

## 液膜反应器中异丙醇脱氢性能及反应动力学

李石琨<sup>1</sup>, 许 闽<sup>2\*</sup>, 蔡 军<sup>2</sup>, 岳献芳<sup>1\*</sup>, 淮秀兰<sup>2</sup>

(1. 北京科技大学能源与环境工程学院, 北京 100083; 2. 中国科学院工程热物理研究所, 北京 100190)

**摘 要:** 研究了反应物进料速度、催化剂用量和反应温度对以非晶态合金雷尼镍为催化剂的液膜多相反应模式下异丙醇脱氢反应的影响, 考察了反应动力学。结果表明, 温度的影响最显著, 与搅拌釜液相脱氢相比, 该反应模式有效提升了产氢速率, Langmuir-Hinshelwood 反应动力学表达式计算结果与实验结果吻合良好。

**关键词:** 化学热泵; 多相脱氢; 异丙醇; 液膜; 动力学

中图分类号: TF821

文献标识码: A

文章编号: 1009-606X(2018)03-0652-05

## Dehydrogenation Performance and Reaction Kinetics of Isopropanol in Liquid Film Reactor

Shikun LI<sup>1</sup>, Min XU<sup>2\*</sup>, Jun CAI<sup>2</sup>, Xianfang YUE<sup>1\*</sup>, Xiulan HUAI<sup>2</sup>

(1. School of Energy and Environmental Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China;

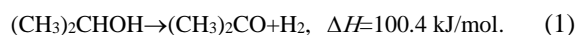
2. Institute of Engineering Thermophysics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

**Abstract:** Effects of the feed rate, the amount of catalyst and the reaction temperature on the multiphase dehydrogenation reaction of isopropanol in a liquid film reactor with the amorphous alloy Raney nickel as catalyst were studied. The reaction kinetics was researched. The results showed that the effect of temperature was the most significant factor. Compared with the liquid phase dehydrogenation of the stirred tank, this reaction mode effectively improved the hydrogen production rate. The kinetic expression of Langmuir-Hinshelwood was obtained which agreed well with the experimental results.

**Key words:** chemical heat pump; multiphase dehydrogenation; isopropanol; liquid film; dynamics

### 1 前 言

随着对能源效率的重视和余热回收技术的发展, 工业低温余热有效利用成为研究重点<sup>[1]</sup>。化学热泵是提升低温热能品位的有效方法之一, 异丙醇/丙酮/氢气化学热泵 (Isopropanol-Acetone-Hydrogen Chemical Heat Pump, IAH-CHP)(图 1)成为了研究热点<sup>[2-6]</sup>, 包括 353~393 K 的吸热脱氢反应(IAH)和最高放热温度为 473 K 的氢化反应(CHP)。异丙醇的脱氢反应式为



脱氢反应吸收工业余热产生丙酮和氢气, 将热能转换为化学能, 反应物和产物进入精馏塔分离, 丙酮和氢气进入放热反应器发生氢化反应:

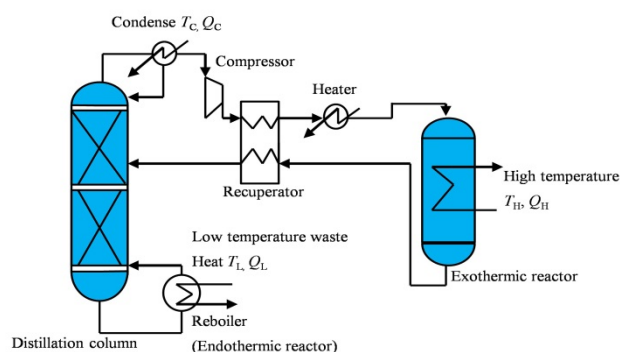


图 1 异丙醇-丙酮-氢化学热泵示意图  
Fig.1 Schematic diagram of isopropanol-acetone-hydrogen chemical heat pump

收稿日期: 2017-09-12, 修回日期: 2017-10-31

基金项目: 国家重点研发计划资助项目(编号: 2016YFB0601200); 国家自然科学基金资助项目(编号: 51476173; 51576194)

作者简介: 李石琨(1993-), 男, 河南省平顶山市人, 硕士研究生, 动力工程专业, E-mail: ml3071781673@163.com; 通讯联系人, 许闽, E-mail: xumin@iet.cn; 岳献芳, E-mail: yuexf@me.ustb.edu.cn.

