

北京化工学院

毕业设计论文选

1987

一九八三级本科毕业设计(论文)选

目 录

1. 低温甲醇洗汽液相平衡研究	化学工程专业	王 红	(1)
	指导教师	刘昆元 金彰礼	
2. 4—一甲基吡啶气相催化制异烟酸的研究	化学工程专业	殷万玲	(10)
	指导教师	黄子政	
3. 复杂物质有效能的计算	化学工程专业	张丽清	(18)
	指导教师	赵恩生	
4. 聚氯乙烯分离膜的溶剂和添加剂研究	高分子化工专业	施晓斌	(25)
	指导教师	孙本惠	
5. 聚丙烯腈水解的理论与应用研究	高分子化工专业	曹建平	(33)
	指导教师	杨大川	
6. 反应注射成型 (RIM) 聚氨酯体系流变性能测试	高分子材料专业	姜志国	(43)
	指导教师	潘碧莲 陈栋荣	
7. 通水式真空耙式干燥器设计	化工机械专业	顾家兰	(50)
	指导教师	王尚武	
8. RF—0.4旋叶压滤机设计	化工机械专业	张 勇	(55)
	指导教师	高淑芝	
9. 实验用塑料板材成型辅机——三辊压光机	塑料机械专业	张晓辉	(80)
	指导教师	郭炳钧	
10. L型挤出机头设计	橡胶机械专业	杨卫民	(94)
	指导教师	程 源	

11. 中国石化总公司发展部科技发展申报管理系统
管理工程专业 彭明业 (96)
 指导教师 曹培梁
12. 项目数据分析及模拟系统
管理工程专业 冯小平 吴学庚 (102)
 指导教师 王 政 王 亮
13. 非线性规划在辉焦配煤中的应用
管理工程专业 牛旭东 (112)
 指导教师 王 政 王 亮
14. 二维气相色谱技术的改进及在毛细管柱的定量分析
工业分析专业 姚 亨 (119)
 指导教师 于世林
15. 香豆素衍生物在胶束溶液中的分布及荧光特性的研究
工业分析专业 张秋禹 (131)
 指导教师 万超志 张兴康 徐广智
16. 用于光导纤维化学传感器的固定化试剂的研制
工业分析专业 林 杨 (139)
 指导教师 俞世音 柯以侃
17. 甲腈官能基螯合树脂的合成及其性能研究
工业分析专业 李 芬 (145)
 指导教师 张宝文 苗凤琴
18. 铝离子缓蚀剂在静态水中对碳钢腐蚀抑制作用的探讨
腐蚀与防护专业 唐继业 (153)
 指导教师 林玉珍
19. 高温下闭塞区内化学与电化学状态的变化
腐蚀与防护专业 范正林 (163)
 指导教师 周 明
20. 固定床反应器拟均相轴间扩散模型通用软件的开发
化学工程专业 任者福 (172)
 指导教师 李成岳

低温甲醇洗汽液相平衡研究

化学工程专业 王 红

指导教师 刘昆元 金彰礼

摘 要

本文采用修正的PR方程对低温甲醇洗有关物系中的13对二元体系进行了汽液平衡计算,得到了较好的结果。由实验数据回归出的二元相互作用参数用于三元物系的推算,计算值与实验值有较好的一致性,为低温甲醇洗工艺设计奠定了基础。

一、前 言

甲醇洗脱除酸性气体是一种技术先进、经济合理的净化工艺,国外已广泛采用低温甲醇洗来净化合成气,其典型工艺流程为五塔十三段吸收与解吸流程,涉及到吸收、精馏等相间传递过程。因此,CO₂、H₂、CO、H₂S、H₂O、Ar、N₂等物质与甲醇的汽液相平衡性质的准确计算,是甲醇洗工艺设计的关键之一。本工作的目的就是以文献公开发表的数据为依据,尝试采用修正的PR方程计算低温甲醇洗有关体系的汽液平衡,为低温甲醇洗工艺设计奠定基础。

国内外对甲醇洗体系的汽液平衡研究都很重视,但由于这一体系中各组分的分子性质差异较大,而且含有CH₃OH、H₂O等极性物质,因此这一体系的汽液平衡计算比较困难。Ferrel^[1]等曾对N₂-CO₂-H₂S-CH₃OH四元体系作过计算,上海化工研究院^[2]、皮银安^[3]、翁孟炎^[4]先后对不同的二元及多元体系作了计算,他们所采用的都是混合模型,计算中同时需要活度系数方程和状态方程的参数,比较麻烦。也有许多人采用另一种模型即状态方程法计算了甲醇洗体系的汽液平衡,Evelein^[5]和Ferrel^[6]、唐宏青^[7]分别用SRK方程、PR方程计算了一些体系,结果不太令人满意。近年来,适用于极性物系的状态方程方面的研究比较活跃,许多学者对^[8]^[9]^[10]两参数的立方型状态方程如SRK、PR方程作了修正,并保持了其计算简便的特点。使人们有可能采用状态方程法比较准确地计算极性物质的汽液平衡。至于对低温甲醇洗体系,哪一种方程更适用,这还需人们作大量的工作,逐步摸索,本工作将在这方面作些努力。

