

# 升华速度方程式的模型判别

刘 大 壮      孙 培 勤

(催化研究室)

## 提 要

当我们研究室导出了升华速度方程式,建立了活性组分升华流失动力学,提出了积分法实验验证之后,就需要提出一套实验设计和数据处理的方法,本文的目的就是解决这个问题。

本文先通过误差分析,提出予实验选定实验条件的判别标准,继而介绍了用序贯的思想设计实验,用最优方法进行参数估值的方法。

我们把反应过程中活性组分不断升华流失的固体催化剂叫做升华型催化剂。这种催化剂大多是以盐类或氧化物为活性组分,负载于载体之上。按照谢有畅等人的研究,它们常常自发地呈单分子层分布在载体上。对于活性组分单层分布的升华型催化剂,升华流失的实质是被吸附的活性组分在载体上的脱附。据此,刘大壮曾和赵振兴<sup>[1]</sup>导出了升华速度方程式:

$$-\frac{dC_s}{dt} = k_s V C_s^S \quad (1)$$

式中 $C_s$ 为单位质量载体上所含活性组分的质量, $t$ 为反应时间, $k_s$ 为升华系数, $V$ 为单位质量载体上单位时间通过的反应气体积,简称空速, $S$ 为升华级数。

当脱附达到平衡时, $S$ 就是弗朗德里奇吸附等温式中的指数 $n$ ,一般在1~10之间, $n$ 值亦即 $S$ 值是温度的函数,它与绝对温度 $T$ 的乘积是一常数。

因此,和一般的化学动力学方程式不同,升华速度方程式中的升华级数是随温度变化的,在模型判别时比化学动力学更为复杂。于是,在建立活性组分升华流失规律的理论时,除了物理模型、数学模型、实验手段之外,一个实用的模型判别法即升华级数的确定法也是不可缺少的一部分。本文以 $\text{HgCl}_2$ -活性炭升华速度方程式的建立为例,说明如何用序贯设计来安排实验,处理数据和模型判别。

## 一、实验方法和数学模型

升华机理确定之后,研究活性组分升华流失规律,就是通过实验求出升华级数和升华系数的问题。按照我们几年来的实践结果,比较实用的还是积分测定法。手续是:取一定量的催化剂,装入无梯度反应器中,在一定温度和一定空速下通入反应气体,反应一定时间后,取出催化剂,对比反应前后活性组分的含量变化,用式(1)的积分式求算升华级数 $S$ 和升华系数 $k_s$ ,积分式是:

$$S=1 \text{ 时 } \quad \theta = C_s / C_{s0} = \exp(-k_s V t) \quad (2)$$

$$S \neq 1 \text{ 时 } \theta = C_s / C_{s0} = [1 + (S-1)C_{s0}^{-1}k_s Vt]^{-\frac{1}{S-1}} \quad (3)$$

显然, 升华级数 $S$ 不同, 描述 $Vt$ 和 $\theta$ 关系的数学模型就不相同, 模型判别的目的在于先确定升华级数, 然后定出相应的 $k_s$ 值。

## 二、予实验确定反应苛化条件的标准

升华型催化剂在工厂中寿命是以年、月为单位, 要很长时间才能看到固相含量的明显降低, 但在实验室工作, 计时的单位应是小时, 反应时间相差很多, 而活性组分流失的程度要相当明显, 这是实验室工作的根本困难。要克服这个困难, 就要苛化反应条件, 苛化的手段无非是提高反应温度、加大空速等办法; 苛化的效果如何, 只有先作予实验进行判断。

于是, 这就提出了一个问题: 予实验时, 活性组分流失(以 $\theta$ 表示)到什么程度, 才算含量明显降低或比较明显降低, 从而为正式实验选定反应条件呢? 这要从对式(2)和式(3)的误差分析进行讨论:

当 $S=1$ 时, 式(2)可以写为:

$$\ln \theta = -k_s Vt$$

两边取对数:

$$\ln(-\ln \theta) = \ln k_s + \ln Vt$$

$$\frac{\partial(-\ln \theta)}{-\ln \theta} = \frac{\partial k_s}{k_s}$$

$$\frac{\partial \theta}{\theta \ln \theta} = \frac{\partial k_s}{k_s}$$

$$\frac{\Delta k_s}{k_s} = \frac{\Delta \theta}{\theta \ln \theta} \quad (4)$$

对于一定的分析手续和分析装置来说,  $C_s$ 的绝对误差是一定值, 因为 $C_{s0}$ 可以通过反复分析核对得到较为准确的值, 所以 $\theta$ 的绝对误差也是一个定值,  $\Delta \theta$ 可以看作一个常量。但是, 这时 $k_s$ 的相对误差( $\Delta k_s/k_s$ )并没有被确定下来, 它与 $\theta$ 大小有关, 决定于 $1/(\theta \ln \theta)$ , 具体计算结果是:

$\theta$	0.10	0.20	0.30	0.40	0.50	0.60	0.65
$\frac{-1}{\theta \ln \theta}$	4.34	3.11	2.78	2.73	2.89	3.26	3.57
$\theta$	0.70	0.80	0.85	0.90	0.95	0.99	
$\frac{-1}{\theta \ln \theta}$	4.00	5.60	7.24	10.55	20.5	100.5	

