

物理化学实验 15: 流动法测定 $\gamma - Al_2O_3$ 小球催化乙醇脱水催化性能

2019 年 5 月 27 日

1 实验目的

1. 掌握流动法测定乙醇脱水反应速率常数和活化能的方法.
2. 评价 $\gamma - Al_2O_3$ 小球催化乙醇脱水的催化性能.
3. 掌握气相色谱在线分析方法, 使用校正面积归一法进行定量分析.

2 实验原理

2.1 催化剂的定义

根据 IUPAC 于 1981 年提出的定义: 催化剂是一种能改变反应速率但不改变该反应的标准吉布斯自由能的物质. 涉及催化剂的反应称为催化反应. 催化剂不能改变热力学平衡却能影响反应进程达到平衡的速度.

2.2 催化剂性能评价

评价催化剂的性能主要有以下几个指标:

1. 转化率 = 已经转化的反应物的物质的量 / 反应物起始的物质的量 $\times 100\%$
2. 选择性 = 转化为目标产物的反应物的物质的量 / 已经转化的反应物的物质的量 $\times 100\%$
3. 收率 = 转化为目标产物的反应物的物质的量 / 反应物起始的物质的量 $\times 100\%$

另外, 催化剂的活性还可以用“时空收率”表示, 即单位时间内单位体积 (或质量) 催化剂上得到的目标产物的量. 需要注意的是, 在表述催化剂的性能时, 还要说明催化剂活性测定的条件, 如反应温度, 压力, 空速及反应原料组成等.

2.3 催化剂性能测定方法

工业上, 依据生产过程的特点, 生产装置可分为连续反应装置和间歇反应装置. 相应地, 实验室评价催化剂性能时, 可以用连续流动反应器 (流动法) 或者釜式反应器 (静态法). 实验室用于流动法测定催化剂性能的反应器一般用耐热玻璃或不锈钢管制成. 催化剂装量一般从不足 1 毫升至数毫升. 管式反应器依据实验方法的不同又可分为微分反应器和积分反应器. 微分反应器一般要求反应转化率小于 5%, 而积分反应器可以在较高转化率下操作.

本次实验采用流动法测定 $\gamma - Al_2O_3$ 小球催化剂乙醇脱水的催化性能, 使用 U 型管式玻璃反应器, 属积分反应器。

2.4 流动法

流动法是使流态反应物不断稳定地流经反应器, 在反应器催化剂床层中发生反应, 离开催化剂层反应停止, 然后设法分析产物种类及数量的一种催化剂活性测定方法。当催化反应达到稳定状态后, 反应物的浓度就不随时间变化, 根据反应物区域的体积大小以及流入和流出反应器的流体的流速和化学组成就可以算出反应速率。改变流体的流速或组分的浓度, 就可以测定反应的级数和速率常数。

2.5 一级反应速率常数

如果反应是在管式积分反应器内进行, 催化剂层的总长度是 l , 反应管的横截面积是 S , 反应物只有在催化剂层中才能进行反应。假设反应 $A \rightarrow B$ 是一级反应, 在反应物接触催化剂之前反应物 A 的浓度为 $c(A_0)$ 。反应物接触到催化剂之后就发生反应, 随着反应物在催化剂层中通过, 反应物 A 的浓度就逐渐变小, 设在某一小薄层催化剂 dl 前反应物 A 的浓度为 c_A , 当反应物通过 dl 之后, 浓度变为 $c_A - dc_A$, 如下图所示。

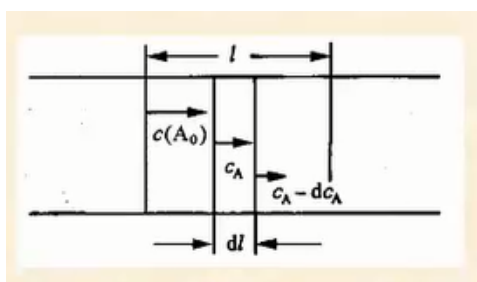


图 1: 流动反应示意图

如果是在静止系统, 则一级反应的动力学公式如下, 式中 r 为反应速率, k_T 为反应速率常数。

$$r = -\frac{dc_A}{dt} = k_T c_A \quad (1)$$

在流动系统中反应物是按稳定的流速流过催化剂层的, 流速 (单位时间内流过的体积) 为 F , 在一小层催化剂内, 反应物与催化剂接触的时间为 dt , 则

$$dt = \frac{dV}{F} \quad (2)$$

式中, dV 为一个 dl 薄层催化剂的体积, 而

$$dV = Sdl \quad (3)$$

将上述两式带入 (1) 式可得

$$-\frac{dc_A}{c_A} = k_T \frac{S}{F} dl \quad (4)$$

对上式积分, c_A 的积分区间为 c_0 到 c , l 的积分区间为 0 到 l (假设反应前后体积没有变化), 整理可得下式, 即为稳定流动系统积分反应器中一级反应速率常数表达式。