二、模型和计算

修正的PR方程

PR方程具有如下形式:

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T)}{v(v+b)+b(v-b)}$$

对纯物质: $a(T) = a(T_c) \cdot \alpha(T)$ (1)

$$b = b(T_c) = 0.0778 \frac{RT_c}{P_c}$$
 (2)

$$a(T_c) = 0.45724 \frac{R^2 T_c^2}{P_c^2}$$
 (3)

对 $\alpha(T)$ 的计算, 我们采用Mathias^[9] 1983年对SRK方程的修正形式:

$$\alpha^{0.5}(T) = 1 + m_i(1 - Tr) - P_i(1 - Tr)(0.7 - Tr)$$
 (4)

式中 P_i 为极性因子, 可由纯物质饱和蒸汽压数据回归求取。显然, 当 $P_i = 0$ 时, 方程即为PR方程原型。

$$m_i = 0.37464 + 1.54226\omega_i - 0.26992\omega_i^2 \quad (\omega_i < 0.5)$$
 (5)

$$m_i = 0.37946 + 1.48503\omega_i - 0.16442\omega_i^2 + 0.01666\omega_i^3$$

$$(\omega_i \geq 0.5)$$
 (6)

式(1)可改写为以下形式:

$$Z^3 - (1 - B)Z^2 + (A - 3B^2 - 2B)Z - (AB - B^2 - B^3) = 0$$
 (7)

其中:

$$A = \frac{aP}{R^2 T^2}$$
 (8)

$$B = \frac{bP}{RT}$$
 (9)

$$Z = \frac{Pv}{RT}$$
 (10)

解方程(7), 对汽液 Z 取最大值, 液相 Z 取最小值, 代入逸度系数计算式(11)中, 即可求得纯组分逸度系数:

$$\ln \frac{f}{p} = \ln \phi = Z - 1 - \ln(Z - B) - \frac{A}{2\sqrt{2}B}$$
 (11)

甲醇洗体系中含有 CH_3OH 、 H_2O 两种极性物质, 我们由它们的饱和蒸汽压数据^[12] 回归了极性因子 P_i , 其数值见表1。并作了汽液平衡计算, 结果列于表2中, 同PR方程原型

相比，饱和蒸汽压的计算有明显的改进，液相体积改进不明显。

对Mathias修正的SRK方程，我们也回归了CH₃OH、H₂O的极性因子Pi，结果一并列入表1中、汽液平衡计算结果见表3，可以看出两个方程对饱和蒸汽压的计算结果相当，但液相体积计算PR方程明显比SRK方程好。

表1 纯物质极性因子——Pi

物 质	温 度 范 围 (K)	点数	Pi	
			P—R	SRK
CH ₃ OH	263.15—512.58	26	0.1979	0.1188
H ₂ O	273.15—644.26	43	0.1311	0.0703

表2 纯物质汽液平衡计算结果 (PR方程)

物 质	温度范围 (K)	点数	EP (%)		EVL(%)	
			原型 PR	改进 PR	原型 PR	改进 PR
CH ₃ OH	263—512	26	3.8	0.9	21.0	20.8
H ₂ O	273—644	44	5.0	0.2	24.8	24.8

表3 纯物质汽液平衡计算结果 (SRK方程)

物 质	温度范围 (K)	点数	EP (%)		EVL(%)	
			原型SRK	改进SRK	原型SRK	改进SRK
CH ₃ OH	263—512	26	3.8	0.9	21.0	20.8
H ₂ O	273—644	44	8.5	0.3	40.6	40.5

因此，在混合物系计算中，我们主要采用修正的 PR 方程。对体系中的 CO₂、H₂、H₂S、CO 等非极性物系按 Pi= 0 处理，计算中所用到的临界常数和 偏 心 因 子 出 自 文 献[12]。

对于混合物系参数a、b的计算，我们采用如下混合规则：

$$a = \sum_{i=1}^c \sum_{j=1}^c x_i x_j a_{ij} \tag{12}$$

$$b = \sum_{i=1}^c \sum_{j=1}^c x_i x_j b_{ij} \tag{13}$$

$$a_{ij} = (1 - k_{ij})(a_i a_j)^{0.5} \quad (14)$$

$$b_{ij} = (1 - b_{ij}) \left(\frac{b_i^{1/3} + b_j^{1/3}}{2} \right)^3 \quad (15)$$

$$k_{ij} = K_{ij} + k_{ij} T/1000 \quad (16)$$

$$b_{ij} = b'_{ij} + b''_{ij} T/1000 \quad (17)$$

式中 k'_{ij} 、 k''_{ij} 、 b'_{ij} 、 b''_{ij} 是二元相互作用参数，由二元体系汽液平衡数据回归得到。

$$\ln \phi_i = (2 \sum_{j=1}^c x_j b_{ij} - b)(Z - 1)/b - \ln(Z - B)$$

$$- \frac{A}{B} \left[(2 \sum_{j=1}^c x_j a_{ij})/a - (2 \sum_{j=1}^c x_j b_{ij} - b)/b \right] \ln(1 + B/Z) \quad (18)$$

