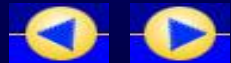




# 化学反应的平衡---

## 一类Guerbet反应选择性的数学建模研究

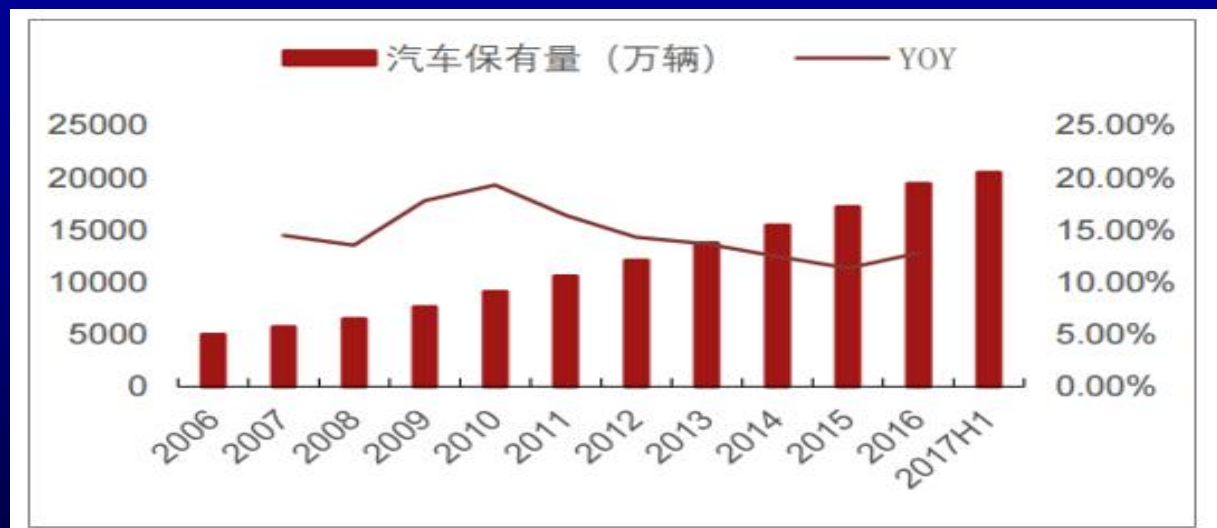


# 汽车行业发展



据统计，截至2017年底我国汽车保有量达到了2.17亿辆较2016年增长了2304万辆，增幅达到近12%。同时，最近5年来我国汽车占机动车的比率从54.93%提高至70.17%。以上数据说明：我国汽车保有量继续增长的趋势不变、汽车为机动车构成主体的趋势不变。

其中值得注意的有两点：一是我国人均汽车保有量较世界平均水平仍具有一定的差距，国内汽车市场仍具有较大的发展空间；二是我国新能源汽车保有量较低，2017年共153万辆，不到汽车总量的1%。



我国的新能源汽车主要分为两类：

一是正在大力推广普及的纯电动汽车。纯电动汽车以纯电能为动力，几乎不产生污染。但是此类技术仍旧处于初步发展阶段，面临诸多问题：

1、续航能力较弱；2、对环境温度的敏感性；3、充电桩等配套设施尚未普及。

二是制造技术相对成熟的生物燃料汽车。20世纪末期，我国开始了对生物燃料的普及，分别在黑龙江、河南、安徽等省建立了生物乙醇加工厂，以玉米、甘蔗等粮食作物为原料生产乙醇。目前我国已经拥有年产百万吨生物燃料的能力，并在燃料的生产、运输、储存等环节拥有了成熟的技术。

与纯电能相比，生物燃料具有良好的兼容性，既可以单独使用又可以与传统化石能源混合使用，并且不需要公共配套设施，而且在减少汽车尾气排放上具有显著效果，因此可作为化石能源到电动能源的过渡。



# 丁醇的优势与制备



丁醇拥有更优越的性能，但它并不能像乙醇那样通过简单的石油裂解或者生物发酵而产生。因此，对于合成丁醇的研究具有重要的意义。

## 热值

丁醇的热值（110000Btu每加仑）十分接近汽油，是汽油热值的96%，也是乙醇热值的1.3倍。

## 发动机

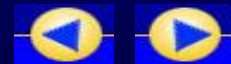
丁醇的腐蚀性更小，具有较高的沸点，安全性高，可以用于管道运输；在同一种发动机结构下，丁醇可以与汽油达到更高的混合比。

## OXO法

羰基合成法，它是将具有碳-碳双键的碳氢化合物与氢气、一氧化碳混合，在高压、催化剂条件下反应，生成碳数增加一倍的不饱和醛后，再加氢获得醇。

## Guerbet法

OXO法要求满足高压、贵金属催化剂、有毒气体一氧化碳等条件才能反应，不能成为醇合成的首选。



# Guerbet反应研究现状

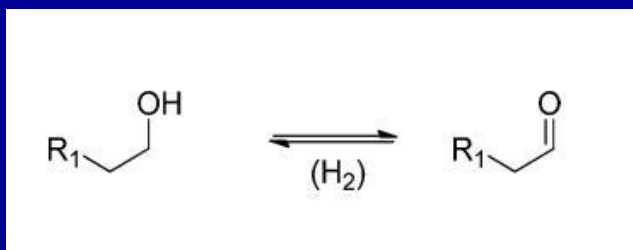


姓名	时间	催化剂	指标	机理	反应器
Guerbet	1890	第八族	低	Aldol	高压釜
Dayton	1961	铜、氧化钙	40%	Aldol	高压釜
Ueda	1990	氧化镁	70%	Aldol	气固相
杨春	1994	碱金属沸石	56%	缩合	固定床
Ndou	2003	金属氧化物	33%	缩合	气固相
Jiang	2004	氧化铝	64%	缩合	气固相