$$k_T = \frac{F}{Sl} \ln \frac{c_0}{c} \quad (5)$$

在本实验的反应温度下乙醇呈气态, 反应物为乙醇和 N_2 的混合气体, 由于反应压力不高, 反应物近似以理想气体处理. 设 n_A 为单位时间加入乙醇的物质的量 n_B 与载气 N_2 的物质的量 n_D 的和, 则有:

$$F = \frac{n_A RT}{P} \quad (6)$$

其中, F 为反应温度 T 和反应压力 P 下的流速. 反应管中装填的催化剂体积为 V_0 , 则有:

$$Sl = V_0 \quad (7)$$

根据转化率的定义, 乙醇转化率 $x = \frac{c_0 - c}{c_0}$, 则:

$$\frac{c_0}{c} = \frac{1}{1 - x} \quad (8)$$

代入式 (5) 可得,

$$k_T = \frac{n_A RT}{PV_0} \ln \frac{1}{1 - x} \quad (9)$$

式中,

k_T 为乙醇脱水催化反应速率常数

$$n_A = n_B + n_D$$

n_B 为单位时间进入反应器的乙醇的物质的量

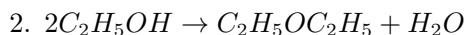
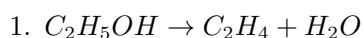
n_D 为单位时间进入反应器的 N_2 的物质的量

x 为反应温度 T 下的乙醇转化率

T, P 分别为反应条件下的温度和压力

2.6 乙醇脱水反应

乙醇在 $\gamma - Al_2O_3$ 小球催化剂上发生脱水反应, 主要产物与反应温度密切相关. 温度低时, 乙醚为主要产物, 随着温度的升高, 乙烯的选择性逐渐升高, 并成为主要产物, 另外会有极少量的乙醛生成. 本实验反应温度为 $200 - 250^\circ C$, 乙醚为主要产物. 乙醇脱水反应方程式如下:



在较低的反应温度下, 由于主要生成乙醚, 可以近似认为反应前后体系体积不变, 即气相流速不变. 另外, 假定反应 (1) 和反应 (2) 为平行反应, 并假定二者皆为一级反应, 乙醇脱水生成乙烯和乙醚的速率常数分别为 k_{T1} 和 k_{T2} , 生成乙烯和乙醚的选择性分别为 s_1 和 s_2 , 忽略乙醇脱氢生成乙醛的量, 则 $s_1 + s_2 \approx 1$, 对于平行一级反应,

$$\begin{aligned} \frac{k_{T1}}{k_{T2}} &= \frac{s_1}{s_2} \\ k_T &= k_{T1} + k_{T2} \end{aligned} \quad (10)$$

可得:

$$\begin{aligned} k_{T1} &= s_1 k_T \\ k_{T2} &= s_2 k_T \end{aligned} \quad (11)$$

2.7 乙醇脱水催化反应装置

流动法测定 $\gamma - Al_2O_3$ 小球催化乙醇脱水的催化性能 (色谱法) 的实验装置主要由以下几个部分构成:

1. 原料进样单元: 乙醇进样泵, N_2 流量控制系统
2. 反应单元: 反应炉及温度控制和测量仪表
3. 色谱分析单元: 反应尾气连接气路, 进样阀及气相色谱仪
4. 数据采集及处理单元: 色谱工作站及计算机

2.8 色谱定量方法

目前常用的色谱定量分析方法主要有三种: 面积归一法, 内标法和外标法. 本次实验采用面积归一法.

由于不同组分在检测器上的响应值不同, 故需对峰面积采用校正因子校正, 可称为校正面积归一法, 计算公式为:

$$n_i\% = \frac{f_{Mi}A_i}{\sum f_{Mi}A_i} \times 100\% \quad (12)$$

式中, $n_i\%$, f_{Mi} 和 A_i 分别为待测组分的摩尔百分浓度, 摩尔校正因子, 峰面积. 具体组分的摩尔校正因子在实验室的黑板上列明.