我们还采用原型混合规则即式 (27) ~ (29) 作了计算，并将几种结果作了比较。原型混合规则：

$$a = \sum_{i=1}^c \sum_{j=1}^c x_i x_j a_{ij} \quad (19)$$

$$b = \sum_{i=1}^c x_i b_i \quad (20)$$

$$a_{ij} = (1 - k_{ij})(a_i a_j)^{0.5} \quad (21)$$

二元体系汽液平衡计算：

下面先对各二元体系等温汽液平衡计算分别讨论，计算结果列在表 4 中。

(一) $\text{CH}_2\text{-H}_2\text{O}$ 体系

我们计算了 298.15~373.15K 之间的 6 个温度下的汽液平衡，总压相对误差在 0.6~1.3% 之间，汽相组成误差在 0.0033~0.0131 之间，从计算结果可以看出，采用有 P_i 的 PR 方程后有一定程度的改进，采用改进混合规则后效果更为明显。

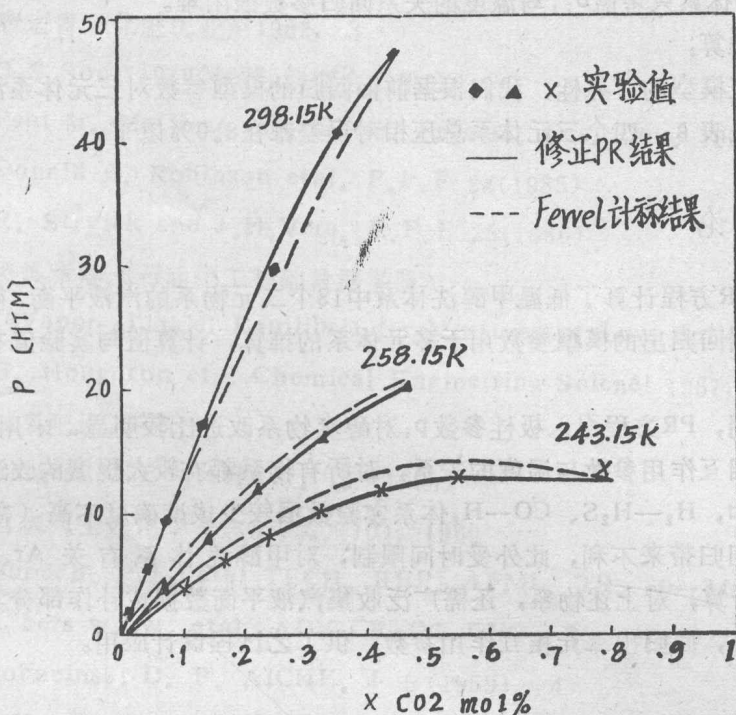
(二) $\text{CO}_2\text{-CH}_3\text{OH}$ 体系

$\text{CO}_2\text{-CH}_3\text{OH}$ 体系只有总压数据可以比较，计算的相对误差在 0.8~3.0% 之间，优于同体系 Ferrel 和上海化工研究院的计算结果，下图是 $\text{CO}_2\text{-CH}_3\text{OH}$ 体系 P-X 曲线，可以看出，计算值与实验值吻合较好。

(三) $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ 体系

对这一体系我们计算了 273.15~375.15K 之间 9 个温度下的汽液平衡，压力相对误差为 0.3~3.2%。从结果看，采用改进混合规则后的改进程度比加 P_i 要大得多。

(四) $\text{H}_2\text{S-CH}_3\text{OH}$ 体系



这一体系的实验数据较少，我们只计算了248.15, 258.15, 273.15K三个温度下的汽液平衡，总压相对误差在2.6~4.8%之间。

(五) $\text{H}_2\text{S}-\text{H}_2\text{O}$ 体系

我们对此体系303.15—443.15K之间8个温度作了计算，结果令人满意，总压相对误差在0.03~0.94%之间，汽相组成误差为0.0001~0.0027。

(六) $\text{CO}_2-\text{H}_2\text{S}$ 体系

这一体系的计算结果也比较好，总压相对误差在0.37~1.2%之间，汽相组成误差在0.0096~0.0282之间。

(七) $\text{CO}-\text{CH}_3\text{OH}$ 体系

由于常压下CO在 CH_3OH 中的溶解度较小，难以得到准确的实验数据，我们只对50~100大气压下的等温汽液平衡作了计算，计算的总压相对误差在2.1~3.3%之间。