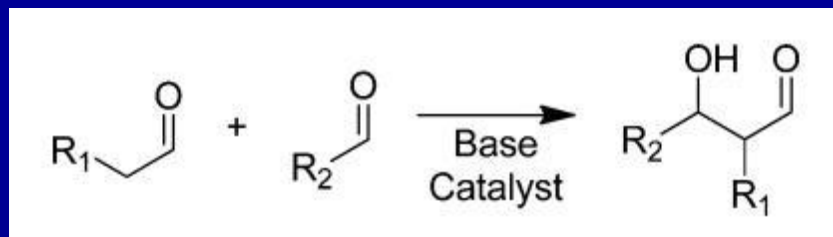


# 反应机理的探讨

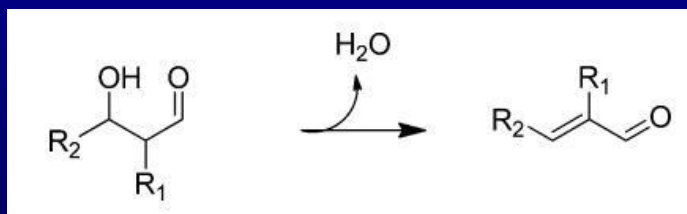
Aldol反应机理最早由Alexander Borodin于1869年发现，其在实现碳链增长的过程中，往往伴随未被吸附的、含有羰基的中间物出现。Aldol反应机理包含四个不同的反应步骤，分别为：脱氢、缩合、脱水、加氢。许多科学家以此机理为基础，尝试不同催化剂进行了实验。



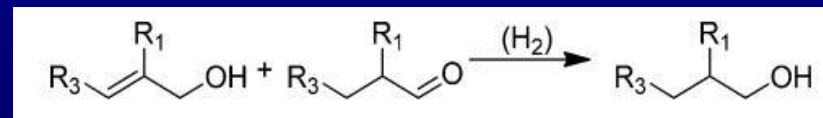
醇脱氢生成中间物醛



醇醛缩合



脱水



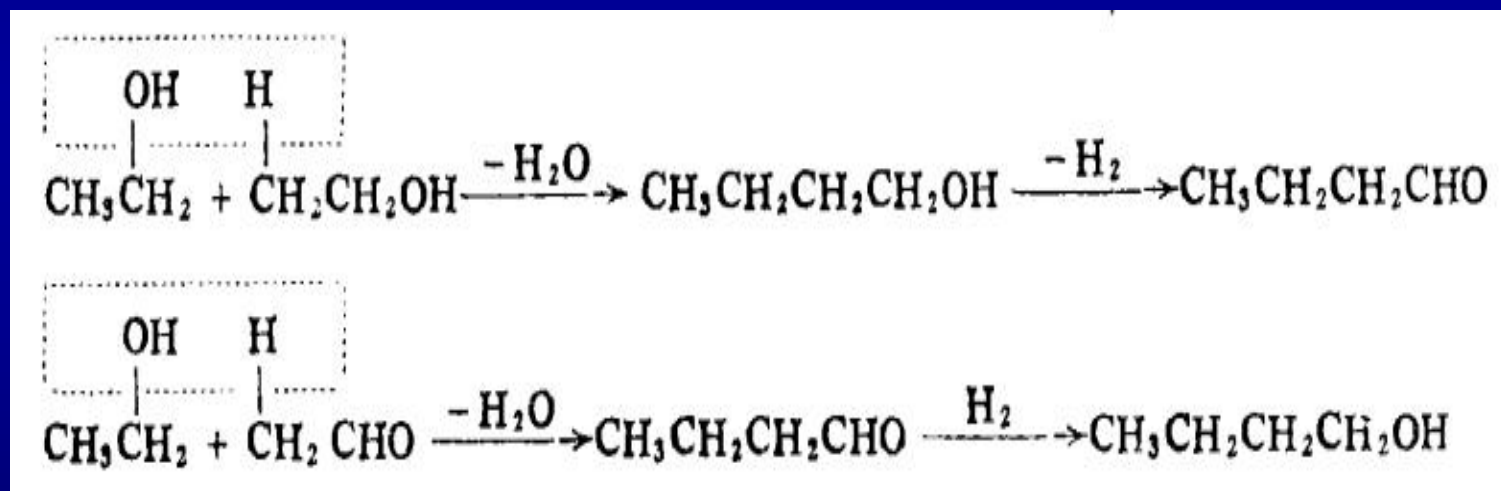
加氢



# 反应机理的探讨



1994年，杨春等，首次利用碱金属沸石，成功催化了以乙醇为原料的Guerbet反应。同时提出了新的反应机理—beta位缩合反应机理。其原理为：在碱性催化剂的影响下，乙醇分子的碳或乙醛分子的碳上的碳氢键受到了活化，从而与另一分子乙醇缩合，脱去一分子水，生成正丁醇



