

# 升华型催化剂失活级数

赵 振 兴

(化工系)

## 提 要

本文从升华流失动力学和失活动力学出发,通过回归计算,导出了升华型催化剂的失活级数与扩散阻力之间的关系

$$d = \frac{s+m-1}{m} + \frac{s-1}{m} \Phi(\phi) \quad (1)$$

其中,  $\Phi(\phi)$  可由文中给出的附图查得,或由下式近似计算

$$\Phi(\phi) = \frac{e^{0.1446\phi} - e^{-0.1446\phi}}{e^{0.1446\phi} + e^{-0.1446\phi}} = \text{th}(0.1446\phi) \quad (2)$$

式(1)和式(2)中,  $\phi = L\sqrt{k_r/De}$ , 梯尔模量;  $s$  和  $m$  分别为升华级数和反应级数。

**关键词:** 失活级数, 升华, 梯尔模量。

## 一、前 言

活性组分的升华流失是升华型催化剂失活的主要原因,其流失动力学与失活动力学可以表示为<sup>[1]</sup>

$$-\frac{d\theta}{dt} = k_s \theta^s \quad (1)$$

$$-\frac{da}{dt} = k_d a^d \quad (2)$$

式中,  $\theta$  是  $t$  时刻下, 催化剂中活性组含量,  $k_s$  为流失速度常数,  $s$  为升华级数;  $a$  为  $t$  时刻下, 催化剂的活性;  $k_d$  为失活速度常数,  $d$  为失活级数。当催化剂微孔对反应物的阻力较小时,

$$d = \frac{s+m-1}{m} \quad (3)$$

当扩散阻力较大时,

$$d = \frac{s+m/2-1}{m/2} \quad (4)$$

对于一级催化反应, 当催化剂中的活性组分含量为  $\theta$  时, 其反应速度可以表示为

$$-r_A = k_r(\theta)^m C_A \quad (5)$$

本文1987年6月22日收到。

式中,  $-r_A$  是反应物 A 的转化速度,  $k^r$  是以单位活性组分表示的速度常数,  $m$  是关于活性组分含量的反应级数,  $C_A$  是反应物 A 的浓度。当催化剂微孔对反应物 A 产生阻力时, 柱状催化剂的反应速度可以表示为

$$-r_A^* = (k^r \theta^m C_A) \frac{\text{th} \phi_d}{\phi_d} \quad (6)$$

式中,  $\phi_d$  为失活梯尔模量 (Thiele Modulus), 它与新催化剂的梯尔模量 ( $\phi$ ) 的关系为

$$\phi_d = \phi (\theta/\theta_0)^{m/2} \quad (7)$$

式中,  $\theta_0$  为新催化剂中活性组分的含量。催化剂的活性 ( $a$ ) 可以表示为

$$a = \frac{(\theta/\theta_0)^{m/2} \text{th}[\phi (\theta/\theta_0)^{m/2}]}{\text{th} \phi} \quad (8)$$

## 二、理论分析

为了使导出的失活动力学方程具有一般的形式 (2), 本文假定: 不同梯尔模量下的  $a \sim \theta$  关系可以表示为

$$a = [(\theta/\theta_0)^{m/2}]^b \quad (9)$$

将式 (9) 对时间 ( $t$ ) 求导数, 得

$$-\frac{da}{dt} = \frac{mb}{2} (\theta/\theta_0)^{mb/2-1} \cdot \frac{1}{\theta_0} \left(-\frac{d\theta}{dt}\right) \quad (10)$$

将式 (1) 代入到式 (10), 化简整理得

$$-\frac{da}{dt} = \frac{mb}{2} k_a \theta_0^{s-1} a^{(s+mb/2-1)/(mb/2)} \quad (11)$$

与式 (2) 比较, 可知

$$k_d = \frac{mb}{2} k_a \theta_0^{s-1} \quad (12)$$

$$d = \frac{s + mb/2 - 1}{mb/2} \quad (13)$$

$$\text{或} \quad d = \frac{s + m - 1}{m} + \frac{s - 1}{m} \cdot \frac{2 - b}{b} \quad (14)$$

$$\text{令:} \quad \Phi(\phi) = \frac{2 - b}{b} \quad (15)$$

$$\text{则} \quad d = \frac{s + m - 1}{m} + \frac{s - 1}{m} \cdot \Phi(\phi) \quad (16)$$

