

一类 Guerbet 反应选择性的数学建模研究

郑明焯 江新华*

(北京化工大学 理学院, 北京 100029)

摘要:建立了以乙醇、乙醛为原料,合成正丁醇的 Guerbet 反应数学模型。证明了模型正平衡点的存在性,分析了反应器流速、投料比对模型平衡点及其稳定性的影响,模拟了正丁醇选择性、收率与乙醇转化率随接触时间、投料比的变化状况。结果表明:在接触时间确定的情况下,可以通过调节投料比使正丁醇选择性、收率与乙醇转化率达到较高水平。

关键词: Guerbet 反应; 正丁醇; 数学模型

中图分类号: O175 **DOI:** 10.13543/j.bhxbzr.2018.04.019

引言

随着温室效应等环境问题的日益严峻化,人们加快了对新能源领域的探索,以醇类为代表的生物可再生能源越来越受到广大消费者的关注。与传统化石燃料相比,生物醇类燃料能有效降低汽车尾气中二氧化碳等温室气体的排放,起到缓解全球温室效应的作用。丁醇是一种很有发展潜力的醇类燃料,与乙醇相比,丁醇拥有更优越的性能,但其制备过程比乙醇复杂,不能通过简单的石油裂解产生。丁醇的制备通常采用生物发酵与化学合成两种方法,相较而言,前者所需原料成本高、产量低且发酵时间长^[1],后者因可以实现工业化生产而更具优势,其中以 Guerbet 法^[2]应用最为广泛。因此,对 Guerbet 法制备丁醇进行研究具有实际意义。

1899年, Guerbet^[3]首次合成了一类大分子醇,此类醇被命名为 Guerbet 醇,并将对应反应命名为 Guerbet 反应。反应生成醇的分子量等于两倍反应物醇的分子量减去一分子水的分子量。同时,文献^[3]认为, Guerbet 反应中碳链增长的模式应当遵从 Aldol 缩合机理,并且需要在高温、第八族催化剂和碱性环境的条件下才能快速反应。随着实验研究的不断深入,陆续有研究者提出异于 Aldol 缩合机理

的碳链增长模式^[4]。Yang 等^[5]于 1994 年首次利用碱金属沸石成功催化了以乙醇为原料的 Guerbet 反应,提出了新的反应机理—— β 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 β 碳或乙醛分子的 α 碳上的碳氢键被活化,从而与另一分子乙醇缩合,脱去一分子水生成正丁醇。Ndou 课题组^[6]分别以 MgO、CaO、BaO 等金属氧化物为催化剂,研究了乙醇的常压缩合反应,发现在 450 °C 下 MgO 的催化效果最好;Jiang 等^[7]用 Ni 负载的氧化铝为催化剂研究了乙醇的缩合反应,发现 200 °C 下 8% Ni 负载的氧化铝催化效果最好。文献^[6-7]对反应机理进行了探讨,都发现了醛类并非反应中间产物的事实,从而进一步支持了 Yang 等^[5]提出的 β 位缩合机理。

一直以来少有对 Guerbet 反应动力学更深层次的探讨。根据原子守恒定律与质量作用定律,每一个化学反应速率方程组都能与一个非线性自治系统相对应,这使得以数学手段研究化学反应动力学成为可能。黄照鹤等^[8]为苯甲酸苯酯的水解及酯交换反应和丁烯的异构化反应建立了数学动力学模型,并利用四阶龙格库塔法求解,模拟出了不同时间下的各组分浓度。卢祥虎等^[9]研究了描述一类自催化反应的 Schnakenberg 模型的初值问题,利用多重尺度法给出了解的一阶渐进表达式,并估计了解的收敛速度。Zhou^[10]研究了 Oregonator 模型的分岔行为,精确描述了 BZ 反应的振荡现象。李莹等^[11]证明了 Sel'kov 模型正稳态解的唯一性。Bashkirtseva 等^[12]研究了带有随机输入项的 Sel'kov 模型,对吸引子的灵敏度进行了分析。

收稿日期: 2018-01-26

基金项目: 国家自然科学基金(11171340)