**引用格式:** 李石琨, 许闽, 蔡军, 等. 液膜反应器中异丙醇脱氢性能及反应动力学. 过程工程学报, 2018, 18(3): 652-656.

Li S K, Xu M, Cai J, et al. Dehydrogenation Performance and Reaction Kinetics of Isopropanol in Liquid Film Reactor (in Chinese). Chin. J. Process Eng., 2018, 18(3): 652-656, DOI: 10.12034/j.issn.1009-606X.217333.

氢化反应生成异丙醇, 化学能转化为热能, 温度提升 70~110℃, 产物排放至同流换热器中, 再反馈到精馏塔中. 异丙醇脱氢反应是异丙醇/丙酮/氢气高效化学热泵的研究重点, 在 353~393 K 下有效抑制逆反应、最大限度高效释放氢是重要研究内容.

异丙醇属于液体有机氢化物, 有多种脱氢方式. Briggs 等<sup>[7]</sup>研究了环己烷的气态脱氢性能, 反应温度较高, 系统装置庞大复杂. Saito 等<sup>[8]</sup>将液相脱氢反应分为悬浮态、过热液膜态及沙浴态 3 个阶段, 其中过热液膜态下脱氢转换率最高. Xin 等<sup>[9]</sup>研究了在非晶态合金雷尼镍 Raney-Ni 中异丙醇液相的脱氢行为, 发现温度对反应有显著影响, 反应物中丙酮体积分数增加, 产氢速率几乎线性降低. Zhang 等<sup>[10]</sup>指出 Raney-Ni 催化剂用量、反应温度和进料速度为直接影响反应的主要因素. 文献<sup>[11-13]</sup>将液膜多相反应模式用于液体有机碳氢化合物脱氢, 原料间歇滴加或喷洒至高温催化剂表面, 迅速形成一层液膜并反应, 脱氢转换率大幅提高. 以上研究表明, 多相态脱氢是应用前景较好的过程之一, 而丙酮浓度、进料速度、催化剂及反应温度等为直接影响产氢速率的主要因素. 本工作将雾化喷嘴、钕钴磁铁和防溅瓶等设备组合, 异丙醇通过雾化喷嘴以小液滴洒落在钕钴磁体面板上反应和蒸发, 实现多相态反应模式. 反应物与产物通过防溅瓶进入冷凝管冷却, 氢气从上端排出, 异丙醇和丙酮回流至防溅瓶中, 避免了丙酮对反应的抑制和液体回流至反应容器不断蒸发吸热影响面板温度<sup>[14]</sup>; 催化剂非晶态合金雷尼镍均匀且牢靠地附着在面板表面, 避免异丙醇在高温面板下吹扫效应的影响<sup>[15]</sup>, 保证反应稳定进行. 以非晶态合金雷尼镍为催化剂, 通过单因素实验研究了反应物进料速度、催化剂用量和反应温度对异丙醇脱氢转换率的影响. 将该反应模式的反应速率与搅拌釜液相脱氢对比, 建立了适用于本实验条件的异丙醇脱氢反应动力学方程.

2 实 验

2.1 实验装置和实验方法

实验装置示意图如图 2 所示. 250 mL 三口烧瓶置于温度波动为±0.1 K 的恒温油浴槽中, 配有内循环系统. 蛇形管冷凝器与防溅瓶组合, 室温下冷却循环水, 蒸发的异丙醇和丙酮冷却回流至防溅瓶中. 微型注射泵末端连接 3/16 黄铜低压雾化喷嘴(2 号, 孔径 0.2 mm, 诸暨

市雾源机械公司), 进料以雾化喷洒散落在催化剂面板上, 速度可控. 面板由上下两块 25 mm×3 mm 和中间一块 10 mm×3 mm 的圆形钕钴磁铁(耐 350℃ 强力永久磁铁, 义乌市耐磁电子商务商行)组成, 上层面板表面均匀覆盖催化剂, 使少量未被蒸发排出的反应液积存在中部, 不影响面板表面反应. 产物氢气体积用 300 mL 锥形瓶和 250 mL 量筒测定, 通过排水法计算.

