

文章编号:1673-5005(2007)02-0117-04

混合硫醇催化共氧化反应过程催化剂的有效因子研究

夏道宏, 王玉海, 孙 燕, 项玉芝

(中国石油大学 化学化工学院, 山东 东营 257061)

摘要:用室内实验的方法对气-液-固三相催化反应体系中不同粒径催化剂催化下混合硫醇的氧化反应动力学进行了研究,并依据球形催化剂假设,采用薄膜理论对反应体系中硫醇浓度分布进行了分析,计算出不同粒径催化剂的有效因子。结果表明,随着催化剂粒径减小,催化剂的有效因子增大,表观反应速率常数增加。

关键词:硫醇;催化氧化;反应动力学;催化剂;有效因子

中图分类号:TQ 021.1

文献标识码:A

Study on catalyst effective factor of the cooxidation of mixed thiols in gas-liquid-solid reaction system

XIA Dao-hong, WANG Yu-hai, SUN Yan, XIANG Yu-zhi

(College of Chemistry and Chemical Engineering in China University of Petroleum,
Dongying 257061, Shandong Province, China)

Abstract: The kinetics for the catalytic oxidation of mixed thiols with different catalyst particle sizes was studied in the gas-liquid-solid triphase reaction system. According to the spherical catalyst hypothesis and the Whiteman's membrane theory, the concentration distribution of thiol in the reaction system was analyzed and the catalyst effective factors were calculated. The experimental results demonstrate that the catalyst effective factor and the apparent reaction rate constant increase obviously with the catalyst particle sizes reducing.

Key words: thiol; catalytic oxidation; kinetics; catalyst; effective factor

混合硫醇催化共氧化反应动力学及机理研究更接近于工业生产实际情况,因此有重要意义^[1]。催化裂化汽油工业固定床脱臭,是一个典型的气-液-固多相催化反应过程。并且大多数工业固定床脱臭装置是流体并流向上流动的固定床反应器。对于这样的多相催化反应器,需要深入探讨流体的流动形态、气体及液体的滞流量、扩散、传质等规律。尽管人们对许多与催化裂化汽油工业固定床脱臭过程类似的化工过程进行了研究^[2-3],但针对催化裂化汽油工业固定床脱臭这一过程的研究报道很少。工业固定床脱臭催化剂载体一般为活性炭,活性炭颗粒不仅与颗粒强度、吸附能力有关,而且与脱臭效率密切相关,同时还会影响整套装置的操作性能、运转周期

等。在以固体为催化剂的多相催化反应中,反应物分子首先从相界面层进行外部扩散传质至催化剂颗粒外表面。在催化剂外表面上,一部分反应物开始反应,而由于固体催化剂的多孔性,使得催化剂的内表面积要比外表面积大得多,因此绝大多数处于催化剂颗粒外表面上的反应物分子,有可能沿着催化剂的孔道向颗粒内部传质,即发生内扩散。在内扩散的同时,反应物分子即可在孔道内表面上发生更为有效的催化反应。在催化裂化汽油固定床脱臭过程中,同样存在硫醇分子在催化剂载体活性炭颗粒内的扩散传质。笔者对正丁硫醇-叔丁硫醇催化共氧化反应过程催化剂的有效因子进行研究。

收稿日期:2006-08-09

基金项目:教育部优秀青年教师资助计划课题(20011863)

作者简介:夏道宏(1963-),男(汉族),山东曹县人,教授,博士,博士生导师,从事轻质油品化学与精制和燃料油品添加剂研究。

1 实验

1.1 实验条件

混合硫醇催化共氧化反应动力学测定原理、方法及实验步骤见文献[4]。反应体系为气-液-固三相反应体系,其中气相为氧,氧的纯度(体积分数)大于99.5%;液相为含有硫醇的石油醚(60~90℃)溶液,硫醇起始总浓度为0.012 mol/L;固相为活性炭负载的催化剂磺化酞菁钴(CoSPc),CoSPc在活性炭上的载量为0.025%(质量分数)。实验所用试剂均为分析纯化学试剂。反应温度为 $(35 \pm 0.1)^\circ\text{C}$,反应体系恒压为103 kPa,搅拌速度为1200 r/min,在此搅拌速度下可排除氧气外扩散对反应的影响。实验中所用活性炭为经过研细、筛分的北京光华木材厂GH-16型活性炭。