以上二元物系等温计算表明，我们的模型比PR原型有了较大程度的改进，计算结果较令人满意。可以看出，加 P_i 后对醇水物系改进比较明显，而采用改进混合规则对所有的物系改进程度都很大。

对于等温汽液平衡计算，实际上可以不考虑二元相互作用参数与温度的关系，即式(16)、(17)中， $K'_{ij} = b''_{ij} = 0$ ，因此只需回归两个相互作用参数。但在不同的温度下，同一体系由实验数据回归出的二元相互作用参数值是不同的。因此，要在较大的温度范围得到准确的计算结果，必须考虑二元相互作用参数 k_{ij} 、 b_{ij} 与温度的关系。我们对 CH_3OH 、 CO_2 、 H_2O 、 H_2 、 CO 、 H_2S 六元物系所包括的15对二元体系中的13对求取了二元相互作用参数 k_{ij} (k'_{ij} , k''_{ij})， D'_{ij} 、 b'_{ij} ，列在表5中（其余两对物系 $\text{CO}-\text{H}_2\text{S}$ 、 $\text{CO}-\text{CO}_2$ 未能查到数据）。对绝大多数物系，采用三个相互作用参数 K_{ij} 、 b'_{ij} 、 b''_{ij} 就能得到较好的结果，但 $\text{H}_2-\text{H}_2\text{S}$ 体系误差比较大，这可能与实验数据的有效数字太少有

关。对 CO_2 、 H_2O 体系只考虑 b_{11} 与温度的关系回归参数很困难。

三元物系的推算:

为进一步验证模型的可靠性,我们根据前面回归的模型参数对三元体系汽液平衡作了推算,计算结果见表6,四个三元体系总压相对误差都在8.0%以下。

三、讨 论

本文修正的PR方程计算了低温甲醇洗体系中13个二元物系的汽液平衡,得到了较好的结果,由实验数据回归出的模型参数用于多元体系的推算,计算值与实验值有较好的一致性。

计算结果表明,PR方程引入极性参数 p_i 对醇水物系改进比较明显,采用改进的混合规则并考虑二元相互作用参数与温度的关系,对所有物系都有较大程度的改进。

本研究体系中, H_2 — H_2S 、 CO — H_2 体系实验数据较少或准确度不高(有效数字位数少),给参数的回归带来不利,此外受时间限制,对甲醇洗体系有关 Ar 、 N_2 、 COS 、 CH_4 的体系未作计算,对上述物系,还需广泛收集汽液平衡数据或补作部分实验,在可靠的实验数据基础上,回归出二元相互作用参数,供工艺过程设计应用。

四、符号说明

T_c ——临界温度

P_c ——临界压力

W ——偏心因子

Z ——压缩因子

EP ——压力相对误差

DY , DY_1 , DY_2 ——汽相组成误差

c ——组分数

n ——数据点数

五、参考文献

- [1] J.K.Ferrel et al. PB80—212236
- [2] 上海化工研究院氮肥室《化肥工业》, 2, 2—8, (1982), 2, 2~8, (1983).
- [3] 皮银安《化肥与催化》4, 1984
- [4] 翁孟炎《化肥工业》3, 1985
- [5] Evelern, K. A; Morre, R.G. Ind. Eng. Chem Process. Des, Dev. 1976, 423
- [6] James K, F errel etal Ind Eag Chem. Process Oes, Dev, 1983, 22, 462—466

- [7] 唐宏青《化肥工业》1982, 3
- [8] G.S.Sode 1979年国际精馏会议论文
- [9] Paul M, Mathcas Ind. Chem, Process. Des. Dev. 1983,22,385—391
- [10] Donald B. Robinson etal. F.P.E 24(1985)
- [11] R. Stryiek and J.H.Vera. F.P.E 25(1986)
- [12] 卢焕章等《石油化工基础数据手册》
- [13] 《Vapor—Liqaiel Equilibria for Mixtures of Low Boiling Substancee》
- [14] G. Houguton etal Chemical Enginerring Sclenel 1957, Vol. 6
- [15] 《氮肥设计手册》
- [16] Bargess M P AICHE J. 15 (1969)
- [17] 日本《工业化学杂志》72. (10). 1969
- [18] Burrich. P.L. etal TECH. REP. AFML. TR. 66—340(1966)
- [19] A kers w. w. etal. ADV CRYOG ENG. 3, (1960)275
- [20] Sobocinski D. P. AICHE. J 5 (1959). 4
- [21] 《Handbook of Hcat of Mixing》
- [22] 《多元汽液平衡和精馏》郭天民编
- [23] F.P.E.23(1985). P243~258