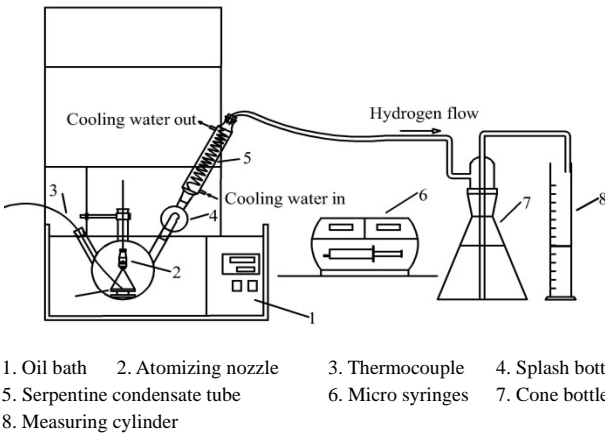


图 2 实验装置示意图  
Fig.2 Experimental device diagram

实验前测试装置气密性, 确保实验顺利准确. 设定进料速度, 搭配合适的雾化喷嘴, 调整喷嘴到钕钴磁铁面板高度, 使喷洒均匀. 称重催化剂并用异丙醇洗涤, 覆盖均匀水平面板表面, 厚度一致, 逐步加热到反应温度. 期间催化剂表面的异丙醇被蒸干并排出容器内大部分的空气, 待不再排出气泡、压力稳定后, 连接排水装置, 开始进料. 密闭反应容器, 将三口烧瓶大部分体积置于恒温油浴槽中, 待热电偶所测温度与油浴槽设定温度相同且无气泡排出时, 将导管与排水管相连, 开启微型注射泵, 记录每隔 1 min 排入量筒的水的体积, 持续 1 h, 停止反应. 妥善处理防溅瓶中的回流液和反应后的催化剂, 确保下次实验可顺利进行.

定量分析前进行定性分析. 通过观测气泡数初步确定反应物进料速度、催化剂用量和反应温度为影响脱氢反应的主要因素. 采用排水法定量分析各因素对脱氢反应的影响, 在此基础上考察液膜多相态下反应动力学.

2.2 参数计算

非晶态合金雷尼镍是高活性脱氢催化剂<sup>[16]</sup>, 具有广泛应用价值, 其物性参数见表 1.

表 1 非晶态合金雷尼镍催化剂的物性参数  
Table 1 Physical parameters of amorphous alloy Raney nickel catalyst

Bulk composition	Specific surface area, $S_{\text{BET}}/(\text{m}^2/\text{g})$	Specific surface area of nickel, $S_{\text{Ni}}/(\text{m}^2/\text{g})$	Volume, $V_p/(\text{cm}^3/\text{g})$	Particle diameter, $d_p/\text{nm}$
Ni <sub>94.5</sub> Al <sub>5.5</sub>	104.4	22.5	0.1652	10.01

认为实验中无副反应发生, 1 molL 异丙醇生成等摩尔丙酮和氢气. 产生氢气的量通过排水法测得<sup>[17]</sup>:

$$N_H = pV/RT, \quad (3)$$

其中,  $N_H$  为积累的氢气摩尔数(mol),  $p$  为总压力(Pa),  $V$  为积聚的水体积(m<sup>3</sup>),  $R$  为气体常数[8.314 J/(mol·K)],  $T$  为氢气温度(K).

异丙醇脱氢率( $\gamma$ )为单位时间单位催化剂释放的氢气量, 恒定体积分批反应器的产氢率为

$$\gamma = \frac{dN_H}{m_{cat}dt}, \quad (4)$$

其中,  $m_{cat}$  为反应器中的催化剂质量(g),  $t$  为反应时间(min).

### 3 结果与讨论

#### 3.1 进料速度的影响

催化剂用量 1 g、反应温度 353 K 时, 不同进料速度下产氢总量随反应时间的变化如图 3 所示. 由图可知, 开始时产氢总量随进料速度增加而增加, 进料速度为 37.5 mL/h 时产氢总量减少, 最佳进料速度为 30 mL/h. 反应中后期脱氢反应趋于平缓, 可能与反应温度较低有关.