1.2 催化剂制备方法

以GH-16活性炭为载体,先将活性炭研细筛分,选取平均粒径为0.0630,0.0325,0.0214 cm的3种颗粒,在200℃活化6 h后,按活性炭上催化剂载量大小准确称取一定量的活性炭和催化剂磺化酞菁钴。首先将磺化酞菁钴溶于10% NaOH溶液中,再将称取的活性炭浸泡其中。活性炭吸附24 h后,催化剂碱液变成无色溶液,催化剂被完全吸附。滤出活性炭在120℃烘干,即制得负载型固体催化剂。在氮气保护下密封保存。在整个动力学实验过程中,需用同一批次制得的催化剂。

1.3 产物分析

采用SP-103气相色谱仪,以火焰光度检测器(FPD)进行产物检测。色谱柱为毛细管柱,柱长40 m,内径为0.32 mm,固定液OV-17。分析条件为:柱温200℃,汽化室温度160℃,检测器温度120℃;气体流速:氢气95 mL/min,空气180 mL/min,起始载气(氮)压力60.8 kPa,尾吹(氮)75 mL/min。在正丁硫醇-叔丁硫醇摩尔比为1:1的混合硫醇反应体系中,用粒径为0.0214 cm催化剂反应一定时间,得到的石油醚反应液作分析样品。气相色谱定性分析采用加入标准物的峰增加法。产物分析结果表明,在正丁硫醇-叔丁硫醇催化共氧化反应过程中,有3种二硫化物生成,其结构为

- (1) $t - \text{C}_4\text{H}_9\text{SSC}_4\text{H}_9 - t$,
- (2) $n - \text{C}_4\text{H}_9\text{SSC}_4\text{H}_9 - t$,
- (3) $n - \text{C}_4\text{H}_9\text{SSC}_4\text{H}_9 - n$.

定量分析结果表明,产物(3)是主要产物,其摩尔分率为66.7%,产物(2)为30%,产物(1)仅为3.6%。

这说明在气-液-固三相体系中,不同硫醇分子之间在催化共氧化时存在相互作用。

2 结果分析

2.1 内、外扩散对反应的影响

气-液-固三相反应过程复杂,为了考察氧气外扩散的影响,在不同搅拌速度下,测定了正丁硫醇-叔丁硫醇摩尔比为1:1时混合硫醇氧化反应进行30 min和50 min时的硫醇总转化率。实验结果表明,当搅拌速度大于1200 r/min时,硫醇转化率不随搅拌速度增加而增加,氧气外扩散的影响被消除。

为了考察内扩散对反应的影响,选用3种平均粒径为0.0630,0.0325,0.0214 cm的催化剂进行实验。图1是正丁硫醇-叔丁硫醇摩尔比为1:1的混合硫醇在上述3种不同粒度催化剂催化下反应70 min时硫醇总转化率与催化剂粒径的关系。

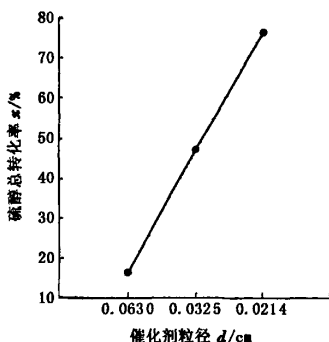


图1 催化剂粒径对硫醇转化率的影响

图1表明,随着催化剂粒径减小,硫醇转化率明显增加,内扩散对硫醇氧化反应具有重要影响。在整个反应过程中,氧气大大过量,因此可以认为在整个体系中氧气始终饱和溶解于硫醇石油醚溶液中,即氧气在液相中的浓度几乎没有变化。而相比较来说,液相中硫醇的浓度随着反应的进行逐渐减小。此外,从分子体积考虑,氧分子在催化剂微孔内的扩散要比硫醇分子容易得多,因此内扩散对硫醇氧化反应的影响主要是硫醇分子的扩散所致。这一分析与文献报道结果一致^[5]。