用这种方法处理问题的关键在于用式 (9) 代替式 (8) 后, 活性的计算值是否会产生较大的误差。

## 三、计算结果

由式(8)可知:

$$\lim_{(\theta/\theta_0)^{m/2} \rightarrow 0} a = 0, \quad \lim_{(\theta/\theta_0)^{m/2} \rightarrow 1} a = 1 \quad (17)$$

$$\lim_{\phi \rightarrow 0} a = [(\theta/\theta_0)^{m/2}]^2, \quad \lim_{\phi \rightarrow \infty} a = (\theta/\theta_0)^{m/2} \quad (18)$$

不同 $\phi$ 值和 $(\theta/\theta_0)^{m/2}$ 值的计算结果见表1。对式(9)等式两边取对数,得

$$\ln a = b \ln [(\theta/\theta_0)^{m/2}] \quad (19)$$

采用截矩为零的一元线性回归方法<sup>[2]</sup>, 分别对表1中不同 $\phi$ 值的数据进行了计算, 得到的 $b$ 值和相关系数见表2。从相关系数 $r > 0.99$ , 可知回归的结果是可信的。

表1 用式(8)计算的活性数据

$(\theta/\theta_0)^{m/2}$	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9
$\phi$									
1	0.01309	0.05183	0.1148	0.1996	0.3034	0.4231	0.5555	0.6975	0.8465
2	0.02075	0.07883	0.1671	0.2755	0.3950	0.5189	0.6429	0.7648	0.8539
3	0.02928	0.1079	0.2160	0.3351	0.4548	0.5709	0.6827	0.7909	0.8963
4	0.03802	0.1329	0.2503	0.3689	0.4823	0.5906	0.6953	0.7979	0.8993
5	0.04622	0.1523	0.2716	0.3856	0.4934	0.5971	0.6988	0.7995	0.8999
6	0.05371	0.1667	0.2840	0.3935	0.4975	0.5991	0.6997	0.7999	0.9000
7	0.06044	0.1771	0.2911	0.3971	0.4991	0.5997	0.6999	0.8000	0.9000
8	0.06640	0.1843	0.2951	0.3987	0.4997	0.5999	0.7000	0.8000	0.9000
9	0.07163	0.1894	0.2973	0.3994	0.4999	0.6000	0.7000	0.8000	0.9000
10	0.07616	0.1828	0.2985	0.3997	0.5000	0.6000	0.7000	0.8000	0.9000

表2 回归计算结果

$\phi$	$b$	$r$
1	1.836	0.9995
2	1.583	0.9969
3	1.403	0.9947
4	1.289	0.9943
5	1.214	0.9948
6	1.163	0.9958
7	1.126	0.9967
8	1.099	0.9975
9	1.078	0.9982
10	0.062	0.9987

根据式(15)及表Ⅰ中的数据, 计算了不同 $\phi$ 值下的 $\Phi(\phi)$ 值, 结果见图1。图1中 $\phi < 1$ 和 $\phi > 10$ 的 $\Phi(\phi)$ 计算方法与 $1 < \phi < 10$ 的方法相同, 其相关系数( $r$ )均大于0.99。

为了用一个数学表达式表示  
 $\Phi(\phi) \sim \phi$ 关系, 假定:

$$b = 1 + e^{-B\phi} \quad (20)$$

$$\text{或 } \ln(b-1) = -B\phi \quad (21)$$

仍采用一元线性回归方法对表2中数据求算B值, 得

$$B = 0.2891 \quad (22)$$

$$\text{相关系数 } r = 0.9991 \quad (23)$$

$$\text{故 } b = 1 + e^{-0.2891\phi} \quad (24)$$

$$\text{及 } \Phi(\phi) = \frac{1 - e^{-0.2891\phi}}{1 + e^{-0.2891\phi}} \quad (25)$$