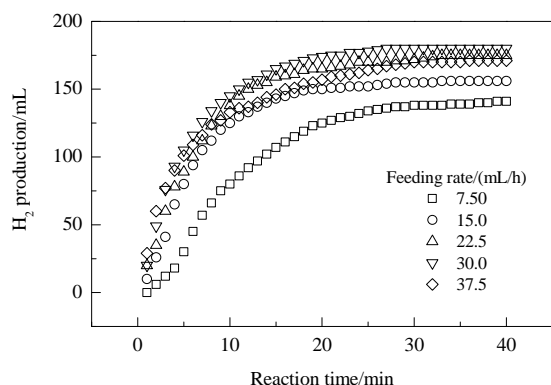


图3 不同进料速度下产氢量随反应时间的变化  
Fig.3 Variation of hydrogen production with reaction time at different feed rates

#### 3.2 催化剂用量的影响

进料速度 7.5 mL/h、反应温度 373 K、不同催化剂用量下的产氢量随反应时间的变化如图 4 所示. 由图可知, 增加催化剂用量有利于异丙醇脱氢反应, 但增势不明显. 这主要是因为催化剂对反应的影响与非晶态合金雷尼镍和反应物异丙醇的接触表面积有关. 反应前期催化剂用量越多反应越慢, 是因为反应初期较少的催化剂可充分与异丙醇接触反应. 最佳催化剂用量约为 3 g.

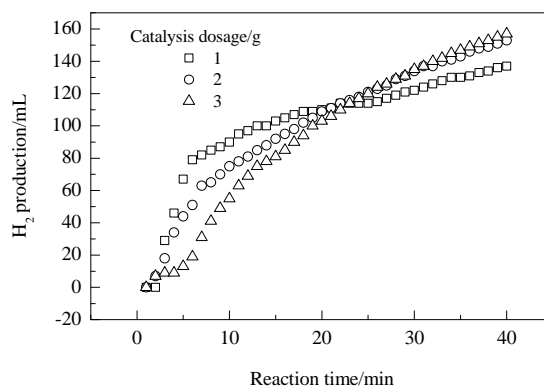


图4 不同催化剂用量下产氢量随反应时间的变化  
Fig.4 Variation of hydrogen production with reaction time with different catalyst dosages

#### 3.3 反应温度的影响

催化剂用量 1 g、进料速度 7.5 mL/h、不同反应温度下产氢量随反应时间的变化如图 5 所示. 由图可知, 温度对反应有显著影响. 高温下氢气产量增加. 反应温度从 353 K 增至 373 K 再增至 393 K 时, 60 min 内产氢量分别增加了 73.9% 和 61.9%. 反应温度较高, 化学热泵所需热量输入增加.

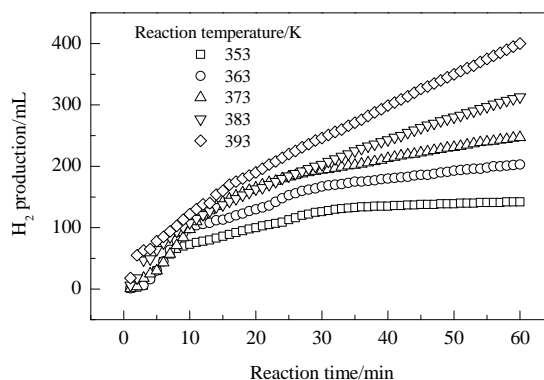


图5 不同反应温度下产氢量随反应时间的变化  
Fig.5 Variation of hydrogen production with reaction time at different reaction temperatures

#### 3.4 不同反应模式的反应速率对比

Zhang 等<sup>[10]</sup>报道了 Raney-Ni 在 523 K 下催化甲基环乙烷脱氢, 20 min 内产氢量最高达 4 mmol. 本工作在温度 353, 363, 373, 383 和 393 K 时, 20 min 内产氢量与之相比分别提高了 11.6%, 45.1%, 82.0%, 84.2% 和 112.1%, 产氢速率大幅提高.

