

环己烷连续脱氢反应研究

刘凯, 安越, 徐国华, 陈长聘

(浙江大学材料与化学工程学院, 310027, 杭州)

摘要: 以 Raney-Ni 为催化剂, 在多相态反应模式下, 对环己烷多滴连续进料的脱氢反应过程进行了研究, 考察了单滴反应液用量对环己烷脱氢速率和脱氢转化率的影响. 实验发现, 当环己烷单滴用量较小时, 前一滴环己烷的脱氢反应对后续加入的环己烷的脱氢反应基本没有影响, 但当单滴用量较大时, 后续加入的环己烷在脱氢量及脱氢速率方面明显下降. 通过对实验过程的分析认为, 多相态反应模式的关键是对系统能量平衡的控制.

关键词: 环己烷; 脱氢; 多相态

中图分类号: TK91 **文献标识码:** A **文章编号:** 0253-987X(2007)12-1495-04

Dehydrogenation of Cyclohexane under Multiphase Condition

Liu Kai, An Yue, Xu Guohua, Chen Changpin

(College of Materials Science and Chemical Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

Abstract: The dehydrogenation of cyclohexane catalyzed by Raney-Ni in a multi-dropwise manner under wet-dry multiphase conditions for on-board hydrogen source system is investigated. The effects of reactant supply on the conversion and evolution rate of cyclohexane and the dehydrogenation kinetics of cyclohexane are discussed. The experimental results reveal that the former introduced cyclohexane exerts slight influence on dehydrogenation of the following ones when the reactant supply is small while the influence becomes obvious with the increasing reactant supply, which indicates that the energy balance serves as the key to multiphase reaction.

Keywords: cyclohexane; dehydrogenation; multiphase condition

氢气作为来源丰富的能源载体, 被认为是很有发展前景的汽车代替燃料^[1-2]. 特别是目前针对质子交换膜燃料电池(PEMFC)的研究已有突破性进展, 使其用作汽车动力成为可能, 因此氢能也被认为是很有发展前景的汽车替代燃料. 虽然车用燃料电池在技术上已经取得巨大进步, 但经济、高效和安全的车载氢源系统却是制约燃料电池车产业化的瓶颈之一. 目前, 所有的储氢技术在这 3 个方面都无法同时满足汽车长时间运行的要求, 因此储氢技术的研究显得尤其重要及迫切.

相对于传统的气态高压储氢、液态储氢而言, 液体有机氢化物储氢具有储氢密度高、运输安全等优点, 是一项非常有应用前景的储氢技术^[3]. 常用的有

机液体苯和甲苯的饱和储氢量(质量分数)可高达 7.19% 和 6.16%, 但当前有机液体氢化物储氢技术的一个难点在于氢气的释放. 以往对液体有机氢化物的研究主要集中在气态放氢反应^[4-6]. 近年来, Kariya 等^[7]提出了湿-干多相态脱氢反应模式. 在湿-干多相态反应条件下, 无论是脱氢转化率还是脱氢速率都有了很大程度的提高. 沈绍辉^[8]以 Raney-Ni 为催化剂对环己烷在湿-干多相态条件下的脱氢过程进行了研究, 发现在湿-干多相态反应条件下系统的能量平衡至关重要.

在前面环己烷单滴进料脱氢研究的基础上, 本文从实际应用的角度出发, 对多滴连续进料条件下环己烷的脱氢过程进行了研究, 希望能为其放氢过

程的实际应用提供依据。

1 实验部分

环己烷的脱氢装置见文献[9],实验用催化剂Raney-Ni由浙江省冶金研究院提供,其表观密度约为 $3.0\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$,平均粒径为 $16.58\text{ }\mu\text{m}$ 。