2.2 不同粒径催化剂催化正丁硫醇-叔丁硫醇共氧化反应动力学

对于正丁硫醇与叔丁硫醇摩尔比为1:1的混合硫醇体系,不同粒径催化剂催化混合硫醇氧化反应时硫醇总浓度随时间的变化关系如图2所示。图2中的点为实验测定值,线用以下公式拟合得到:

$$c_{\text{RSH}} = a_0 + a_1 t + a_2 t^2. \quad (1)$$

其中, a_0, a_1, a_2 为实验拟合参数。从图2可以看出, 催化剂颗粒越小, 硫醇总浓度随反应时间变化就越大, 表明催化剂的催化效率就越高。实验测定点与拟合线吻合较好。

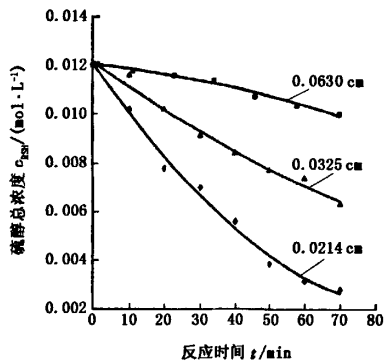


图2 催化反应时混合硫醇总浓度随时间的变化

以不同反应时刻测定的硫醇总浓度的负对数对时间 t 做图, 得到图3。图3表明, 在各种粒径催化剂催化下硫醇氧化反应的 $-\ln c \sim t$ 均为直线, 因此可以认为混合硫醇催化共氧化反应对硫醇为总一级反应。若混合硫醇氧化反应速度以单位体积催化剂单位时间硫醇的反应摩尔数变化表示, 可求出各种粒径催化剂催化混合硫醇氧化反应的表观速率常数 k_o , 结果见表1。

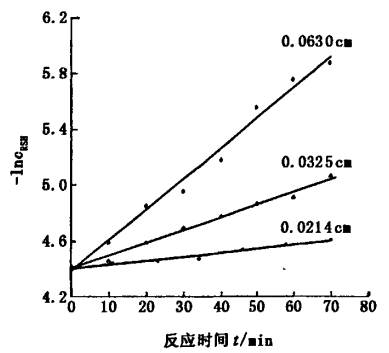


图3 混合硫醇共氧化反应 $-\ln c_{RSH}$ 与时间的关系

在以活性炭为载体制得的负载 CoSPc 催化剂催化正丁硫醇-叔丁硫醇共氧化过程中, 活性炭粒径直接影响硫醇催化氧化反应速率常数(表1)。硫醇催化氧化反应主要是在活性炭表面上进行, 而活性炭外表面积与内表面积之比值是很小的, 一般在 $1 \times 10^{-5} \sim 4 \times 10^{-5}$ [6]。在活性炭用量不变时, 减小活性炭颗粒直径, 既能增加活性炭的外表面积, 又使得活

性炭内表面对催化反应更为有效, 因而使得硫醇氧化反应速率大大增加。在工业固定床脱臭生产条件许可的情况下, 应尽可能减小催化剂床层中催化剂载体的粒径, 这样更有利于提高脱臭效率。