从这里可以看到, 当 $\theta=0.99$ 时,  $\Delta \theta$ 的绝对误差对于 $k_s$ 的相对误差的影响, 要放大百倍之多, 当 $\theta=0.90$ 时, 还要放大10倍。因此, 要想求得准确的升华系数,  $\theta$ 降低太少是不行的。

随着 $\theta$ 不断降低,放大的倍数逐渐减少,到0.4~0.3之间最小,再继续降低,放大倍数就又升高了。 $\frac{\Delta k_s}{k_s}$ 最小时的 $\theta$ 值,可以从式(4)求极值得到( $\Delta\theta$ 看作常量):

$$\frac{d\left(\frac{\Delta k_s}{k_s}\right)}{d\theta} = \Delta\theta [d(\theta \ln \theta)^{-1}] / d\theta = 0$$

解之,得:

$$\theta = e^{-1} = 0.368$$

$$\frac{-1}{\theta \ln \theta} = 2.71$$

用类似的办法处理式(3):

$$\ln(\theta^{1-S} - 1) = \ln(S-1) C^{S-1}_{s0} + \ln Vt + \ln k_s$$

$$\frac{\partial(\theta^{1-S} - 1)}{\partial \theta^{1-S} - 1} = \frac{\partial k_s}{k_s}$$

$$\frac{\Delta k_s}{k_s} = \frac{(1-S)\theta^{-S}\Delta\theta}{\theta^{1-S} - 1} \quad (5)$$

令

$$y = \frac{(1-S)\theta^{-S}}{\theta^{1-S} - 1}$$

在 $S=2$ 时:

$\theta$	0.10	0.20	0.30	0.40	0.50	0.60	0.65
$y$	11.1	6.25	4.76	4.17	4.00	4.17	4.40

  

$\theta$	0.70	0.80	0.85	0.90	0.95	0.99
$y$	4.76	6.25	7.84	11.1	21.1	101

在 $S=3$ ,或4时,也有类似结果,不再罗列,不同升华级数时 $y$ 的最小值也可用对式(5)求极值得到,结果是:

$$\theta^{S-1} = \frac{1}{S}$$

$s$	1.5	2	3	3.5	4
$\theta$	0.44	0.50	0.54	0.61	0.63

若用不同 $\theta$ 值的 $y$ 值与 $\frac{\Delta k_s}{k_s}$ 极小时的 $y$ 值相比, 可得下表:

$\theta$	0.99	0.95	0.90	0.85	0.80	0.70	0.65	0.60	0.50	0.4
$s=1$	37.08	7.56	3.09	2.67	2.07	1.48	1.32	1.20	1.07	1.01
$s=2$	25.25	5.28	2.78	1.96	1.57	1.19	1.10	1.04	1.00	1.04
$s=3$	19.50	4.15	2.25	1.63	1.33	1.08	1.02	1.00	1.03	1.14
$s=4$	16.06	7.49	1.94	1.44	1.21	1.03	1.00	1.00	1.08	1.26

从这里可以看到, 当 $\theta = 0.4 \sim 0.65$ 时,  $k_s$ 的相对误差一般不大于可能最小相对误差的1.3倍; 在 $\theta = 0.65 \sim 0.85$ 时, 不大于2.7倍, 当 $\theta$ 大于0.90时,  $k_s$ 的相对误差就急剧增加。

所以, 我们划定, 在 $\theta$ 大于0.85时, 是活性组分含量没有明显降低的区域; 在 $\theta = 0.85 \sim 0.65$ 时, 是活性组分含量比较显著降低的区域; 在 $\theta = 0.65 \sim 0.4$ 时, 是活性组分含量显著降低的区域。予实验的目的, 就在于寻找 $\theta = 0.85$ 以下所需要的苛化条件。

例如, 我们在空速比工厂放大17倍, 温度为 $150^\circ\text{C}$ 、 $200^\circ\text{C}$ 下, 进行反应分别为1.5小时和两小时, 结果发现,  $150^\circ\text{C}$  (1.5小时) 下 $\theta = 0.98$ , 温度太低, 不宜选为正式实验的条件,  $200^\circ\text{C}$  (2小时) 下 $\theta = 0.79$ , 在活性组分含量比较显著降低的区域, 可以进行正式实验。

### 三、实验的序贯设计

实验的序贯设计的基本思想是<sup>[2]</sup>: “信息在过程中有交流、反馈, 因此能最大限度的利用已进行的实验所提供的信息, 使后续的实验被安排在此刻最优的条件下进行。”

为了充分利用予实验已经取得的信息, 我们将予试验的结果 $\theta = 0.79$ ,  $V_t = 2.907$  ( $\text{m}^3/\text{kg}$ ) 分别代入式(2)和式(3), 假定 $S = 1, 2, 3, 4$ , 计算其 $k_s$ 值:

$s$	1	2	3	4
$k_s$	0.08109	0.7697	7.340	70.31

再假定时间延长一倍(4小时), 其他条件不变, 推算出这时的 $C_s$ 值:

$s$	1	2	3	4
$C_s \times 100$	7.41	7.76	8.00	8.18

实验实际测得,  $C_s = 7.7 \times 10^{-2}$ , 此值处在四个级数的中间, 由于实验有一定随机误差, 不能判定 $S$ 的具体数值, 但是, 看来把 $S$ 值的搜索范围缩小到1~4之间, 是可以相信的。大于4, 小于1的情况, 可以不予考虑。

假定反应时间再延长一倍(8小时), 其他条件不变, 在 $S = 1 \sim 4$ 时, 推算出其 $C_s \times 10^2$ 值依次是4.62, 5.76, 6.43, 6.89, 实验测得 $C_s = 6.1 \times 10^{-2}$ , 看来 $S$ 值在2与3之间。

为了进一步判定, 再推算反应时间为16小时的 $C_s$ 值,  $S = 1 \sim 4$ 时,  $C_s \times 10^2$ 依次为1.81,

.80, 4.92与5.66, 第四组实验在此条件下进行, 实测 $C_s = 4.6 \times 10^{-2}$ ,  $S$ 还在2~3之间, 因此,  $S$ 值基本可以确定, 实验可以不再进行, 可以进行 $S$ 的精估了。

#### 四、升华级数的确定

式(3)是非线性方程式, 我们试图用残差平方和最小作为确定升华级数的依据, 为此, 先作如下试探性计算:

- ①指定 $S$ 值(重点是2.0~3.0)
- ②根据实验的 $V_t$ 值和 $\theta$ 值, 用式(3)推求 $k_s$ 值。
- ③将四组 $k_s$ 值取平均( $\bar{k}_s$ )。
- ④利用指定的 $S$ 值, 推算的 $\bar{k}_s$ , 实验的 $V_t$ , 推算 $C_s$ 计算
- ⑤计算残差平方和 $S_x$ :

$$S_x = \sum_{i=1}^4 (C_{s\text{计}} - C_{s\text{实}})^2$$

结果如下:

$s$	1.5	2.0	2.1	2.2	2.3	2.4	2.5	2.6
$S_x \times 10^3$	7.91	4.59	4.05	3.56	3.11	2.70	2.35	2.06

  

$s$	2.7	2.8	2.9	3.0	3.5	3.7	3.9
$S_x \times 10^3$	1.86	1.76	1.77	1.86	3.09	3.70	4.32

结果说明,  $S$ 从1.5开始, 随着 $S$ 升高, 残差平方和逐渐减小, 到 $S = 2.8$ 最小, 此后, 又逐渐升高。这说明, 随 $S$ 的变化,  $S_x$ 极小值存在, 且这个极小值是唯一的。

对于给定区间存在极小值的问题, 可以用黄金分割法(0.618法)求取极小值点。为了进一步对升华级数进行精估, 我们选定搜索区间为 $S = 1 \sim 10$ , 按上面所讲顺序, 在计算机上进行搜索, 只经过15次迭代计算, 就迅速给出结果, 此时:

$$\begin{aligned} S &= 2.84934166 & \text{取 } S &= 2.85 \\ k_s &= 5.738161355 & \text{取 } k_s &= 5.738 \\ S_x &= 1.751 \times 10^{-3} \end{aligned}$$

用 $S = 2.85$ ,  $k_s = 5.738$ 和相应的 $V_t$ 值计算 $C_s$ , 与实验值符合甚好, 对比如下:

$t$ (小时)	2.0	4.0	8.0	16.0
$V_t$ ( $M^3/kg$ )	2.907	5.366	11.880	23.257
$c_{s\text{实验}} \times 100$	9.4	7.7	6.1	4.6
$c_{s\text{计算}} \times 100$	9.2	7.9	6.1	4.6

作为一个温度下的实验数据处理, 到此可以结束了, 要考虑其他温度的结果, 还需要依此顺序再作一遍。例如作了250℃下四组数据, 求得 $S = 2.66$ ,  $k_s = 15.948$ 。然后, 利用 $S$ ,

$k_s$ 与温度的关系,推算170℃、反应8小时的结果,并用实验验证符合甚好,推算150℃下的予实验结果,亦符合甚好,模型判别的实验,可以认为是完成了。

### 符 号 表

$C_s$ : 吸附在单位质量载体上的活性组分量 (kg活性组分/kg载体)

$C_{s0}$ : 反应开始时催化剂上的 $C_s$ 值

$k_s$ : 升华系数 ( $\text{kg}/\text{M}^3$ )

$S$ : 升华级数

$t$ : 反应时间 (小时)

$T$ : 绝对温度 (K)

$V$ : 单位时间通过单位质量载体的反应气体积 (载体空速) ( $\text{M}^3/\text{kg} \cdot \text{hr}$ )

$\theta, \theta = C_s/C_{s0}$  活性组分在载体上的残留分数

### 参 考 文 献

- [1] 刘大壮 赵振兴 “升华型催化剂活性组分流失规律”第三届全国催化会议论文摘要集 D组 22号 1986.6, 上海
- [2] 江体乾编著 “化工数据处理” P538 化学工业出版社 1984.4