表4 二元体系计算结果

体 系	温 度 (K)	压力范围 (atm)	点 数	EP(%)			DY		
				PR1	PR2	PR3	PR1	PR2	PR3
CH ₃ OH(1)- H ₂ O(2)	298.15	.03—.17	10	5.3	3.2	1.1	.0521	.0113	.0059
	313.05	.16—.34	10	3.4	0.8	0.6	.0090	.0067	.0033
	323.15	.12—.55	13	3.6	1.5	0.8	.0258	.0088	.0058
	333.15	.24—.71	12	1.9	2.0	0.8	.0372	.0160	.0071
	338.15	.25—1.0	12	2.2	1.3	0.8	.0223	.0072	.0053
	373.15	1.0—3.3	16	2.6	1.6	1.3	.0209	.0106	.0131
CO ₂ (1)- CH ₃ OH(2)	213.15	1.0-4.2	4	7.7	7.9	2.1			
	228.15	1.0-8.2	7	5.9	6.0	0.8			
	247.15	1.0-15.0	10	6.3	6.4	1.1			
	298.15	7.8-58.8	8	5.6	5.8	3.0			
	313.15	5.7-79.7	9	4.0	4.2	2.6			

续表 4

体 系	温 度 (K)	压力范围 (atm)	点 数	EP(%)			DY		
				PR1	PR2	PR3	PR1	PR2	PR3
CO ₂ (1)—H ₂ O(2)	273.15	1.0-32.0	17	15.7	15.4	3.2			
	283.15	1.0-36.0	19	12.5	11.9	2.0			
	288.15	1.0-36.0	19	9.2	8.6	0.9			
	293.15	1.0-36.0	19	6.6	6.0	0.4			
	298.15	1.0-36.0	19	4.6	4.1	0.3			
	308.15	1.0-36.0	19	3.0	2.9	0.7			
	323.15	1.0-36.0	19	2.8	4.2	1.5			
	348.15	1.0-36.0	19	3.4	2.5	1.9			
	373.15	1.0-36.0	17	3.7	2.0	2.3			
H ₂ S(1)—CH ₃ OH(2)	248.15	2.0-4.3	6	7.3	7.4	4.8			
	258.15	2.0-5.8	8	8.3	8.3	2.6			
	273.15	2.0-9.8	7	9.8	9.9	4.4			
H ₂ S(1)—H ₂ O(2)	303.15	17.0-21.8	4	0.7	0.6	0.1	.0008	.0004	.0005
	323.15	17.0-23.1	5	0.1	—	0.1	.0013	—	.0005
	343.15	17.0-23.1	5	0.1	0.1	0.1	.0019	.0004	.0004
	363.15	17.0-23.1	5	0.2	0.2	0.2	.0024	.0001	.0001
	383.16	17.0-23.1	5	0.5	—	0.2	.0025	—	.0027
	403.15	17.0-23.1	5	0.3	0.4	0.2	.0013	.0022	.0008
	423.15	17.0-23.1	5	1.1	1.1	0.9	.0019	.0040	.0010
	443.15	17.0-23.1	5	0.4	—	0.3	.0110	—	.0022
CO ₂ (1)—H ₂ S(2)	266.48	13.6-27.2	3	0.4	—	0.4	.0099	—	.0096
	277.59	13.6-34.0	4	1.6	—	1.8	.0121	—	.0143
	288.71	27.2-40.8	4	2.0	—	1.1	.0070	—	.0160
	316.48	34.0-68.0	4	1.5	—	0.9	.0197	—	.0282
CO(1)—CH ₂ OH(2)	298.15	50.—100.	4	4.7	4.7	3.3			
	363.15	50.—100.	3	8.0	8.0	0.2			
	413.15	75.—100.	3	3.1	3.1	2.1			

