K'' P_{丁二烯}}{1 + K'' P_{丁二烯}} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (11) \end{aligned}$$

(11) 式为在等温情况下, 方程(1)受内扩散影响时, 催化剂有效因子的理论计算式, 由(11)式计算出的 η 理论列入表 1, 由表 1 中可以看出, η 与 $\eta_{理论}$ 基本上一致, 说明用(11)式从理论上解释表 1 中内扩散影响的实验事实是合适的。

3. 内扩散对反应活化能的影响

内扩散影响的另一个重要问题是对反应活化能的影响。前人早已指出^[7], 当反应速度方程为幂函数经验方程时, 反应在内扩散区域的活化能 ($E_{(内)}$) 为反应在动力学区域活化能 ($E_{(动)}$) 的一半, 即

$$E_{(内)} = \frac{1}{2} E_{(动)} \quad (12)$$

这一理论上的预见, 为后来硅酸铝催化剂上异丙苯裂解动力学实验所证实^[10]。

如果考虑反应物扩散活化能 ($E_{(扩散)}$) 的影响, 则反应受内扩散影响的活化能 ($E_{(内)}$) 更精确的关系式^[7]为

$$E_{(内)} = \frac{E_{(动)} + E_{(扩散)}}{2} \quad (13)$$

其中: $E_{(扩散)}$ 为丁二烯扩散活化能。

(13) 式有待从实验上证实。另外文献[7]只是对幂函数经验速度方程的反应活化能受内扩散影响进行了理论分析, 未涉及到机理动力学方程的内扩散对活化能的影响, 而(1)式为双分子强吸附 L-H 机理方程, 因此方程(1)的反应活化能的内扩散影响问题的理论分析及实验上验证就是必要的了。

(1) 式的另一表达形式为(7)式, 由(7)式

可以看出,如果所有实验中保持 P_{O_2} 近似为一常数,则 K', K'' 为近似常数,如果实验中再使 $P_{丁二烯} < P_{O_2}$ 时,则 $1 > K'' P_{丁二烯}$,使(7)式分母 $1 + \frac{P_{丁二烯}}{Z P_{O_2}}$ 保持常数,则(7)式简化为

$$r = K''' P_{丁二烯} \quad (14)$$

这时丁二烯氧化为一级反应, K''' 为丁二烯氧化的表观速度常数,如果在不同反应温度的实验中,当 $P_{丁二烯}$ 基本上保持不变,则以 $\ln r$ 对 $\frac{1}{T}$ 作图,可以求出丁二烯氧化在内扩散区域的表观活化能 $E_{(内)}$ 。

将满足(14)式反应条件下的内扩散影响的反应活化能 ($E_{(内)}$) 测定的实验结果列入表 2, 图 2。

表 2 $Fe_{1.0}, Zn_{0.9}, Mg_{0.1}$ 催化剂丁二烯氧化内扩散活化能 ($E_{(内)}$) 的实验结果

反应温度 °C	$P_{丁二烯}$ 10 ² atm	$1 + K'' P_{丁二烯}$ $= 1 + \frac{P_{丁二烯}}{Z P_{O_2}}$	$r_{(内)}$ $\frac{10^3 \text{mol}}{\text{ml} \cdot \text{h}}$
400	0.465	1.23	5.65
420	0.416	1.24	9.33
440	0.358	1.22	15.87
460	0.442	1.29	16.56

注: 表 2 中 Z 值由 (3) 式 $Z = Z_0 e^{\theta/RT} = 0.0283 e^{\frac{3200}{RT}}$ 求得。

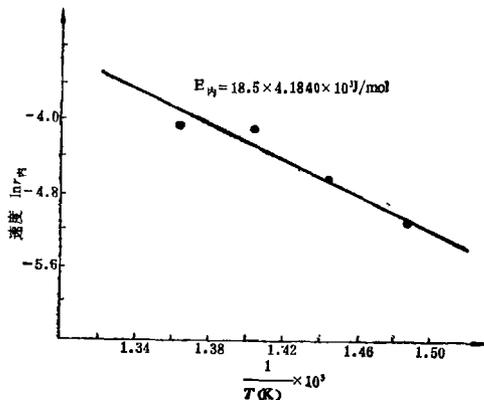


图 2 $\ln r_{(内)}$ 与 $\frac{1}{T}$ 的关系

从表 2 的实验数据中可以看出, (14) 式所要求的实验条件都是满足的, $1 + K'' P_{丁二烯}$

$= 1.25$ (平均值), 因此, (7) 式可以简化为 (14) 式。

将表 2 中的实验值, 以 $\ln r_{(内)}$ 对 $\frac{1}{T}$ 作图, 再用线性最小二乘法求出 $E_{(内)} = 18.5 \times 4.184 \times 10^3 \text{J/mol}$ 。

实验测得当反应受内扩散影响时, 丁二烯氧化满足(14)式的条件, 受内扩散影响的丁二烯氧化活化能 $E_{(内)}$ 为 $18.5 \times 4.184 \times 10^3 \text{J/mol}$, 这一实验结果又如何从内扩散理论上进行解释和说明呢? 由(7)式及(14)式实验值可知

$$r = \frac{K' P_{丁二烯}}{1 + K'' P_{丁二烯}} = \frac{1}{1.25} K' P_{丁二烯} = 0.8 K' P_{丁二烯} \quad (14')$$