$$\text{或 } \Phi(\phi) = \text{th}(0.1446\phi) \quad (26)$$

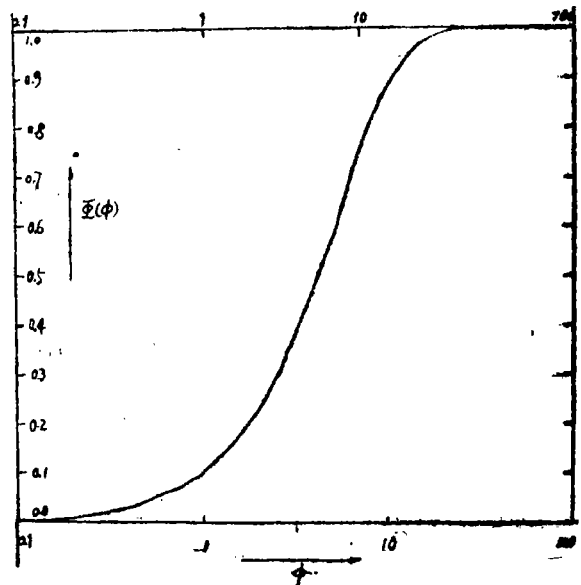


图 1

将式(26)代入到式(16), 得

$$d = \frac{s+m-1}{m} + \frac{s-1}{m} \text{th}(0.1446\phi) \quad (16)'$$

$$\text{当 } \phi = 0 \text{ 时, } d = \frac{s+m-1}{m} \quad (3)$$

$$\text{当 } \phi \rightarrow \infty \text{ 时, } d = \frac{s+m-1}{m} + \frac{s-1}{m} = \frac{s+m/2-1}{m/2} \quad (4)$$

#### 四、讨 论

任何一个催化反应, 其反应数  $m$  为一定值, 升华级数往往随梯尔模量增加, 结合式(16)'可知, 失活级数必定是梯尔模量的单调递增函数, 且与图1给出的S曲线类同。因此, 如果改变催化剂颗粒度, 进行失活动力学试验, 得到的  $d \sim \phi$  关系为S形曲线, 则说明这个催化剂的失活原因可能是活性组分的升华流失; 反之, 则不是活性组分升华流失造成催化剂的失活, 其失活机理还需考虑其它因素。

#### 五、结 论

本文给出了一级催化反应时, 升华型催化剂失活级数与梯尔模量间的数学关系

$$d = \frac{s+m-1}{m} + \frac{s-1}{m} \text{th}(0.1446\phi) \quad (16)'$$

其中,  $m$  为定值, 取决于反应的化学性。当反应涉及的活性中心为一个时,  $m = 1$ ; 涉及的活性中心为两个时,  $m = 2$ ; ……。因此, 仅仅进行不同颗粒度的升华流失动力学试验, 得到催化剂的升华级数之后, 根据式 (16)' 就可以确定这个催化剂的失活动力学级数。

### 参 考 文 献

- [1] Zhao Zhenxing and Liu Dazhuang, "THE LOSS KINETICS OF MERCURY CHLORIDE CATALYST BY SUBLIMATION" Proc of 3rd China-Japan-U.S.A. Symposium on Catalysis, 1987, Xiamen China, C-40  
 [2] 江体乾 "化工数据处理", 化学工业出版社 1984年 417页。

## DEACTIVATION ORDER OF SUBLIMING CATALYSTS

Zhao Zhenxing

(Department of Chemical Engineering)

### Abstract

A equation applied to describe the relation between the order( $d$ ) of deactivation of subliming Catalysts and the diffusion resistance has been developed by regression analysis from the loss kinetics by sublimation and the deactivation kinetics. This equation is

$$d = (s + m - 1) / m + \Phi(\phi) (s - 1) / m \quad (1)$$

Where  $s$  is the order of sublimation

$m$  is the order of reaction

The Value of  $\Phi(\phi)$  Can be found out at the figure given in this paper or calculated approximately by following equation

$$\Phi(\phi) = \text{th}(0.1446\phi) \quad (2)$$

Where  $\phi$  is the Thiele Modulus.

**Key words:** deactivation order; by sublimation; Thiele Modulus.