注：PR1——原型；PR2——修正PR方程，原型混合规则；PR3——本论文工作方程。

$$EP = \left[\sum_{i=1}^n (P_{cal} - P_{exp}) / P_{exp} \right] / P_{exp} / n$$

$$DY = \left[\sum_{i=1}^n (Y_{cal} - Y_{exp}) \right] / n, \text{ n为}$$

数据点数

表5 二元相互作用参数

体 系	温程范围 (K)	压力范围 (atm)	点 数	Kij	Dij'	Dij'	EP (%)	数据 来源
CH ₃ OH-H ₂ O	298-373	0.1-3.3	72	-.0351	.0567	-.1503	1.5	[13]
CO ₂ -CH ₃ OH	213-313	1.0-79.7	48	.0700	.0973	-.3179	2.5	[13]
CO ₂ -H ₂ O	273-373	20.-36.	93	.9646 4.1116	-.3370	1.8600	2.6	[14]
H ₂ S-CH ₃ OH	248-273	2.0-9.8	21	.1217	.1692	-.4351	4.3	[15]
H ₂ S-H ₂ O	303-443	17.-23.	39	-.1106	.0617	-.4690	1.5	[16]
CO ₂ -H ₂ S	244-339	6.8-81.7	24	.0609	-.1273	.2633	1.3	[20]
CO-CH ₂ OH	298-413	50.-100.	10	.1617	.1731	-.2576	6.4	[13]
H ₂ -CH ₃ OH	298-398	25.-200.	28	-.5848	.1548	-.9893	5.6	[15]
H ₂ -H ₂ O	273-373	50.-50.	11	-.6637	.4267	-1.221	2.0	[15]
H ₂ -H ₂ S	243-273	10.-50.	11	2.2802	-.5057	4.9468	11.5	[17]
H ₂ -CO ₂	220-290	10.-200.	38	.2062	.1823	-.8193	2.5	[18]
CO-H ₂ O	290-292	5.3-10.5	11	-1.081	.2661	-1.3332	0.5	[15]
H ₂ -CO	83-122	21.-115.	15	-.0006	.1453	-2.5127	2.6	[19]

表6 三元体系计算结果

体 系	温度范围 (K)	压力范围 (atm)	点 数	EP (%)	DY ₁	DY ₂
CH ₃ OH-CO ₂ -H ₂ O	243.-295.	1.6-49.9	34	5.5		
H ₂ -CO ₂ -CH ₃ OH	258.-258.	23.3-48.4	6	7.8	.0138	.0141
H ₂ -CO-CH ₃ OH	303.-413.	50.0-50.0	6	8.7	.0688	.0794
CO ₂ -H ₂ S-CH ₂ OH	247.-247.	0.8-1.0	4	4.5	.0108	.0123

4-甲基吡啶气相催化制异烟酸的研究

化学工程专业 殷万玲

指导教师 黄子政

一、前言

异烟酸 (Isonicotinic acid), 属精细化工产品, 它主要用于制药, 电镀和光敏性树脂制品的稳定剂等。

生产方法可分为液相法和气相法。液相法包括 KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 氧化法; HNO_3 和 H_2SO_4 混合酸氧化法, 液相法需将产物从水相中分离出来, 因而分离费用贵且设备易腐蚀, 而气相法产品分离较易。

气相法所用催化剂都是以钒为主体并添加各种助剂, 按其空速和温度基本上可分为三类:

1) $\text{V}_2\text{O}_5-\text{K}_2\text{SO}_4/\text{SiO}_2$ ——适于低温低空速[1]。

2) $\text{V}_2\text{O}_5-\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ ——适于高温高空速[2]。

3) $\text{V}_2\text{O}_5-\text{TiO}_2/\text{SiC}$ ——适于中温中空速[3]。

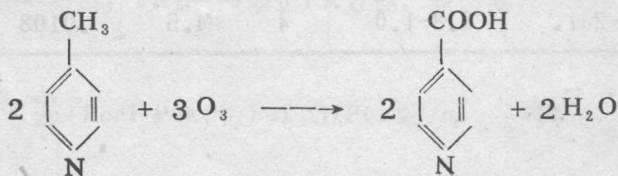
V-Cr催化剂虽然负荷大, 但反应温度高, 副反应多, 产品纯度差; 反应中水蒸汽用量大, 因而过程能耗大, 且催化剂毒性大。V-K型催化剂, 反应温度低, 付反应少, 收率高、产品纯度好, 但只适于在低空速下反应, 设备生产能力低。V-Ti型催化剂, 催化剂负荷在两者之间, 但收率比V-K型低。总的来说与理论收差相比差距较大。

目前某生产厂现状是: 异烟酸收率低, 生产能力低, 催化剂寿命短。针对生产厂的情况, 我们对该厂催化剂进行了分析研究并在此基础上筛选出适合于目前绝热式固定床反应器的适应温度不同的两种催化剂, 并分别填装于床内, 使之反应区内的温度都处于每个催化剂, 适宜温度范围内操作, 以求得较高的异菸酸收率。

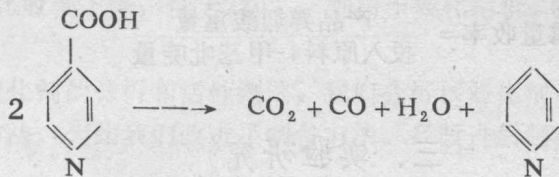
二、实验原理流程及分析方法

4-甲基吡啶气相催化氧化制异烟酸, 采用 $\text{V}_2\text{O}_5-\text{K}_2\text{SO}_4/\text{SiO}_2$ 催化剂、用空气为氧化剂、水蒸汽为促进脱附剂, 在固定床反应器中进行。

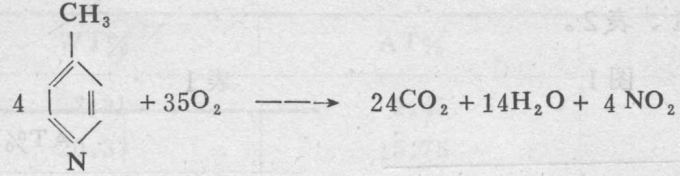
主反应为:



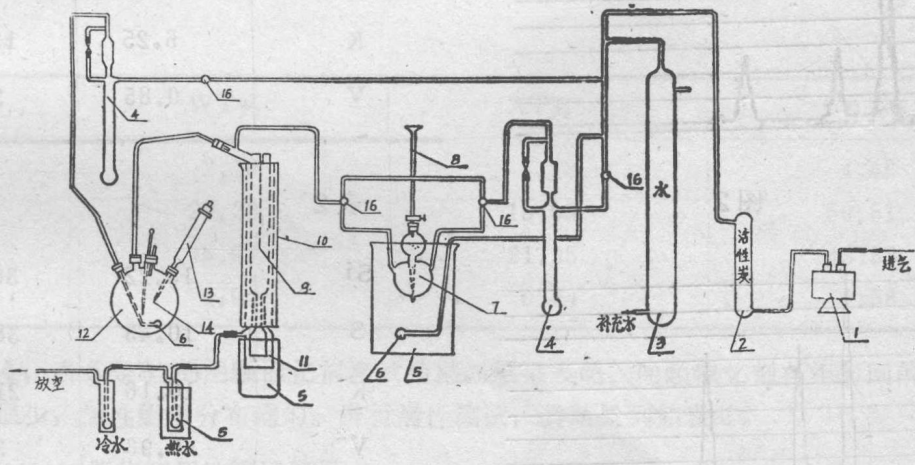
副反应为；



完全氧化副反应：



流程（见附图）



实验装置及流程

- | | | | |
|---------|---------|-----------|----------|
| 1—空压机； | 2—除油装置； | 3—稳压管； | 4—锐孔流量计； |
| 5—烧杯； | 6—鼓泡器； | 7—4-甲蒸发器； | 8—微量计管； |
| 9—反应器； | 10—套管； | 11—捕集器； | 12—水蒸发器； |
| 13—控温计； | 14—温度计； | 15—回收瓶； | 16—阀 |

空气、水蒸汽、4-甲基吡啶按一定的比例混合，在适当的温度和空速条件下，流经内径为25毫米、长300毫米，内装80毫升催化剂的固定床反应器中，反应器用可移动的热电偶测温。4-甲基吡啶在此氧化生成异烟酸及少量付产物，反应气经捕集收集固体异烟酸，未捕集下来的异烟酸及未转化的少量4-甲基吡啶经热水及冷水吸收后放空

分析方法：

产品异烟酸用酸碱滴定法分析

计算公式:

异烟酸重量收率 = $\frac{\text{产品异烟酸重量}}{\text{投入原料4-甲基吡啶量}}$

三、实验研究

1) 问题分析: 某厂生产异烟酸催化剂为 $V_2O_5-K_2SO_4/SiO_2$, 该厂异烟酸收率低, 催化剂寿命短, 与文献对比差距较大, 我们对该厂催化剂进行了电镜分析, 其结果如图1、图2, 表1、表2。

图 1

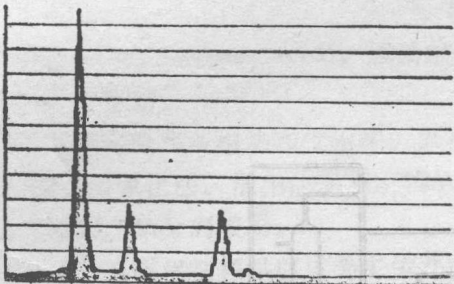


表 1

	AT%	“0” %
Si	20.62	58.26
S	6.44	24.26
K	6.25	13.63
V	0.85	3.66

图 2

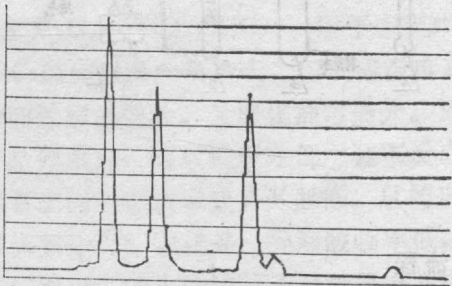


表 2

Si	13.22	36.18
S	10.43	38.02
K	10.16	21.83
V	0.96	3.96

图1, 2及表1, 2是对工厂催化剂随机取两点分析各元素的含量, 表明该催化剂活性组份分布极不均匀, 且活性组份未进入载体内孔深处, 而仅复盖在其较浅的内孔及外表面, 因而活性组份在反应中易流失, 催化剂易失活。对该催化剂进行活性测试其结果如表3。

表 3

反 应 温 度℃	250	260	270	280
重 量 收 率%	60.2	79.7	81.8	67.8

* 空速: 1000小时⁻¹ 4-甲基吡啶:水:空气 = 10克:100克: 1米³。

表 3 结果表明：该催化剂最佳温度为270℃最高收率为81.8%（重量）。温度高于270℃由于深度氧化收率下降，低于270℃，则由于转化率低，收率也低。数据表明与文献值差距大。