表1 不同粒径催化剂催化下混合硫醇共氧化反应的表观速率常数

催化剂颗粒平均直径 d_p/cm	表观反应速率常数 k_o/s^{-1}
0.0630	0.02694
0.0325	0.09117
0.0214	0.2184

2.3 反应物浓度分布分析及催化剂效率因子计算

对气-液-固三相体系中正丁硫醇-叔丁硫醇催化共氧化反应过程做下述假设: (1) 以浸渍法制得的 CoSPc 活性炭催化剂呈球形, 其微孔为均匀分布的圆柱型孔; (2) 正丁硫醇-叔丁硫醇作为一个反应物组分进行反应; (3) 由于搅拌速度剧烈, 反应过程中液相及气相均呈全混流方式。若以 A 代表气相反应物氧, B 代表液相反应物硫醇, C 代表固体催化剂, 则气-液-固三相反应过程中反应物 A、B 的浓度分布如图4所示。

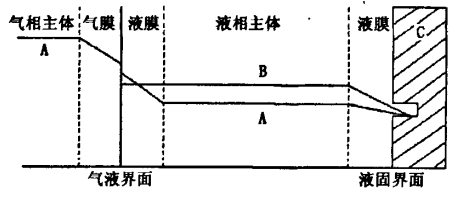


图4 气-液-固三相催化反应过程中反应物 A 和 B 的浓度分布

采用薄膜理论对体系中反应物浓度分布进行分析 [7]。反应物氧(A)首先穿过气-液界面至液相主体, 然后穿过液-固界面至催化剂微孔内再进行扩散及反应; 反应物硫醇(B)从液相主体穿过液-固界面, 然后进行扩散及反应。由上述动力学实验结果及分析可知, 在整个催化共氧化过程中, 氧的外扩散影响可以被消除, 而其内扩散对氧化反应的影响比硫醇分子内扩散影响小得多, 因此对于反应表观级数对硫醇为总一级的混合硫醇氧化反应来说, 下列稳态方程成立:

$$R = k_s a_s (B_L - B_s), \tag{2}$$

$$R = k_* \eta B_s. \tag{3}$$

式中, k_* 为本征反应速率常数, s^{-1} ; a_s 为单位体积催化剂颗粒外表面积, cm^{-1} ; k_s 为液-固传质系数, cm/s ; B_L 和 B_s 分别为硫醇在液相中和催化剂表面的浓度, mol/L ; η 为催化剂的有效因子。

式(2)为液相主体至催化剂表面的传质速率方

程;式(3)为催化剂表面反应速率方程,包括内扩散影响。

实验测得的表观反应速率为

$$R = k_s B_L \quad (4)$$

由式(2)~(4)可得

$$\frac{1}{k_o} = \frac{1}{k_s a_s} + \frac{1}{k_* \eta} \quad (5)$$

即总反应速率取决于硫醇的液-固传质阻力与反应阻力之和。

为了判断硫醇液-固传质阻力对反应速率的影响,采用搅拌淤浆反应器液-固传质系数公式进行计算^[8],得到在不同粒径催化剂催化下正丁硫醇-叔丁硫醇共氧化反应过程中硫醇的液-固传质系数 k_s (表2)。 k_s 的计算值符合文献报道数值范围^[9]。

由表2可以看出,各种催化剂粒径下所求得的 k_s 均较大,所以 $k_s a_s$ 也较大,故反应过程中硫醇分子的液-固传质阻力与反应阻力相比可以忽略,因此由式(5)可导出

$$k_o = k_* \eta \quad (6)$$

对于球形催化剂催化下的一级反应^[10],根据有关公式可计算出催化剂的有效因子,结果见表2。

表2 不同粒径催化剂的液-固传质系数 k_s 和有效因子 η

d_p/cm	$k_s \times 10^2 / (\text{cm} \cdot \text{s}^{-1})$	$k_s a_s / \text{s}^{-1}$	η	k_* / s^{-1}
0.0630	2.717	2.588	0.10	
0.0325	3.069	5.666	0.34	0.2663
0.0214	3.314	9.292	0.82	