实验时用盐浴加热至反应温度,向反应装置内注入第1滴环己烷,随后不断有氢气经冷凝分离后从反应器中溢出,收集反应生成的氢气,记录反应时间、催化剂主体温度以及生成的氢气体积。当氢气的溢出量随时间变化很慢甚至停止时,可以认为反应基本停止。这时可向反应器内注入第2滴环己烷,重新开始反应,继续收集反应生成的氢气。依照上述方法,继续注入第3滴、第4滴环己烷,并分别记录反应生成的氢量。反应中,通过精密控温仪保持盐浴的温度,催化剂主体温度由热电偶测量,生成气体的组分由气相色谱进行分析(上海天美科学仪器有限公司GC 7890 II, SE-5415 $\text{m}\times 0.25\text{ mm}$ 毛细管柱(液相), OV-101, $4\text{ m}\times 3\text{ mm}$ 填充柱(气相)),收集到的气体经气相色谱分析后其纯度为100%。

2 实验结果与讨论

2.1 多滴连续反应条件下环己烷的脱氢量

图1是593 K、7 g Raney-Ni 4滴连续进料,单滴环己烷用量为0.2 mL时,环己烷脱氢量随反应时间的变化情况(为了便于比较,将每次加入环己烷的初始时间记为0)。由图中可以看出,单滴进料量为0.2 mL时,每次加入的环己烷的放氢量无明显差别,介于4.2~4.8 mmol之间。在放氢时间方面,后面滴加的液滴较第1滴稍有加长,但并不显著。这些都表明单滴进料0.2 mL,连续4滴进料的放氢反应差别不大,前1滴反应对后1滴的影响基本不存在。

但是,随着单滴进料量的增加,每滴环己烷脱氢量的差别则表现得越来越明显。从图2中可以看出,每滴环己烷的脱氢反应时间依次拉长,放氢量逐步减少,前1滴反应对后1滴反应的影响非常明显。第1滴加入反应器的环己烷反应仅用15 min,脱氢量为15.2 mmol,第4滴加入的环己烷反应时间延长到60 min,是第1次反应时间的4倍,而脱氢量为8.3 mmol,只有第1滴的56%。

造成上述现象的原因是,一方面与环己烷脱氢的可逆过程有关,环己烷脱氢生成苯的反应式为

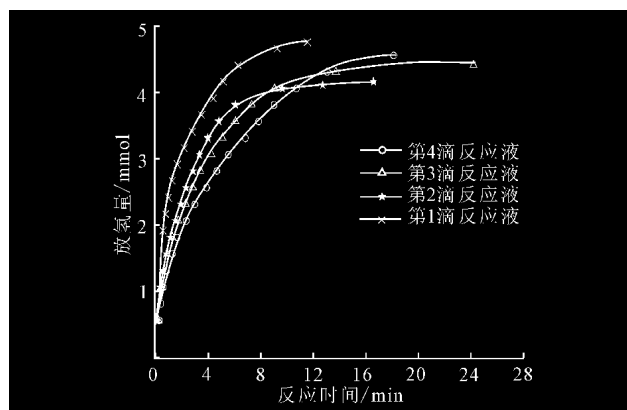


图1 593 K、7 g Raney-Ni 单滴进料量为0.2 mL时4滴连续进料的脱氢曲线

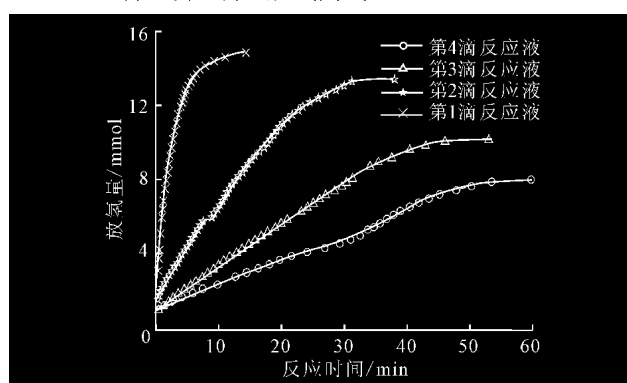
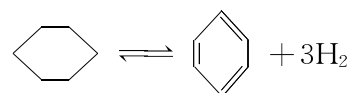