面积归一法的优点是简便, 受操作条件影响较小, 但要求所有组分都能被色谱检测出, 因此有一定的局限性和误差.

3 仪器与药品

1. 仪器: 微型固定床反应装置, 气相色谱仪, 气源, 电脑, 检漏用毛笔, 肥皂液, 微量进样器 ($1\mu L$ 和 $100\mu L$), 直尺, 表面皿, 乙醇试剂, 样品筛 (20—40 目), 微量注射泵控制器, 计时器, 保温控制仪 (加热带), 保温控制仪 (电炉), 温度显示器 (电炉), 微量注射泵主体, U 型反应管, 电炉, 转子流量计, 压力表, 皂膜流量计, 普通六通阀 (接填充柱), 气动自动进样阀 (接毛细管柱), 三通
2. 仪器: 氮气钢瓶 (黑色), 总阀, 减压阀, 表头 (总压), 表头 (输出压力), 空气发生器, 氢气发生器 (保证试验时水量处于上下限之间)
3. 药品: $\gamma - Al_2O_3$ 小球催化剂, 石英砂, 乙醇

4 实验注意事项

1. 系统必须不漏气
2. 在实验过程中热电偶的位置必须固定不变
3. 由于使用气相色谱分析尾气组成, 所以尾气管路必须保温, 确保加热带开关打开
4. 氮气的流速以及乙醇的进样速度在实验过程中必须保持稳定
5. 实验过程中要勤观察, 尤其要注意反应温度波动情况

5 实验步骤

详见“流动法测定 Al_2O_3 小球催化剂乙醇脱水的催化性能修改后步骤”文档.

6 拓展实验设计

升高反应温度至 $170^{\circ}C$, 使生成乙烯的反应占主导, 无法控制反应前后体积近似不变.

7 实验现象记录

1. 反应后催化剂的颜色变化

8 数据处理

1. 根据 $n_B = \frac{q_{C_2H_5OH} \times \rho_{C_2H_5OH}}{M_{C_2H_5OH}}$ 求出单位时间通入反应体系乙醇的物质的量 n_B , 式中 $q_{C_2H_5OH}$, $\rho_{C_2H_5OH}$, $M_{C_2H_5OH}$ 分别为乙醇进样速度, 乙醇在进样温度 (室温) 时的密度, 乙醇的摩尔质量. 单位时间通入反应体系 N_2 的物质的量 n_D 由 $q_{N_2}P = n_DRT$ 求出, 式中 q_{N_2} 为皂膜流量计标定的载气氮气的流速, T , P 分别为标定时室的室温大气压.
2. 根据相关定义求出并正确表示各温度下乙醇的转化率及生成乙烯和乙醚的选择性, 以及接触时间, 空速, 收率和时空收率.
3. 根据式 (9) 计算各温度下乙醇脱水催化反应速率常数 k_T .
4. 分别计算各温度下乙醇脱水生成乙烯和乙醚的反应速率常数 k_{T1} 和 k_{T2} .
5. 分别以 $\ln k_{T1}$ 和 $\ln k_{T2}$ 对 $\frac{1}{T}$ 作图, 从直线斜率求出乙醇脱水生成乙烯和乙醚的表观活化能 E_{a1} 和 E_{a2} .

表 1: 拟合参数

$T/^\circ\text{C}$	k_T/s^{-1}	$\frac{1}{T}/K^{-1}$	k_{T1}/s^{-1}	k_{T2}/s^{-1}	$\ln k_{T1}/\ln s^{-1}$	$\ln k_{T2}/\ln s^{-1}$
200	7.634×10^{-1}	2.113	1.063×10^{-2}	7.523×10^{-1}	-4.544	-0.2846
210	1.447	2.070	3.191×10^{-2}	1.416	-3.445	0.3475
220	2.322	2.028	9.713×10^{-2}	2.223	-2.332	0.7990
230	3.543	1.987	2.661×10^{-1}	3.274	-1.324	1.186
240	4.361	1.949	4.830×10^{-1}	3.873	-0.7278	1.354