表面缩合步骤

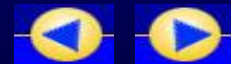
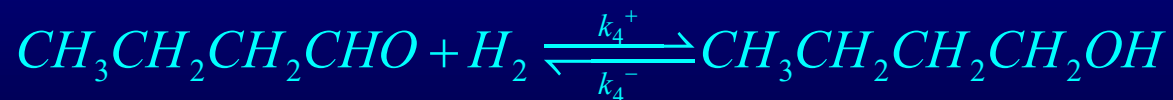
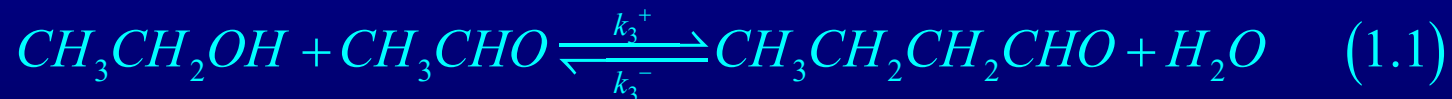
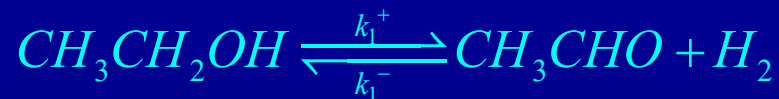






# 模型基本假设(机理)

- 由Guerbet反应特性可知，Guerbet醇具有同时发生自缩合与交叉缩合的可能性，并且缩合机理相同。考虑到反应体系的复杂性，与优化正丁醇制备过程的最终目的，本文假设正丁醇为反应体系中碳链长度最长的醇，即：乙醇不与正丁醇进行交叉缩合，正丁醇亦不发生自缩合。1984年Anderson在类似的制备高级醇的研究中也提出了相同的限定。
- 讨论的反应步骤均为基元反应。可以得到以下的Guerbet反应方程：





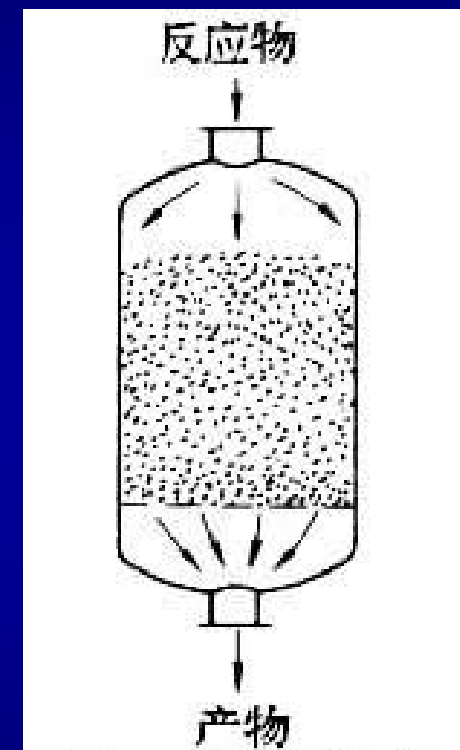
# 模型基本假设(环境)



反应进行时，反应物(生成物)以均匀速度流入(流出)反应器，反应器中填满了活化了了的圆球状催化剂。

假设在反应器中，各组份物质浓度都是均匀的，以Rb-LiX为催化剂，催化剂表面活性位点足够多，反应物与产物的吸附与脱附过程中能够持续完成，不对整体反应产生影响，并且催化剂保持活性的时间足够长。

假设在反应过程中，反应器的体积恒定，温度恒定为420摄氏度，并且将式(1.1)中的每一步反应都视为基元反应。



# 化学反应动力学模型



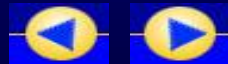
质量积累速率=净流入质量速率+质量生成速率，则有

$$\frac{dN_i}{dt} = (F_{i0} - F_i) + (r_{i+} - r_{i-})V \quad (4)$$

其中  $N_i$  表示物质  $i$  的摩尔数， $N_i = C_i V$ ；  
 $F_{i0} = f_e C_{i0}$ 、 $F_i = f_e C_i$  分别为物质  $i$  的流入摩尔数与流出摩尔数； $r_{i+}$ 、 $r_{i-}$  表示单位体积中产生、消耗物质  $i$  的速率； $V$  表示反应器的体积； $C_i$  表示反应器中物质  $i$  的浓度； $C_{i0}$  表示进料流中物质  $i$  的浓度；

$f_e$  表示反应器的进料(出料) 速度。记  $f_v = f_e / V$ ，  
 $r_i = r_{i+} - r_{i-}$ ，则式(4)可写成

$$\frac{dC_i}{dt} = f_v (C_{i0} - C_i) + r_i \quad (5)$$



利用化学反应动力学原理，可以得到各组分质量守恒方程

$$\begin{cases} \frac{dA}{dt} = -k_1 A - k_2 A^2 - k_3 AB + f_v(A_0 - A) \\ \frac{dB}{dt} = k_1 A - k_3 AB + f_v(B_0 - B) \\ \frac{dC}{dt} = k_3 AB - k_4 C + k_5 D + f_v(C_0 - C) \\ \frac{dD}{dt} = k_2 A^2 + k_4 C - k_5 D + f_v(D_0 - D) \end{cases} \quad (6)$$