图2 593 K、7 g Raney-Ni 单滴进料量为0.7 mL时4滴连续进料的脱氢曲线



当单滴进料量为0.2 mL时,液滴量较小,环己烷脱氢后生成的苯在反应器中聚集的量较少,因此对后面加入的环己烷脱氢反应所造成的影响也小。单滴进料量为0.7 mL时,液滴量较大,环己烷脱氢后生成的苯在反应器内聚集的量较多,因此对后面加入的环己烷脱氢反应的抑制作用较明显,使得后面的反应变慢甚至停止。另一方面,环己烷脱氢反应为吸热反应,高温有利于脱氢反应的进行,单滴进料量为0.2 mL时,由于液滴较小,它的加入对反应体系内温度的影响较小,单滴进料量为0.7 mL时,反应体系温度大幅度下降,从而也会使脱氢反应受到抑制。

2.2 多滴连续反应条件下环己烷的脱氢速率

图3是环己烷单滴进料量为0.2 mL时,脱氢速率与反应时间的关系图。由图可以看出,在反应开始的瞬间脱氢速率很快,但随着反应的进行会迅速减小,并稳定在某一数值,最后降到0。第1次滴加环己烷后,最初脱氢速率为 $4.5\text{ mmol}/\text{min}$,第2次滴加环己烷后,最初脱氢速率为 $4.5\text{ mmol}/\text{min}$,第

3、4次注入的环己烷的最初脱氢速率分别为3.7和3.5 mmol/min. 可见,环己烷单滴进料量为0.2 mL时,每滴的脱氢速率变化不大。

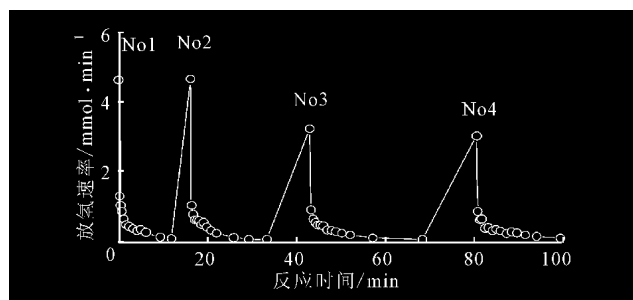


图3 593 K、7 g Raney-Ni 单滴进料量为0.2 mL时4滴连续进料的脱氢速率曲线

当环己烷单滴进料量为0.7 mL时,4次滴加的环己烷的最初脱氢速率依次分别为27.8、17.8、8.0、6.3 mmol/min. 第1次和第2次加入环己烷脱氢速率之间的下降幅度很大,而第2次、第3次和第4次加入环己烷,脱氢速率下降并不明显,尤其是第3次和第4次之间. 这也可以从图4速率随时间的变化关系中看出。

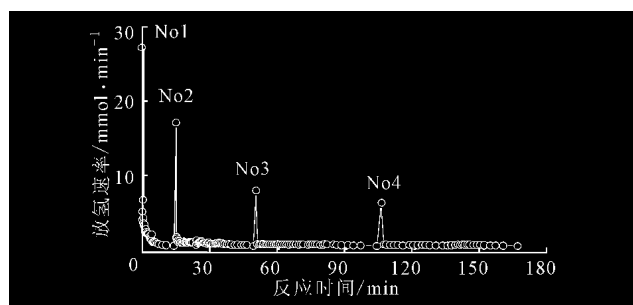


图4 593 K、7 g Raney-Ni 单滴进料量为0.7 mL时4滴连续进料的脱氢速率曲线

根据 Langmuir 等式,环己烷脱氢反应的表现反应速率可表示如下

$$v = \frac{kC_r}{1 + KC_p}$$

式中: v 为脱氢反应表现速率; k 为反应的表现速率常数; K 为苯的吸附平衡常数; C_r 和 C_p 分别表示环己烷和苯的浓度。

速率常数 k 和苯的吸附平衡常数 K 的大小决定于反应温度,根据文献[7]等的实验数据,反应温度为523 K、698 K,环己烷用量为1.0 mL(所用催化剂为Pt/AC,0.3 g)时, k 和 K 的值分别为1.3、6.5和5、3.5,可见温度对环己烷脱氢速率的影响极为重要。