从表2数据可以看出,在正丁硫醇-叔丁硫醇催化共氧化过程中,即使采用颗粒很小的催化剂,内扩散影响也无法消除,且随着催化剂粒径增加,有效因子迅速降低。

影响催化剂有效因子的因素较多,如反应温度、反应物浓度、催化剂颗粒以及扩散速率等。化学反应速率对温度的变化很敏感,而扩散速率对温度变化敏感程度相对来说要低得多,提高温度将使得催化剂有效因子 η 降低;催化剂颗粒、形状、孔隙率、孔道曲折程度等也对有效因子有影响。通常情况下,反应物在催化剂微孔内的扩散形式有两种^[11],一是体相扩散(bulk diffusion),指分子扩散在孔径大于分子平均自由程的粗孔(孔径约 $1 \times 10^{-7} \text{ m}$)中发生,主要是分子与分子之间的碰撞所产生的阻力。另外一种是kundsens扩散,指分子扩散在孔径小于分子平均自由程的微孔(一般小于 $5 \times 10^{-9} \text{ m}$)中发生。扩散阻力主要来自分子与内表面间的碰撞,这

种扩散阻力比体相扩散阻力大得多。而活性炭的平均孔径一般为 $(20 \sim 40) \times 10^{-10} \text{ m}$,因此硫醇分子在活性炭微孔内的扩散形式主要是kundsens扩散。分子直径越大,kundsens扩散阻力就越大,所以尽管在处理混合硫醇的氧化反应时,叔丁硫醇与正丁硫醇作为一个反应组分考虑,但二者扩散阻力明显不同。提高催化剂有效因子的方法有多种,除尽可能采用细颗粒外,还可以通过改变催化剂的工程结构来降低内扩散阻力。目前有利利用双孔结构催化剂以及采用非均匀浸渍催化剂制备技术来改善催化剂效率因子的报道^[12]。

3 结 论

(1)在其他条件一定时,不同粒径催化剂催化正丁硫醇与叔丁硫醇共氧化反应的表观速率常数不同。随着催化剂粒径减小,表观速率常数增加。

(2)采用薄膜理论对气-液-固三相体系中正丁硫醇与叔丁硫醇共氧化过程浓度分布进行分析,并通过实验证明混合硫醇催化氧化反应催化剂的有效因子与催化剂活性炭颗粒直径密切相关。

(3)依据球形催化剂假设,3种平均粒径为0.0630,0.0325,0.0214 cm的催化剂的有效因子分别为0.10,0.34,0.82。反应的本征速率常数为 0.2663 s^{-1} 。

参考文献:

- [1] XIA Dao-hong, SU Yi-xun, QIAN Jia-lin. Study on the oxidation mechanism of mixed thiols in light oil sweetening(1): kinetics and mechanism of homogeneous catalytic cooxidation of mixed 2-Methyl-2-propanethiol and ethanethiol[J]. Ind Eng Chem Res, 1995, 34(6): 2001-2005.
- [2] SNIDER J W, PERONA J J. Mass transfer in a fixed-bed gas-liquid catalytic reactor with concurrent upflow[J]. AIChE J, 1974, 20(6): 1172-1177.
- [3] VOYER R D, MILLER A I. Improved gas-liquid contacting in cocurrent flow[J]. Can J Chem Eng, 1968, 46(5): 335-341.
- [4] XIA Dao-hong, SU Yi-xun, QIAN Jia-lin. Study on the oxidation mechanism of mixed thiols in light oil sweetening(3): apparent kinetics of the catalytic cooxidation of mixed thiols in gas-liquid-solid systems[J]. Ind Eng Chem Res, 1999, 38(4): 1291-1294.
- [5] LEITAO A, COSTA C, RODRIGUES A. Studies on the impregnation step of the mercox process[J]. Chem Eng Sci, 1987, 42(10): 2291-2299.