第一作者: 男, 1993 年生, 硕士生

* 通信联系人

E-mail: jiangxh@mail.buct.edu.cn

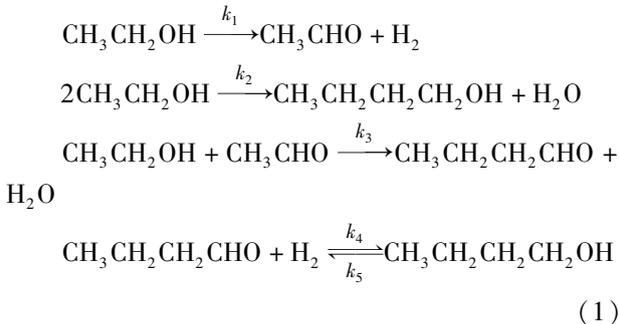
以上研究或利用数学方法为一类化学反应建立了动力学模型,或在已有动力学模型的基础上进行分析,精确描述了特殊的化学现象。但是对于 Guerbet 反应,尚没有成熟的数学动力学模型可用于定性、定量地描述反应过程。本文旨在为一类 Guerbet 反应建立数学动力学模型,研究此类反应的动力学性质,分析该反应在不同反应条件下的平衡状态,试图找出提高反应选择性的条件,以达到指导实际生产的目的。

1 反应模型及定态解

1.1 模型的建立

1.1.1 反应机理

由 β 位缩合机理可知, Guerbet 醇具有同时发生自缩合与交叉缩合的可能性,考虑到反应体系的复杂性及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。Anderson 等^[13]在类似的制备高级醇的研究中也提出了相同的限定。参考 Yang 等^[5]的文献,可以得到以下制备正丁醇的 Guerbet 反应机理



1.1.2 反应假设

制备正丁醇的 Guerbet 反应发生在图 1 所示的常压固定床连续流动微型反应器中。反应进行时,反应物(生成物)以匀速流入(流出)反应器,反应器中填满了已活化的圆球状催化剂。本文考虑在理想状态下的反应状况,即假设在反应器中各组分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能够持续进行,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。同时,假设在反应过程中反应器的体积恒定,温度恒定为 $420\text{ }^\circ\text{C}$,并且将机理(1)中的每一步反应都视为基元反应。

1.1.3 反应建模

通过假设,可以将常压固定床连续流动微型反应器视为一个理想的完全混合的反应器。由反应器

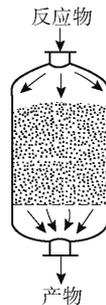


图1 常压固定床连续流动微型反应器示意图
Fig. 1 Schematic illustration of the fixed-bed continuous flow microreactor

中的质量平衡可知,质量积累速率为净流入质量速率与质量生成速率之和,则有

$$\frac{dN_i}{dt} = (F_{i0} - F_i) + (r_{i+} - r_{i-})V \quad (2)$$

式中, N_i 表示物质 i 的物质的量, $N_i = C_iV$; $F_{i0} = f_e C_{i0}$, $F_i = f_e C_i$ 分别为物质 i 的流入物质的量与流出物质的量; 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; r_{i+} 、 r_{i-} 分别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。记 $f_v = f_e/V$, $r_i = r_{i+} - r_{i-}$, 则式(2)可写成

$$\frac{dC_i}{dt} = f_v(C_{i0} - C_i) + r_i \quad (3)$$

利用化学反应动力学原理,可得各组分质量守恒方程如下

$$\begin{cases} \frac{dC_A}{dt} = -k_1 C_A - k_2 C_A^2 - k_3 C_A C_B + f_v(C_{A0} - C_A) \\ \frac{dC_B}{dt} = k_1 C_A - k_3 C_A C_B + f_v(C_{B0} - C_B) \\ \frac{dC_C}{dt} = k_3 C_A C_B - k_4 C_C + k_5 C_D + f_v(C_{C0} - C_C) \\ \frac{dC_D}{dt} = k_2 C_A^2 + k_4 C_C - k_5 C_D + f_v(C_{D0} - C_D) \end{cases} \quad (4)$$

式中, C_A, C_B, C_C, C_D 分别为乙醇、乙醛、丁醛、正丁醇在反应器中的瞬时浓度; $C_{A0}, C_{B0}, C_{C0}, C_{D0}$ 分别为进料流中乙醇、乙醛、丁醛、正丁醇的初始浓度; k_1, k_2, k_3, k_4, k_5 分别为 5 个反应步骤的反应速率常数。方程组(4)是一个自治的非线性常微分方程系统。