反应物为异丙醇、反应温度 353 K 时液膜多相脱氢和 Xu 等<sup>[18]</sup>的搅拌釜液相脱氢产氢总量随反应时间的变化见图 6. 与文献值相比, 本实验进料速率 15 mL/h 时, 反应时间 10 和 20 min 下产氢量比文献提升了 74.0% 和 5.3%, 进料速率为 22.5 mL/h 时产氢量提升了 92.0% 和

15.9%, 进料速率 30 mL/h 时产氢量提升了 101.8% 和 22.2%。反应初始阶段异丙醇脱氢的反应速率较搅拌加热模式提高较大, 且一定范围内随进料速率增加而增加。但随反应进行, 反应速率急剧下降, 这是由于反应温度低, 未反应的异丙醇和生成的丙酮难以完全蒸发离开催化剂表面, 面板表面液膜厚度过大, 导致反应难以进行。可通过使未反应异丙醇和生成的丙酮在反应器底部流出加以改善。

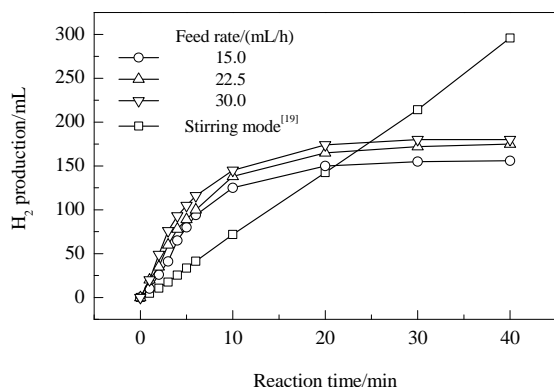


图6 不同反应模式下产氢量随反应时间的变化  
Fig.6 Variation of hydrogen production with time at different reaction modes

### 3.5 反应动力学

实验条件下反应物以一定喷洒角度均匀覆盖在催化剂面板表面, 可认为催化剂与反应物充分接触。1 g 催化剂、进料速率 7.5 mL/h, 反应温度 353 K 时, 脱氢反应 20 min 内产氢量实验值和式(5)计算值随时间的变化见图 7。

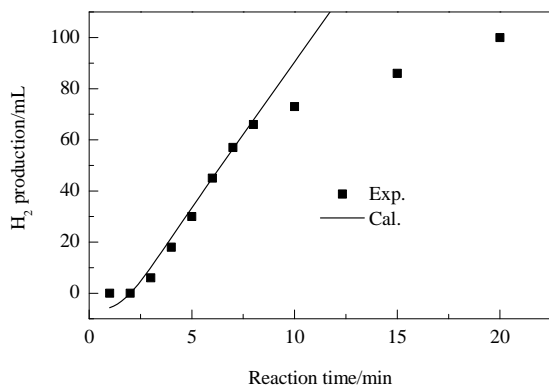


图7 产氢量实验值与计算值随时间的变化  
Fig.7 Variation of experimental and calculated value of hydrogen production with time

考虑产品组分丙酮的影响, 采用 Sakurai 等<sup>[12]</sup>的方法用 Langmuir-Hinshelwood 反应方程模拟反应过程, 反应速率为

$$r = \frac{kK_1C_{IPA}(t)}{1 + K_2C_{ace}(t)}, \quad (5)$$

其中,  $k$  是反应速率常数,  $K_1$  为异丙醇的吸附平衡常数,  $C_{IPA}(t)$  为  $t$  时刻异丙醇的浓度,  $K_2$  为丙酮的吸附平衡常数,  $C_{ace}(t)$  为  $t$  时刻丙酮的浓度。

本实验条件下, 产物氢气随冷凝管被排出, 异丙醇和丙酮均回流至防溅瓶中, 催化剂表面发生的反应基本不受产物丙酮影响,  $C_{ace}(t)=0$ ,  $C_{IPA}(t)$  为纯异丙醇的浓度 (13.08 mol/L)。采用 Kariya 等<sup>[11]</sup>的方法分析可知, 在反应物转化率小于 40% 的阶段, 氢产量与理想动力学曲线重合。初始反应速率对反应动力学研究很重要, 累积产氢体积(反应前 10 min 的积分体积)除以反应时间为反应速率<sup>[19]</sup>, 式(5)可简化为

$$r = kc. \quad (6)$$

反应速率常数与温度  $T$  的关系可由阿累尼乌斯方程表示:

$$k = k_0 e^{-E_a/RT}. \quad (7)$$

根据实验数据, 用式(7)计算不同温度下的反应速率常数, 以  $\ln k$  对  $T^{-1}$  作图如图 8 所示。活化能  $E_a=23.47$  kJ/mol, 反应速率常数  $k_0=6.26$  mol/(g·h)。