其中  $A, B, C, D$  分别代表乙醇、乙醛、丁醛、正丁醇在反应器中的瞬时浓度； $A_0, B_0, C_0, D_0$  分别代表进料流中，乙醇、乙醛、丁醛、正丁醇的初始浓度； $k_1, k_2, k_3, k_4, k_5$  分别代表四个反应步骤的反应速率常数。(6)是一个自治的非线性常微分方程系统。

$$X_A = \frac{A}{A_0}, X_B = \frac{B}{A_0}, X_C = \frac{C}{A_0}, X_D = \frac{D}{A_0}$$

$$K_1 = \frac{k_2}{k_1}, K_2 = \frac{k_3}{k_1}, K_3 = \frac{k_4}{k_1}, K_4 = \frac{k_5}{k_1} \quad (7)$$

$$\tau = k_1 t, f = \frac{f_v}{k_1}, \alpha = A_0, \beta = \frac{B_0}{A_0}$$



$$\begin{cases} \frac{dX_A}{d\tau} = -(1+f)X_A - \alpha K_1 X_A^2 - \alpha K_2 X_A X_B + f \\ \frac{dX_B}{d\tau} = X_A - fX_B - \alpha K_2 X_A X_B + f\beta \\ \frac{dX_C}{d\tau} = \alpha K_2 X_A X_B - (K_3 + f)X_C + K_4 X_D \\ \frac{dX_D}{d\tau} = \alpha K_1 X_A^2 + K_3 X_C - (K_4 + f)X_D \end{cases} \quad (8)$$

# 平衡点及其稳定性

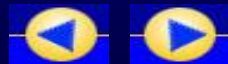


$$X_B = \frac{X_A + f\beta}{f + \alpha K_2 X_A} \quad (9)$$

$$X_C = \frac{X_A \left[ \alpha^2 K_1 K_2 K_4 X_A^2 + \alpha (K_2 K_4 + K_1 K_4 f + K_2 f) X_A + \alpha K_2 f \beta (f + K_4) \right]}{f \left[ f (K_3 + K_4) + f^2 + \alpha (K_3 + K_4 + f) K_2 X_A \right]} \quad (10)$$

$$X_D = \frac{X_A \left[ \alpha^2 (K_3 + f) K_1 K_2 X_A^2 + \alpha (K_2 K_3 + K_1 K_3 f + K_1 f^2) X_A + \alpha K_2 K_3 f \beta \right]}{f \left[ f (K_3 + K_4) + f^2 + \alpha (K_3 + K_4 + f) K_2 X_A \right]} \quad (11)$$

$$\frac{\alpha^2 K_1 K_2 X_A^3 + \alpha (f K_1 + f K_2 + 2 K_2) X_A^2 + (f + f^2 + \alpha K_2 \beta f - \alpha K_2 f) X_A - f^2}{\alpha K_2 X_A + f} = 0$$



$$X_A^* \approx -\frac{2}{\alpha K_1} - \frac{2K_2 + K_1 + \alpha K_1 K_2 - \alpha \beta K_1 K_2}{2\alpha K_1 K_2} f < 0$$

$$X_A^{**} \approx -\frac{(\alpha \beta K_2 + 1 - \alpha K_2) \pm \sqrt{(\alpha \beta K_2 + 1 - \alpha K_2)^2 + 8\alpha K_2}}{4\alpha K_2} f$$

$$X_{A_1}^{**} \approx -\frac{(\alpha \beta K_2 + 1 - \alpha K_2) + \sqrt{(\alpha \beta K_2 + 1 - \alpha K_2)^2 + 8\alpha K_2}}{4\alpha K_2} f < 0$$

$$X_{A_2}^{**} \approx -\frac{(\alpha \beta K_2 + 1 - \alpha K_2) - \sqrt{(\alpha \beta K_2 + 1 - \alpha K_2)^2 + 8\alpha K_2}}{4\alpha K_2} f > 0$$

---模型存在唯一的具有实际意义的正平衡点!



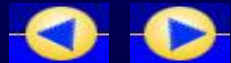
# 平衡点稳定性



记具有实际意义的唯一平衡点为  $(a, b, c, d)$

在该平衡点处，系统(8)的近似线性化方程组为

$$\begin{cases} \frac{dX_A}{d\tau} = -(1+f) - 2\alpha K_1 a - \alpha K_2 b)(X_A - a) - a\alpha K_2 (X_B - b) = 0 \\ \frac{dX_B}{d\tau} = (1 - \alpha K_2 b)(X_A - a) - (f + \alpha K_2 a)(X_B - b) = 0 \\ \frac{dX_C}{d\tau} = \alpha K_2 b (X_A - a) + \alpha K_2 a (X_B - b) - (K_3 + f)(X_C - c) + K_4 (X_D - d) = 0 \\ \frac{dX_D}{d\tau} = 2\alpha K_1 a (X_A - a) + K_3 (X_C - c) - (K_4 + f)(X_D - d) = 0 \end{cases}$$





特征矩阵为

$$E = \begin{bmatrix} -(1+f) - 2\alpha K_1 a - \alpha K_2 b & -\alpha K_2 & 0 & 0 \\ 1 - \alpha K_2 b & -(f + \alpha K_2 a) & 0 & 0 \\ \alpha K_2 b & \alpha K_2 a & -(K_3 + f) & K_4 \\ 2\alpha K_1 a & 0 & K_3 & -(K_4 + f) \end{bmatrix}$$

$$\lambda_1 = -f$$

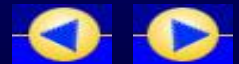
$$\lambda_2 = -(f + K_3 + K_4)$$

$$\lambda_3 = \frac{-(2f + \alpha K_2 a + \alpha K_2 b + 2\alpha K_1 + 1) + \sqrt{M}}{2}$$

$$\lambda_4 = \frac{-(2f + \alpha K_2 a + \alpha K_2 b + 2\alpha K_1 + 1) - \sqrt{M}}{2}$$

--唯一正平衡点是稳定的!