2.3 多滴连续反应条件下催化剂温度随反应时间的变化

由图5可以看出,当环己烷单滴进料量为0.2

mL时,向反应器注入环己烷后催化剂主体的温度变化不大,基本维持在初始反应温度. 由于环己烷的滴加量较少,大部分环己烷在到达催化剂表面以前已经汽化,脱氢反应属于气固反应,由于和催化剂接触不充分,从而脱氢速率较慢。

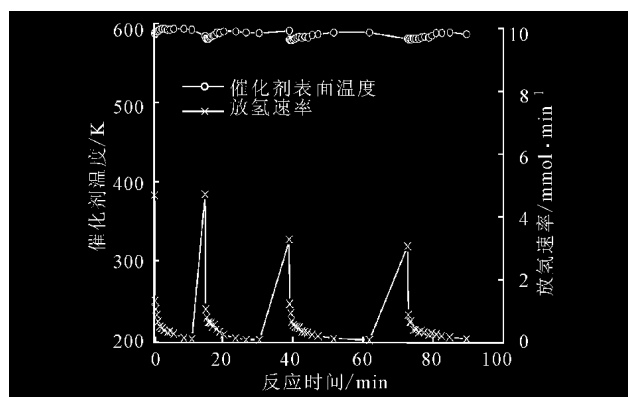


图5 593 K、7 g Raney-Ni 单滴进料量为0.2 mL时温度及速率随反应时间变化的曲线图

在图6中,第1次加入环己烷后催化剂主体温度瞬间降到550 K,然后迅速回升,经过约5 min的反应,催化剂表面的温度基本上可以恢复并稳定到初始反应温度. 在催化剂表面温度发生急剧变化即反应最初的5 min内,催化剂表面经历了交替的湿润、干燥状态,即湿-干多相态的交替转化,环己烷以一层薄薄的液膜覆盖在催化剂的表面,此时环己烷的脱氢反应实际上是多相态反应. 在此阶段环己烷与催化剂接触充分,脱氢速率较快,多相态反应阶段的环己烷脱氢速率由脱氢反应本身决定. 伴随着催化剂表面温度的回升,环己烷的脱氢速率逐渐降低. 当催化剂表面温度稳定后,可以认为此时冷凝回流

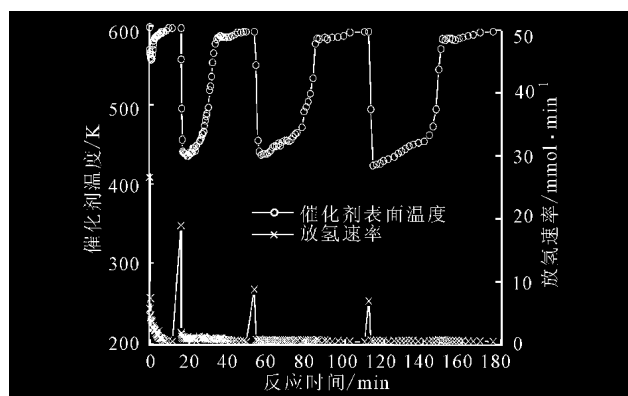


图6 593 K、7 g Raney-Ni 单滴进料量为0.7 mL时温度及速率随反应时间变化的曲线图

的环己烷在接触到催化剂表面以前就已经汽化,反应体系中的环己烷以及反应生成的苯已经以气态分子形式存在,因此这时环己烷的脱氢反应已经处于

气-固反应阶段. 在气-固反应阶段, 由于反应体系中存在大量的氢气以及反应生成的苯气体分子, 环己烷的气体分子要想接触到催化剂表面, 必须经过由气相主体到催化剂表面的扩散过程. 在气-固反应阶段环己烷的脱氢反应速率是由分子扩散决定的, 而非脱氢反应本身, 因此在气-固反应阶段环己烷的脱氢速率很慢.