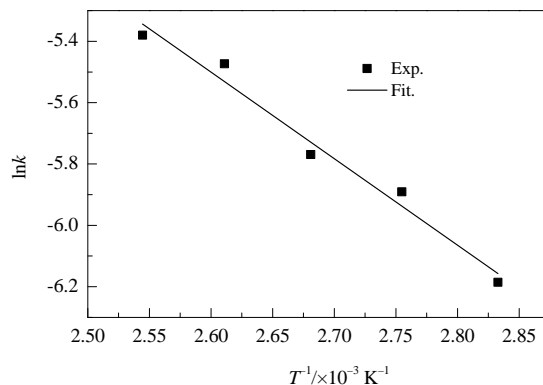


图8  $\ln k$  与  $T^{-1}$  的关系  
Fig.8  $\ln k$  vs.  $T^{-1}$

异丙醇脱氢速率实验数据与式(6)和(7)的计算结果的对比如图 9 所示, 两者吻合较好。异丙醇脱氢率的平均相对偏差为 4.12%, 表明动力学模型准确可靠。

## 4 结论

研究了催化剂量、反应温度和反应物进料速度对液膜多相反应模式下异丙醇脱氢反应的影响, 与搅拌釜液相脱氢模式的反应速率进行对比, 考察了反应动力学, 得到以下结论:

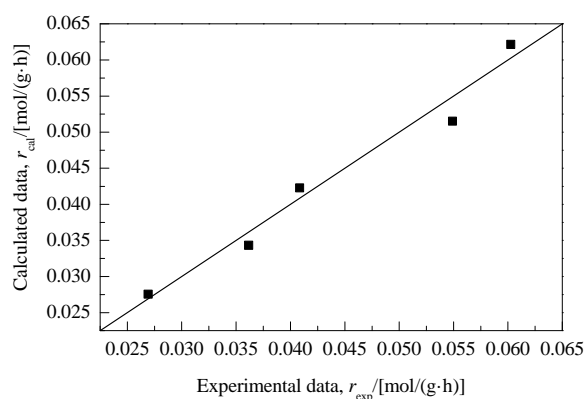


图9 丙醇脱氢率实验值和计算值的比较

Fig.9 Comparison of experimental results and calculated results of isopropanol dehydrogenation rate