$$M = 1 + 4\alpha a K_1 + 4\alpha^2 ab K_1 K_2 + 4\alpha^2 a^2 K_1^2 + \alpha^2 b^2 K_2^2 + \alpha^2 a^2 K_2^2 - 4\alpha^2 a^2 K_1 K_2 + 2\alpha^2 ab K_2^2 + 2\alpha b K_2 - 6\alpha a K_2$$



# 反应指标的定义

(1) 接触时间  $T$  :

$$T = \frac{W}{F} = \frac{W}{f_e \alpha} = \frac{W}{V f_v \alpha} = \frac{W}{V k_1 f \alpha} = \frac{1}{k_1 f \alpha} = \frac{1 + \beta^*}{k_1 f C_e}$$

(2) 丁醇的产率  $R_{BO}$  :

$$R_{BO} = \frac{X_D}{T} = \frac{V k_1 f \alpha}{W} X_D = \frac{k_1 f C_e}{1 + \beta^*} X_D$$

(3) 乙醇的转化率  $R_e$  :

$$R_e = \frac{1 - X_A}{T} = \frac{V k_1 f \alpha}{W} (1 - X_A) = \frac{k_1 f C_e}{1 + \beta^*} (1 - X_A)$$

(4) 丁醇的选择性  $S_{BO}$  :

$$S_{BO} = \frac{R_{BO}}{R_e} = \frac{D}{A_0 - A} = \frac{X_D}{1 - X_A}$$

$$k_1 = 2.4 \text{ s}^{-1}; k_2 = 4.32 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}; k_3 = 4.296 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1};$$

$$k_4 = 0.75 \text{ s}^{-1}; k_5 = 0.15 \text{ s}^{-1}; C_e = 17.15 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}; C_{ad} = 17.84 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1};$$