根据对工厂催化剂的分析和活性测试，我们分析该催化剂选择性差及寿命短的原因在于催化剂的制备方法，为此我们改进了制备方法，经改进后制得的催化剂A₂，电镜分析结果如表 4，表 5。

A₂催化剂电镜分析结果

表 4

	WT%	AT%	“ 9 ” %
Si	2.91	2.45	6.23
S	20.32	15.75	50.75
K	34.76	21.04	41.85
V	0.66	0.30	1.16

表 5

	WT%	AT%	“ 0 ” %
Si	2.10	1.78	4.48
S	20.23	15.05	50.51
K	35.97	21.95	43.33
V	0.94	0.44	1.58

表 4，表 5 是A₂的两颗催化剂测试结果，结果表明，两颗催化剂各组份间的相对含量相差很少，活性组份分布均匀。进行活性测试，其结果列如表 5。

表 6 A₂催化剂活性测试结果

反应温度℃	240	250	260	270
重量收率%	98.1	99.9	94.7	91.8

* 空速：1000小时⁻¹，4-甲基吡啶：水：空气 = 10克：100克：1米³

对比表 3，表 6 数据表明，制备方法经改进后的A₂催化剂，异烟酸收率比工厂催化剂收率高18.1%，且最适宜的反应温度低20℃。

对该催化剂进行重复制备，其活性测试结果列于表 7。

表 7

反应温度℃	240	250	260	270
异烟酸重量收率%	94.3	97.3	94.7	89.5

对比表 6，表 7，结果表明，此种制备方法重复性较好。

对制得的催化剂用扫描电子显微镜观察催化剂活化前和反应后的外形图象，结果见图 4，图 5。

从图象中可看出，该催化剂活化前和反应后图形不同。

用 BET 法测其 D_1 催化剂活化前和反应后，其催化剂比表面分别为 $79 \text{ 米}^2/\text{克}$ 和 $96.89 \text{ 米}^2/\text{克}$ 。 A_2 催化剂活化前和反应后其表面也有类似变化。

催化剂活化前和反应后图象及比表面不同，表明，该催化剂反应后，活性组份有一个重新分布的问题。因为 $V_2O_5-K_2SO_4$ 能形成共熔体，反应温度高于共熔体熔点时， $V_2O_5-K_2SO_4$ 体系形成粘稠的液膜在载体 SiO_2 上扩展，出现活性组份重新分配。

3. 反应器内装双层催化剂

因工厂现反应器无移热装置，近似为绝热式固定床反应器，而 4-甲基吡啶氧化制异烟酸是强放热反应，无移热措施，势必床层轴向温差较大，而每个催化剂都有其最适宜温度范围，因此，床内装一种催化剂，让其在床内这样大的温度梯度下操作，很难使反应处于该催化剂的最适宜的温度范围内操作，得高收率异烟酸。为此，我们在原有催化剂的基础上调整了活性组份之间相对含量，找到了一个 D_1 催化剂， D_1 催化剂实验结果如下：

表 8 D_1 催化剂异烟酸收率与反应温度之间关系

反应温度℃	255	265	275	280
异烟酸重量收率%	98.3	100.2	98.3	90.9

* 空速 1000 小时^{-1} 4-甲基吡啶:水:空气 = 10克:100克:1 米³。

从表列数据可见：反应温度低于 255°C ，因转化率低异烟酸收率低，高于 275°C 则由于深度氧化而降低异烟酸收率， D_1 催化剂最适宜温度为 265°C 。 A_2 催化剂的最适宜温度为 250°C ，且 A_2 催化剂起始反应温度低，只有 210°C ，所以我们可以将 A_2 催化剂装在反应气体入口端，反应气体入口温度可控制在 $210^\circ\text{C} \sim 230^\circ\text{C}$ ，使原料气经 A_2 催化剂部份转化，利用反应所放出的热量将床层温度提高到 $230 \sim 240^\circ\text{C}$ ，然后进入 D_1 催化剂层。如此填装使床层温度可在 $210^\circ \sim 265^\circ\text{C}$ 范围内调节，床层允许温差达 55°C ，这就有可能使整个床层温度都是在 4-甲基吡啶高选择性地转化为异烟酸的反应温度条件范围内操作。

4) 与文献中催化剂性能比较

表 8：

催化剂型号	反应温度℃	水/4-甲基吡啶	空速(小时 ⁻¹)	重量收率%
V—Cr(3)	380	140	8300	125.7
V—Cr(2)	350	195	1429	106.0
V—K(1)	265	10	615	95.0
A_2 (本研究)	250	10	1000	97~99.9
D_1 (本研究)	265	10	1000	100.2

* 水:4-甲基吡啶为重量比。