表 2: 各温度下的转化率, 选择性和收率

$T/^\circ\text{C}$	乙醇转化率/%	乙烯选择性/ $s_1\%$	乙醚选择性/ $s_2\%$	乙烯收率/ $Y_1\%$	乙醚收率/ $Y_2\%$
200	11.893	1.393	98.55	0.170	11.718
210	20.953	2.205	97.80	0.464	20.489
220	30.889	4.184	95.78	1.294	29.583
230	42.457	7.511	92.40	3.192	39.228
240	48.678	11.07	88.81	5.392	43.230

表 3: 各温度下的时空收率

$T/^\circ\text{C}$	乙烯时空收率/ $\text{mol} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$	乙醚时空收率/ $\text{mol} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$
200	1.13×10^{-5}	8.00×10^{-4}
210	3.15×10^{-5}	1.40×10^{-3}
220	8.82×10^{-5}	2.02×10^{-3}
230	2.18×10^{-4}	2.68×10^{-3}
240	3.68×10^{-4}	2.95×10^{-3}

$$\text{乙醇液体空速} = \frac{q_v(C_2H_5OH)}{V_{0,cat}} = \frac{2.00 \times 10^{-3} \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}}{0.0501 \text{ g} / 0.2222 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}} = 8.87 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}.$$

表 4: 各温度下的空速与接触时间

$T/^\circ\text{C}$	总空速/ min^{-1}	接触时间/ min
200	3.62×10^2	2.76×10^{-1}
210	3.69×10^2	2.71×10^{-1}
220	3.77×10^2	2.65×10^{-1}
230	3.85×10^2	2.60×10^{-1}
240	3.92×10^2	2.55×10^{-1}

乙醇脱水生成乙烯表观活化能计算,

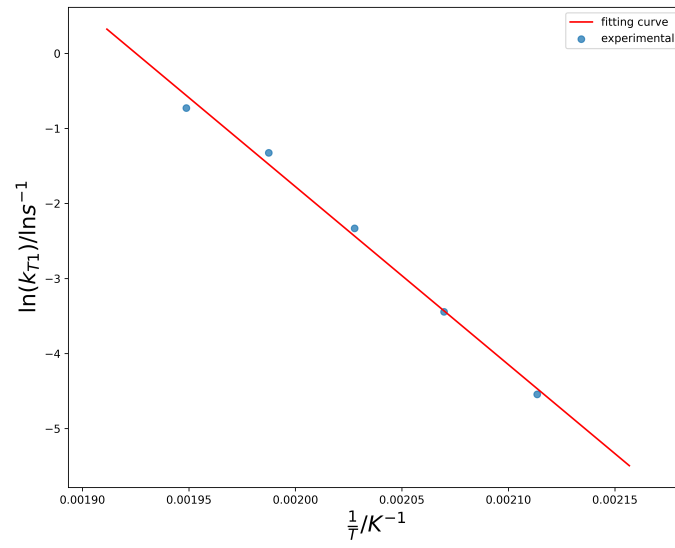


图 2: 反应速率常数 $\ln(k_{T1})$ 对温度 $\frac{1}{T}$ 作图

最小二乘法一次函数拟合结果如下,

$$\begin{aligned}
 \ln k_{T1} &= -2.372 \times 10^4 \times \frac{1}{T} + 45.67 \\
 E_{a1} &= 2.372 \times 10^4 \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \\
 &= 197.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\
 R^2 &= \frac{SSR}{SST} = \frac{\sum (\hat{k}_{T1,i} - \bar{k}_{T1})^2}{\sum (k_{T1,i} - \bar{k}_{T1})^2} \\
 &= 0.9928
 \end{aligned} \tag{13}$$