## (1) 接触时间 $T$ 与投料比 $\beta^*$ 对 $S_{BO}$ 的影响

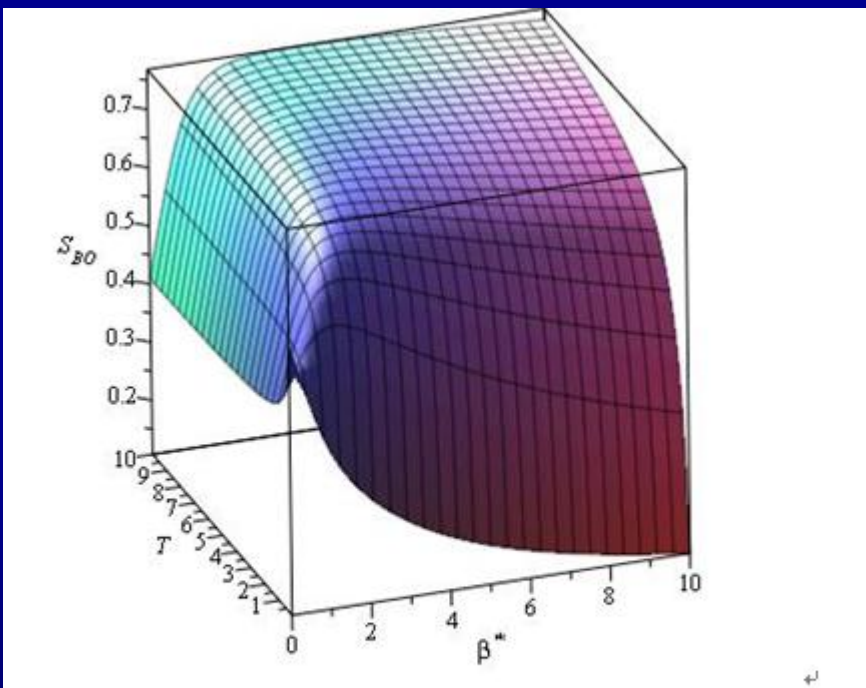


图 5  $S_{BO}$  随  $T, \beta^*$  的变化情况

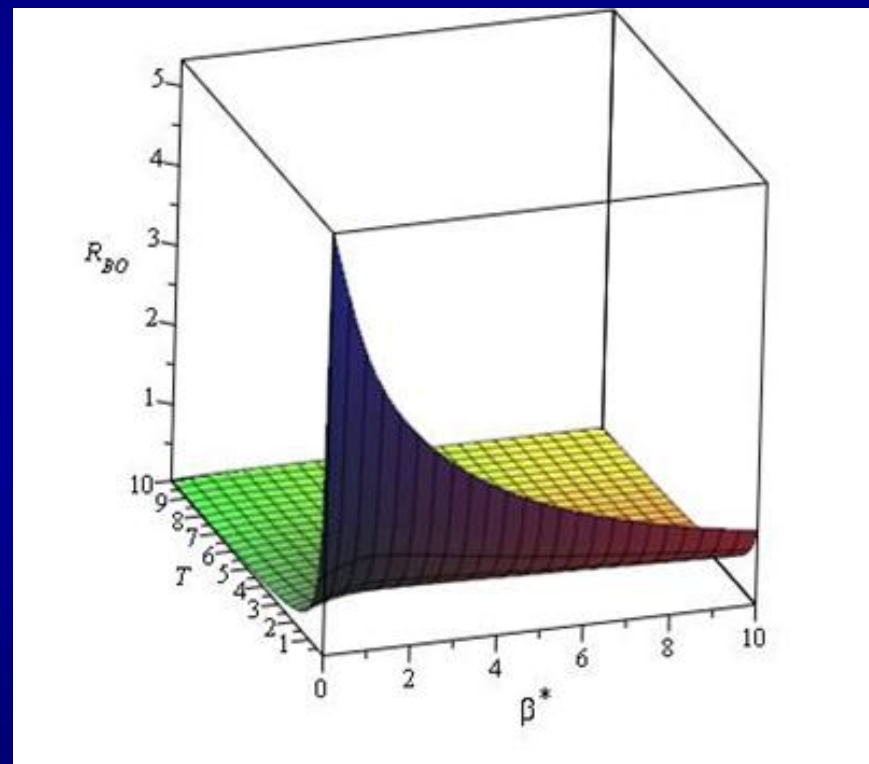


图 7  $R_{BO}$  随  $T, \beta^*$  的变化情况

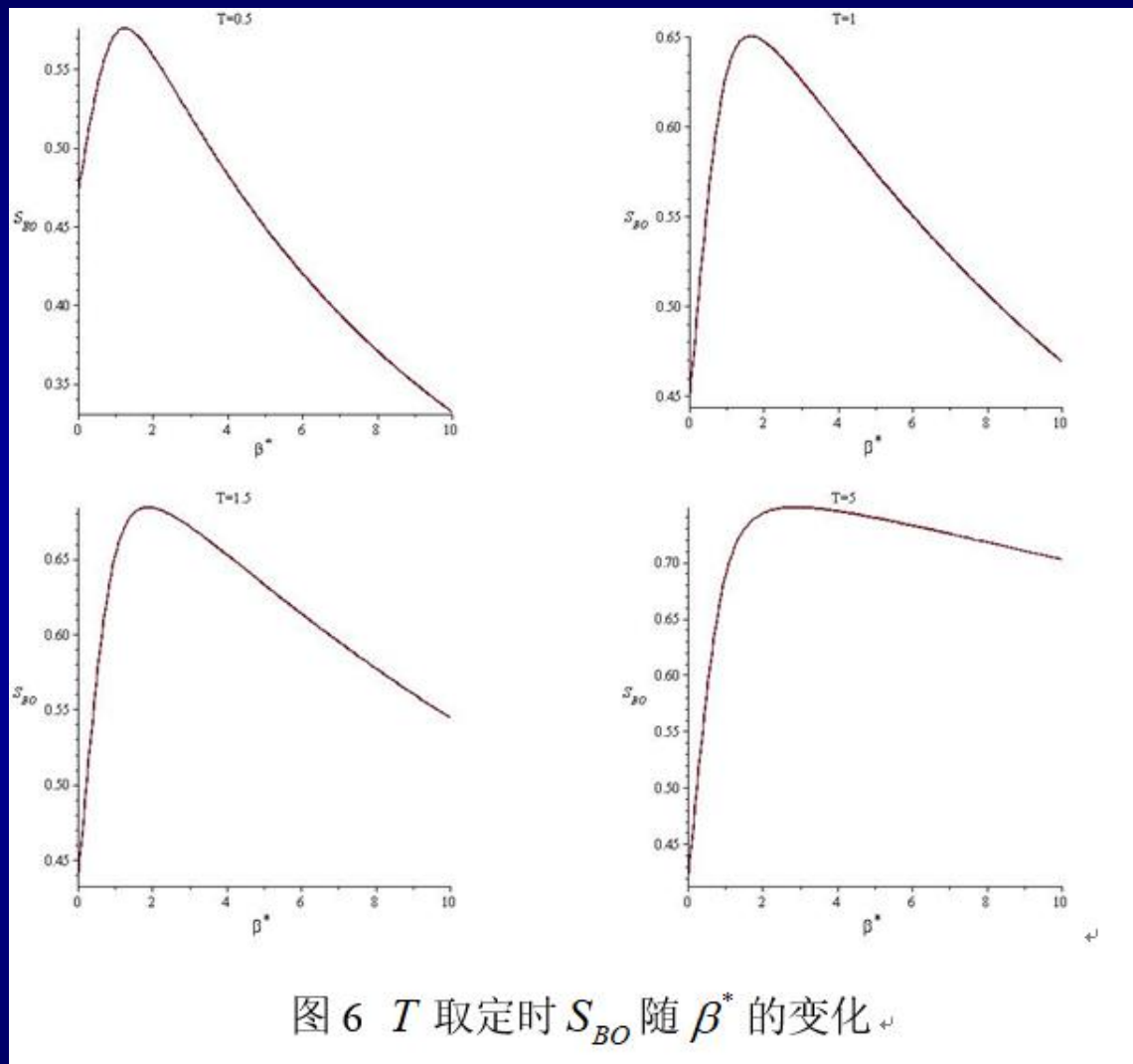