第2次滴加环己烷后的瞬间, 催化剂表面的温度骤然降低到 500 K, 然后降到 430 K, 并在最初 11 min 的反应时间内, 催化剂主体的温度是在 473 K 以下. 在这一阶段, 由于催化剂表面温度较低, 催化剂作为储热载体所储蓄的热量主要用于体系内冷凝液的汽化, 因而没有足够的能量提供给脱氢反应. 环己烷的脱氢反应是吸热的, 低温不利于脱氢反应的进行, 所以此阶段的脱氢反应速率较慢. 同时, 反应体系内反应生成的苯也抑制了环己烷脱氢反应的进行. 反应进行约 15 min 后, 冷凝液的回滴速度越来越慢, 催化剂表面的温度也开始明显升高. 当反应进行到 20 min 时, 催化剂的温度已经基本稳定在 573 K 以上, 此时已经处于气-固反应阶段. 当向反应容器内第3次、第4次加入环己烷时, 由于体系内液体量的不断增加引起催化剂表面温度更大幅度的下降, 因此环己烷的脱氢速率更慢.

3 结 论

本文对多滴连续进料条件下环己烷的脱氢反应进行了研究, 发现当单滴进料量较小(0.2 mL)时, 前1滴环己烷的脱氢反应对后1滴环己烷的脱氢反应基本没有影响, 但单滴进料量较大(0.7 mL)时, 后续加入的环己烷的连续脱氢速率及脱氢量下降显著.

通过对温度变化的分析, 认为环己烷的脱氢过程分为多相态脱氢阶段和气-固脱氢阶段. 在多相态条件下, 催化剂表面湿、干相态转化的控制对提高环

己烷的脱氢效率极为重要.

参考文献:

- [1] Taube M, Rippin D W T, Cresswell D L, et al. A system of hydrogen-powered vehicles with liquid organichydrides [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 1983, 8(3):213-225.
- [2] Taube M, Rippin D, Kencht W, et al. A prototype truck powered by hydrogen from organic liquid hydrides [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 1985, 10(9):595-599.
- [3] Scherer G, Newson E. Analysis of the seasonal energy storage of hydrogen in liquid organic hydrides [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 1998, 23(1):19-23.
- [4] Itoh N. A membrane reactor using palladium [J]. *AIChE Journal*, 1987, 33(9):1576-1577.
- [5] Itoh N, Xu Weichun, Haraya K. Basic experimental study on palladium membrane reactors [J]. *Journal of Membrane Science*, 1992, 66(2/3):149-155.
- [6] Uemiy S, Sato N, Ando H, et al. Separation of hydrogen through palladium thin film supported on a porous glass tube[J]. *Journal of Membrane Science*, 1991, 56(3):303-313.
- [7] 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]. *Applied Catalysis A: General*, 2002, 233(1): 91-102.
- [8] 沈绍辉. 基于车载氢源系统的环己烷脱氢技术研究和能量分析[D]. 杭州: 浙江大学材料与化学工程学院, 2006.
- [9] Zhang Liyan, Xu Guohua, An Yue, et al. Dehydrogenation of methyl-cyclohexane under multiphase reaction conditions [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2006, 31(15): 2250-2255.

(编辑 杜秀杰 赵大良)

方亮教授加入国际知名杂志 Wear 编委会

Wear 杂志是荷兰出版公司 Elsevier Publisher 旗下的一个知名国际杂志, 该杂志主要发表磨损、摩擦及相关润滑、接触现象和表面工程的高质量研究论文. 由 Wear 杂志主编、剑桥大学教授 Ian Hutchings 发来邀请信, 正式邀请方亮教授加入该杂志编委会. 目前, Wear 杂志有 2 位中国编委, 一位是清华大学摩擦学国家重点实验室雒建斌教授, 另一位就是方亮教授.

(尚文轩)