即(14)式, (14)'式比较中可得

$$K''' = 0.8 K' \quad (15)$$

由(7)式可知

$$K' = \frac{K}{Z P_{O_2}} \quad (16)$$

(16)式给出了表观速度常数 (K') 与真速度常数(即机理方程中的 K) 的关系式

表 2 实验中 P_{O_2} 基本上保持一常数, 将(2)(3)式代入(16)式

$$K_0 e^{-E_{表现}/RT} = K_0 e^{-E_{真}/RT} / Z_0 e^{\theta/RT} P_{O_2} \quad (17)$$

其中: $E_{表现}$ 为丁二烯氧化按(14)式求出的表观活化能; $E_{真}$ 为丁二烯氧化按(1)式机理方程求出的真活化能; 将(17)式两边取对数, 再对 T 微商得

$$\frac{E_{表现}}{RT^2} = \frac{E_{真}}{RT^2} + \frac{\theta}{RT^2}$$

即

$$E_{表现} = E_{真} + \theta \quad (18)$$

(18)式指出了丁二烯氧化表观活化能与真活化能的关系, (18)式说明, 当反应满足(14)式反应条件, 而且反应又在动力学区域进行时, 其丁二烯氧化表观活化能为真活化能 $E_{真}$ 和

相对吸附热之和。

将(4)式求出的丁二烯双分子强吸附 L-H 机理方程的真活化能为 $26.7 \times 4.184 \times 10^3 \text{J/mol}$, 氧对丁二烯的相对吸附热为 $3.2 \times 4.184 \times 10^3 \text{J/mol}$, 由(18)式计算出丁二烯氧化在动力学区域进行的表现活化能为

$$E_{\text{表现}} = 26.7 + 3.2 = 29.9 \times 4.184 \times 10^3 \text{J/mol} \quad (19)$$

(13)式中 $E_{(\text{扩散})}$ 为丁二烯扩散活化能, 文献[7]指出一般气体分子扩散活化能为 $(1-3) \times 4.184 \times 10^3 \text{J/mol}$, 我们取 $E_{(\text{扩散})} = 2.0 \times 4.184 \times 10^3 \text{J/mol}$, 由(13)式计算出的丁二烯氧化受内扩散影响的活化能 $E_{(\text{内})}$ 为

$$E_{(\text{内})} = \frac{(29.9 + 2.0) \times 4.184 \times 10^3}{2} \\ = 16.0 \times 4.184 \times 10^3 \text{J/mol}$$

而我们由表 2 实验数据测得的丁二烯氧化受内扩散影响的活化能为 $18.5 \times 4.184 \times 10^3 \text{J/mol}$, 这也就是说实验值基本上可以由内扩散影响的理论分析中得到解释。

三、结 论

1. 在 $\text{Fe}_{4.9}\text{Zn}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}$ 催化剂上, 当催化剂颗粒为 30—40 目; 反应温度比较低 (在 290

—380°C 之间) 丁二烯氧化在动力学区域进行。当催化剂颗粒直径增大到 2.0mm 时, 提高反应温度 (400—480°C 之间), 丁二烯氧化在内扩散区域进行, 实验上测定了有效因子, 催化剂的有效因子大于 1, 从理论上进行了分析说明。

2. 研究了内扩散对丁二烯氧化活化能的影响, 其活化能为反应在动力学区域的活化能及丁二烯扩散活化能的算术平均值。

参 考 文 献

- [1] Михеева, Т. Я., Дряхлов, А. С. и др., изв. АН СССР, сер. хим., (9), 1968 (1981).
- [2] Дряхлов, А. С., Жданова, Н. В. и др., *Кинет Катал.* **23** (1), 186 (1962).
- [3] Becker, E. R., J. J. Wei, *J. Catal.*, **46**, 365 (1977).
- [4] Welch, L. M., H. F. Christman, *Hydrocarbon Process*, **87** (11), 131 (1978).
- [5] 金韵等, 石油化工, **13**(7), 4404 (1984).
- [6] Патрушева, В. А., Елистеин, А. А. и др., *Журн. неорг. хим.*, **21**, 478 (1976).
- [7] Satterfield, C. N. (陈诵英译) 多相催化中的传质, 第 7、161、177 页 (1980).
- [8] Saberry, J. J., *Am. Ind. Chem. Eng. J.*, **7**, 350 (1961).
- [9] Robert, G. W., C. N. Satterfield, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **5** (3), 317 (1966).
- [10] Топчиева К. В., Антипина Т. В., Ли Хе-суньянь. *Кинет. Катал.*, **1**, 472 (1960).

开顶式田间熏气装置中 SO_2 浓度场的分布特性*

陈树元 刘绍考

(江苏省植物研究所)

引 言

在国外, 开顶式田间熏气装置已广为应用, 成为研究大气污染对植物影响的主要设施之一^[4-6]。从 1982 年起, 该装置已在我国

几个单位先后组装起来, 江苏省植物所已建立了四套大型的该装置^[1,2]。一般, 在鉴别和应用该设备时, 首先要了解许多技术参数^[6],

* 谢明云, 王萍同志参加了部分工作。