(1) 反应温度 353 K、催化剂用量 1 g 条件下, 产氢量在进料速率 30 mL/h 时最大, 20 min 内产氢量为 174 mL。

(2) 反应温度 373 K、进料速率 7.5 mL/h 时, 产氢量随催化剂用量增加而增加, 但增幅不明显, 主要与反应物和催化剂的接触表面积有关。

(3) 温度对反应有显著影响, 温度较高对反应有利。353~393 K 范围内, 产氢量随温度升高而增加。

(4) 相同反应物、反应温度、催化剂种类和质量下, 液膜多相反应模式的初始反应速率比搅拌釜液相脱氢模式显著提高, 且随进料速率增加而增加。

(5) 液膜多相反应模式下异丙醇脱氢反应的 Langmuir-Hinshelwood 反应动力学表达式为  $r=kc$ , 该式的计算结果与实验结果吻合良好。

#### 参考文献:

- [1] Ajah A N, Mesbah A, Grievink J, et al. On the Robustness, Effectiveness and Reliability of Chemical and Mechanical Heat Pumps for Low-temperature Heat Source District Heating: A Comparative Simulation-based Analysis and Evaluation [J]. Energy, 2008, 33(6): 908–929.
- [2] Kitikiatsophon W, Piumsomboon P. Dynamic Simulation and Control of an Isopropanol–Acetone–Hydrogen Chemical Heat Pump [J]. Science Asia, 2004, 30(1): 135–147.
- [3] Wongsuwan W, Kumar S, Neveu P, et al. A Review of Chemical Heat Pump Technology and Applications [J]. Appl. Therm. Eng., 2001, 21(15): 1489–1519.
- [4] Xu M, Cai J, Guo J, et al. Technical and Economic Feasibility of the Isopropanol–Acetone–Hydrogen Chemical Heat Pump Based on a Lab-scale Prototype [J]. Energy, 2017, 139: 1030–1039.
- [5] Peng W, Xu M, Huai X, et al. 3D CFD Simulations of Acetone Hydrogenation in Randomly Packed Beds for an Isopropanol–Acetone–Hydrogen Chemical Heat Pump [J]. Appl. Therm. Eng., 2016, 94: 238–248.
- [6] Kim T G, Yeo Y K, Song H K. Chemical Heat Pump Based on Dehydrogenation and Hydrogenation of *i*-Propanol and Acetone [J]. Int. J. Energy Res., 1992, 16(9): 897–916.
- [7] Briggs R A, Taylor H S. The Dehydrogenation of Normal Heptane and Cyclohexane on Cerium, Vanadium and Thorium Oxide Catalysts [J]. J. Am. Chem. Soc., 1941, 63(9): 2500–2503.
- [8] Saito Y, Aramaki K, Hodoshima S, et al. Efficient Hydrogen Generation from Organic Chemical Hydrides by Using Catalytic Reactor on the Basis of Superheated Liquid-film Concept [J]. Chem. Eng. Sci., 2008, 63(20): 4935–4941.
- [9] Xin F, Xu M, Li X F, et al. Experimental Study of Isopropanol Dehydrogenation over Amorphous Alloy Raney Nickel Catalysts [J]. J. Therm. Sci., 2013, 22(6): 613–618.
- [10] Zhang L, Xu G, An Y, et al. Dehydrogenation of Methyl-cyclohexane under Multiphase Reaction Conditions [J]. Int. J. Hydrogen Energy, 2006, 31(15): 2250–2255.
- [11] Kariya N, Fukuoka A, Ichikawa M. Efficient Evolution of Hydrogen from Liquid Cycloalkanes over Pt-containing Catalysts Supported on Active Carbons under “Wet–Dry Multiphase Conditions” [J]. Appl. Catal., A, 2002, 233(1): 91–102.
- [12] Sakurai M, Honda H, Kameyama H. Fundamental Study of a Non-steady Operation for 2-Propanol De-hydrogenation [J]. Int. J. Hydrogen Energy, 2007, 32(9): 1303–1308.
- [13] Shukla A A, Gosavi P V, Pande J V, et al. Efficient Hydrogen Supply through Catalytic Dehydrogenation of Methylcyclohexane over Pt/Metal Oxide Catalysts [J]. Int. J. Hydrogen Energy, 2010, 35(9): 4020–4026.
- [14] Ping H, Xu G, Wu S. System Optimization of Cyclohexane Dehydrogenation under Multiphase Reaction Conditions Using the Uniform Design Method [J]. Int. J. Hydrogen Energy, 2015, 40(46): 15923–15932.
- [15] Kou Z, Zhi Z, Xu G, et al. Investigation of the Performance and Deactivation Behavior of Raney-Ni Catalyst in Continuous Dehydrogenation of Cyclohexane under Multiphase Reaction Conditions [J]. Appl. Catal., A, 2013, 467: 196–201.
- [16] Hao L, Zhen S, Tan D, et al. Preparation of Novel Raney-Ni Catalysts and Characterization by XRD, SEM and XPS [J]. Appl. Catal., A, 2001, 214(1): 69–76.
- [17] Mooksuwan W, Kumar S. Study on 2-Propanol/Acetone/Hydrogen Chemical Heat Pump: Endothermic Dehydrogenation of 2-Propanol [J]. Int. J. Energy Res., 2000, 24(12): 1109–1122.
- [18] Xu M, Xin F, Li X, et al. Equilibrium Model and Performances of an Isopropanol–Acetone–Hydrogen Chemical Heat Pump with a Reactive Distillation Column [J]. Ind. Eng. Chem. Res., 2013, 52(11): 4040–4048.
- [19] Kariya N, Fukuoka A, Utagawa T, et al. Efficient Hydrogen Production Using Cyclohexane and Decalin by Pulse–Spray Mode Reactor with Pt Catalysts [J]. Appl. Catal., A, 2003, 247(2): 247–259.