(下转第125页)

- olymeryzation and utilization of oligomer [J]. Petrochemistry and Engineering Development, 2000, 8(4): 52-55.
- [5] 温陵生, 刘亚娟, 张武阳, 等. 固体磷酸催化剂的活性相[J]. 高等学校化学学报, 1994, 15(3): 428-430.
WEN Ling-sheng, LIU Ya-juan, ZHANG Wu-yang, et al. The active phase of solid phosphoric acid catalysts[J]. Higher College Chemistry Journal, 1994, 15(3): 428-430.
- [6] 温陵生, 张强, 徐征, 等. 烯烃齐聚固体磷酸催化剂[J]. 石油化工, 1994, 23(4): 225-229.
WEN Ling-sheng, ZHANG Qiang, XU Zheng, et al. The solid phosphoric acid catalysts of alkene oligopolymerization[J]. Petroleum Chemistry and Engineering, 1994, 23(4): 225-229.

(编辑 刘为清)

(上接第116页)

- 环境科学, 2003, 7: 18-23.
DENG Song-sheng, ZHOU Ming-lai. Compact oil-water separation technology and equipment[J]. Chongqing Environment Science, 2003, 7: 18-23.
- [2] MOLLER T H, DICKS B, GOODMAN C N. Fisheries and mariculture affected by oil spills[C]//2005 International Oil Spill Conference. Miami Beach, FL, United States: Global Engineering Documents, c2005: 3 127-3 130.
- [3] 陆耀军, 薛敦松. 油水重力分离数学模型[J]. 石油学报: 石油加工, 1999, 15(3): 34-41.
LU Yao-jun, XUE Dun-song. A mathematical model for gravity oil water separation [J]. Journal of Petroleum (Petroleum Processing), 1999, 15(3): 34-41.
- [4] MERLIN F X, POUTCHKOVSKY A. Behavior of crude oil spills: new experimental devices [C]//SPE International Conference on Health, Safety and Environment in Oil and Gas Exploration and Production. Calgary, Alta, Canada: Society of Petroleum Engineers, c2004: 1091-1098.
- [5] VENTIKOS N P. A high-level synthesis of oil spill response equipment and countermeasures[J]. Journal of Hazardous Materials, 2004(107): 51-58.
- [6] 王致清. 流体力学基础[M]. 北京: 高等教育出版社, 1985.
- [7] YASSERK. Downhole oil water separation systems in high volume/high HP application [C]//SPE Latin American and Caribbean Petroleum Engineering Conference. Port-of-Spain, Trinidad, 2003.
- [8] 张远君, 王慧玉, 张振鹏. 两相流体动力学[M]. 北京: 北京航空学院出版社, 1987.

(编辑 沈玉英)

(上接第120页)

- [6] 陈敏恒, 翁元垣. 化学反应工程基本原理(修订本)[M]. 北京: 化学工业出版社, 1986.
- [7] WHITEMAN W G. A preliminary experimental confirmation of the two-film theory of gas absorption[J]. Chem Met Eng, 1923, 29(1): 146-148.
- [8] BOON-LONG S, LAGUERIE C, COUDERC J P. Mass transfer from suspended solids to a liquid in agitated vessels[J]. Chem Eng Sci, 1978, 33(7): 813-819.
- [9] CHAUDHARI R V, RAMACHANDRAN P A. Three phase slurry reactors[J]. A I Ch E J, 1980, 26(2): 177-201.
- [10] KOMIYAMA H, SMITH J M. Sulfur dioxide oxidation in slurries of activated carbon[J]. A I Ch E J, 1975, 21(4): 664-676.
- [11] MASAMUNE S, SMITH J M. Pore diffusion in silver catalysts[J]. A I Ch E J, 1962, 8(2): 217-221.
- [12] SMITH T G, CARBERRY J J. On the use of partially impregnated catalysts for yield enhancement in non-isothermal non-adiabatic fixed bed reactors[J]. Can J Chem Eng, 1975, 53(3): 347-349.

(编辑 刘为清)