乙醇脱水生成乙醚表观活化能计算,

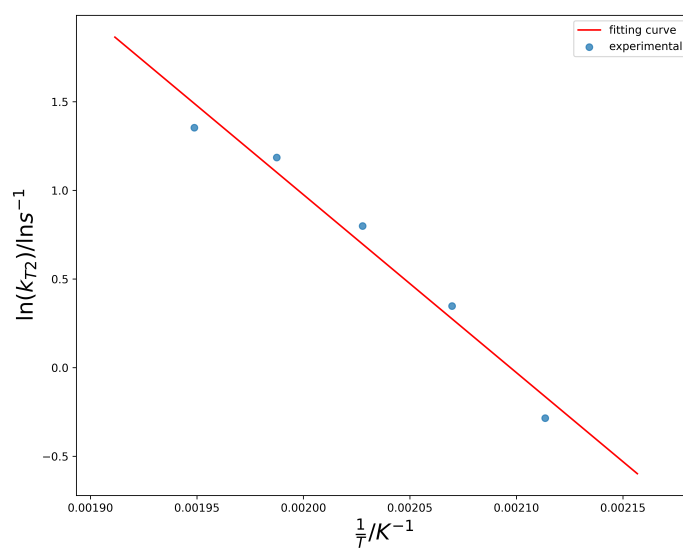


图 3: 反应速率常数 $\ln(k_{T2})$ 对温度 $\frac{1}{T}$ 作图

最小二乘法一次函数拟合结果如下,

$$\begin{aligned}
 \ln k_{T2} &= -1.004 \times 10^4 \times \frac{1}{T} + 21.05 \\
 E_{a2} &= 1.004 \times 10^4 \times 8.314 J \cdot mol^{-1} \\
 &= 83.47 kJ \cdot mol^{-1} \\
 R^2 &= \frac{SSR}{SST} = \frac{\sum (\hat{k}_{T2,i} - \bar{k}_{T2})^2}{\sum (k_{T2,i} - \bar{k}_{T2})^2} \\
 &= 0.9683
 \end{aligned} \tag{14}$$

9 思考题与讨论

1. 本次实验中转子流速计和皂膜流速计各有什么作用?

转子流速计可以粗略的测量气路中的 N_2 流速, 但精确流速需要用皂膜流量计测定; 并且转子流速计不能直接测定流速, 需要用皂膜流量计校正.

2. 流动法测定催化剂活化能的特点是什么? 有哪些注意事项?

反应物可以不断稳定的流经反应器, 生成物连续稳定地流出反应器. 实验中需要控制反应过程中反应条件 (温度/压力/流速等) 一致.

3. 如何通过改变反应条件, 控制平行反应的选择性?

由实验结果可知, 乙醇脱水生成乙烯的表观活化能比生成乙醚的表观活化能高, 因此升高反应温度, 乙烯选择性增加; 由反应方程式可知, 增加反应压力会抑制生成脱水生成乙烯.

4. 从阿伦尼乌斯公式来测定表观活化能时, 需要对反应有何控制?

$\ln k = -\frac{E_a}{RT} + b$, 反应速率常数的对数与温度的倒数作图, 通过斜率计算得到表观活化能, 因此需要保证温度的测量和对应反应速率常数的计算是可靠的. 反应速率常数除了受温度影响外, 其他环境因素如催化剂的种类/质量/是否中毒, 压力, 反应物流入体系的速度和生成物移除反应体系的速度, 这些因素反应在常数 b 中, 反应过程中都需保持恒定.

10 误差分析

1. 200°C 第一组数据弃用是因为反应刚开始时间较短未达到平衡;
2. 从 210°C 开始每一个温度乙醇都在未检测状态下反应 5min, 由于 210°C 时没有将微量注射泵设置的时间改为 20min, 因此导致 210°C 测得的最后一组数据没有乙醇进样, 出现错误.
3. 反应温度高时, 电炉温度显示器温度变化较大, 由于 250°C 下测得的第一组数据和另两组数据差距较大, 因此不计入平均值计算.

11 原始数据记录

室温/ $^{\circ}\text{C}$	大气压/kPa

表 5: 实验环境参数记录

物质	沸点/ $^{\circ}\text{C}$	摩尔校正因子 f_M
乙醇	78	
乙烯	-103.9	
乙醚	35	
乙醛	20.8	

表 6: 物质沸点和摩尔校正因子

$q_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}/(\text{mL} \cdot \text{min}^{-1})$	$\rho_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}/(\text{g} \cdot \text{mL}^{-1})$	$M_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}/(\text{g} \cdot \text{mol}^{-1})$	$q_{\text{N}_2}/(\text{mL} \cdot \text{min}^{-1})$

表 7: 实验参数记录

$n_B/(\text{mol} \cdot \text{min}^{-1})$	$n_D/(\text{mol} \cdot \text{min}^{-1})$

表 8: 反应物和载气流速记录

时间/hh:mm:ss	反应温度/ $^{\circ}\text{C}$

表 9: 实验过程热电偶温度波动记录

温度/°C	乙烯 $A_1/mV \cdot s$	乙醛 A_2	乙醇 A_3	乙醚 A_4

表 10: 峰面积记录

温度/°C	乙烯 n_1	乙醛 n_2	乙醇 n_3	乙醚 n_4

表 11: 面积归一法摩尔百分浓度