图 6  $T$  取定时  $S_{BO}$  随  $\beta^*$  的变化 ↙

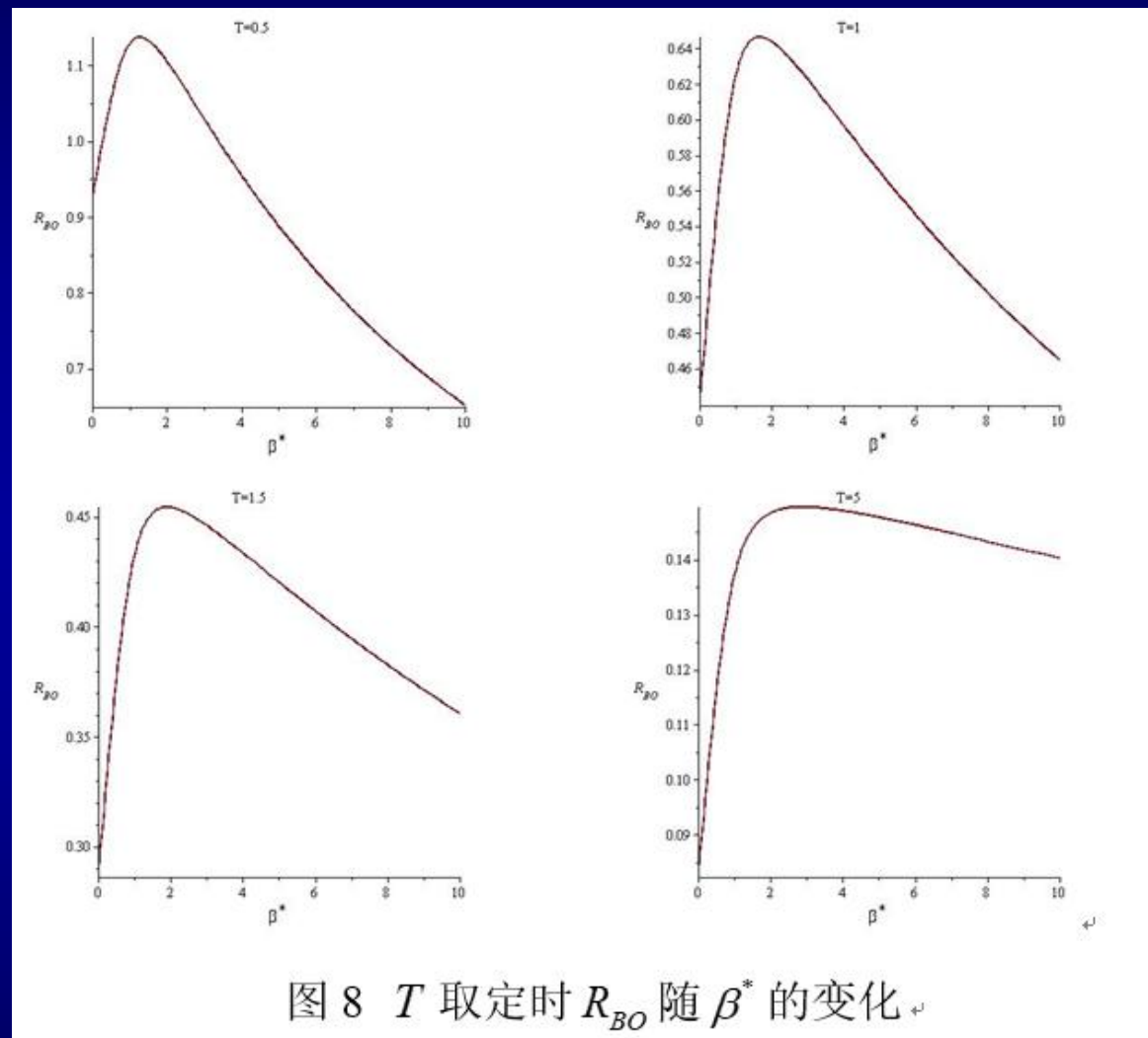


图 8  $T$  取定时  $R_{BO}$  随  $\beta^*$  的变化 ↙

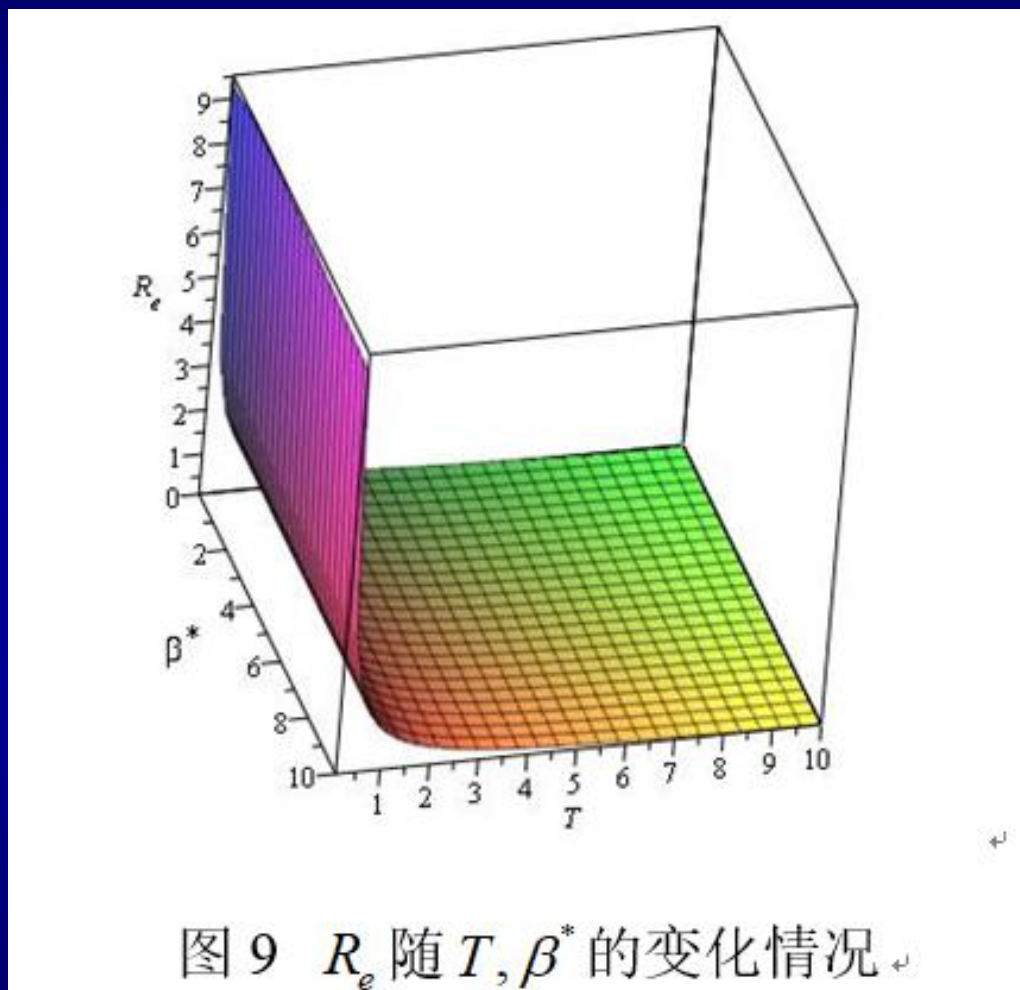


图9  $R_e$  随  $T, \beta^*$  的变化情况 ↵

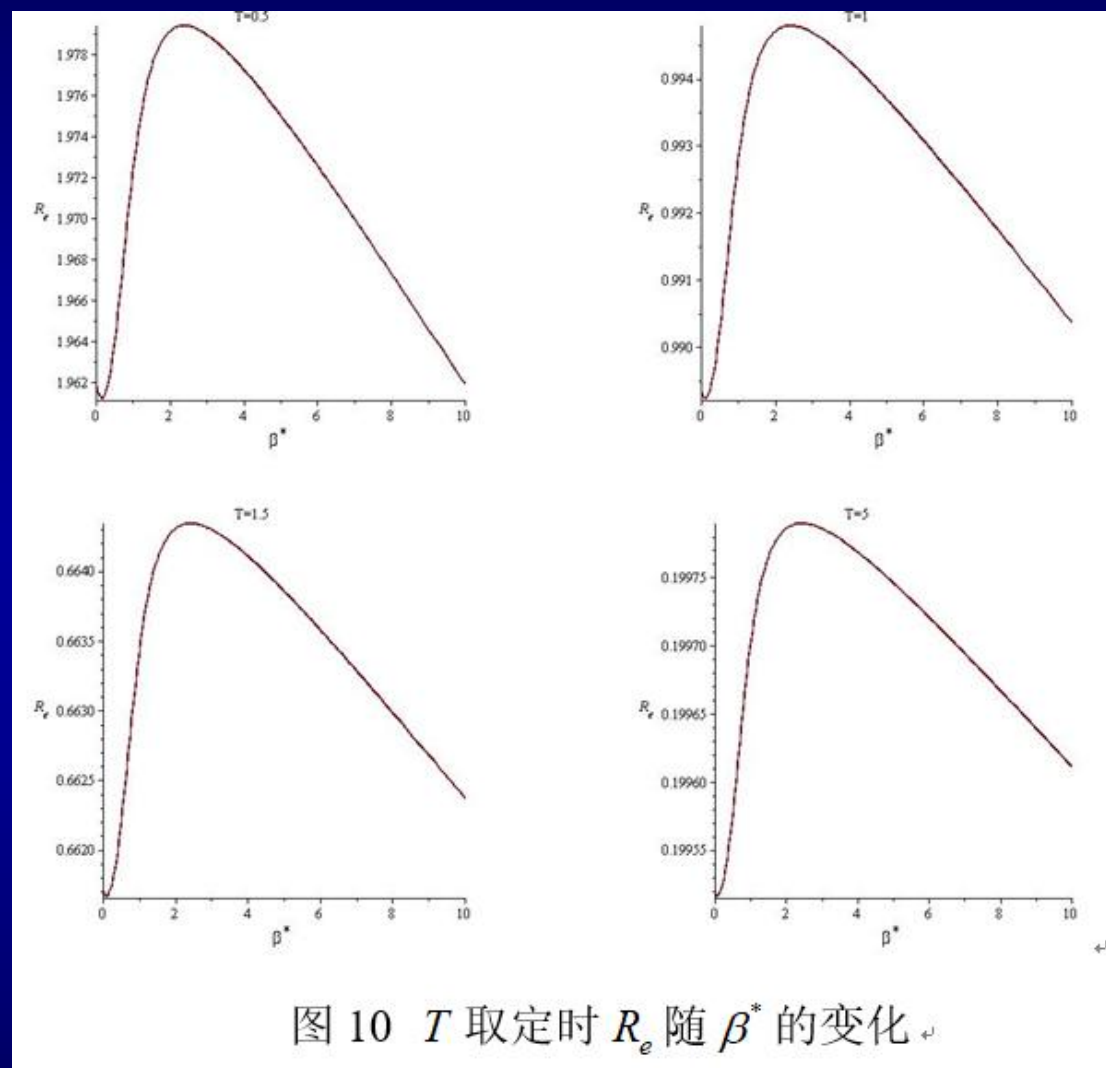


图10  $T$  取定时  $R_e$  随  $\beta^*$  的变化 ↵





## 结论

- 随着时间的变化，反应器内最终会达到一种平衡的状态；
- 在不加入任何乙醛的条件下，接触时间的增大，导致正丁醇选择性、正丁醇收率、乙醇转化率三个指标的下降，即低流速不会促使反应向更为经济的方向发展；
- 在接触时间不是很短时，可以通过调节投料比指标，使正丁醇选择性、正丁醇收率、乙醇转化率三个指标分别达到局部最优。即在一定流速范围内，可以找到使正丁醇选择性最高的乙醛与乙醇摩尔比。