由于实验时进料流中至多存在乙醇与乙醛两种物质,假设 $C_{A0} > 0, C_{B0} \geq 0, C_{C0} = C_{D0} = 0$, 引进变换

$$X_A = \frac{C_A}{C_{A0}}, X_B = \frac{C_B}{C_{A0}}, X_C = \frac{C_C}{C_{A0}}, X_D = \frac{C_D}{C_{A0}}, K_1 = \frac{k_2}{k_1}, K_2 =$$

$$\frac{k_3}{k_1}, K_3 = \frac{k_4}{k_1}, K_4 = \frac{k_5}{k_1}, \tau = k_1 t, f = \frac{f_v}{k_1}, \alpha = C_{A_0}, \beta = \frac{C_{B_0}}{C_{A_0}}$$

可得到标准化方程组

$$\begin{cases} \frac{dX_A}{d\tau} = -(1+f)X_A - \alpha K_1 X_A^2 - \alpha K_2 X_A X_B + f \\ \frac{dX_B}{d\tau} = X_A - fX_B - \alpha K_2 X_A X_B + f\beta \\ \frac{dX_C}{d\tau} = \alpha K_2 X_A X_B - (K_3 + f)X_C + K_4 X_D \\ \frac{dX_D}{d\tau} = \alpha K_1 X_A^2 + K_3 X_C - (K_4 + f)X_D \end{cases} \quad (5)$$

式(5)中, X_A, X_B, X_C, X_D 为标准化的浓度; τ 为标准化的时间; β 为标准化的投料比; f 为标准化的流速。

1.2 平衡点及其稳定性

1.2.1 具实际意义的平衡点

令方程组(5)中的每一个方程都为零。利用

$$\frac{dX_B}{d\tau} = 0, \frac{dX_C}{d\tau} = 0, \frac{dX_D}{d\tau} = 0 \quad 3 \text{ 个条件, 可得到 } X_B, X_C, X_D \text{ 关于 } X_A \text{ 的表达式}$$

$$X_B = \frac{X_A + f\beta}{f + \alpha K_2 X_A} \quad (6)$$

$$X_C = \frac{X_A [\alpha^2 K_1 K_2 K_4 X_A^2 + \alpha (K_2 K_4 + K_1 K_4 f + K_2 f) X_A + \alpha K_3 \beta (f + K_4)]}{f [f (K_3 + K_4) + f^2 + \alpha (K_3 + K_4 + f) K_2 X_A]} \quad (7)$$

$$X_D = \frac{X_A [\alpha^2 (K_3 + f) K_1 K_2 X_A^2 + \alpha (K_2 K_3 + K_1 K_3 f + K_1 f^2) X_A + \alpha K_2 K_3 \beta]}{f [f (K_3 + K_4) + f^2 + \alpha (K_3 + K_4 + f) K_2 X_A]} \quad (8)$$

式中 X_A 满足方程(9)

$$\frac{\alpha^2 K_1 K_2 X_A^3 + \alpha (f K_1 + f K_2 + 2K_2) X_A^2 + (f + f^2 + \alpha K_3 \beta f - \alpha K_2 f) X_A - f^2}{\alpha K_2 X_A + f} = 0 \quad (9)$$

由于 $\alpha K_2 X_A + f > 0$, 所以有

$$\alpha^2 K_1 K_2 X_A^3 + \alpha (f K_1 + f K_2 + 2K_2) X_A^2 + (f + f^2 + \alpha K_3 \beta f - \alpha K_2 f) X_A - f^2 = 0 \quad (10)$$

由方程(10)可知, 给定 (f, β) , 则有 3 个 X_A 与之对应, 分别记为 $X_A^*, X_A^{**}, X_A^{***}$, 具有实际意义的 X_A 是非负的。由于方程(10)解的解析式较复杂, 不易看出根的符号, 所以利用摄动法对方程(10)作如下分析。首先, 当 $f=0$ 时, 方程(10)的解如式(11)

$$X_A^* = -\frac{2}{\alpha K_1}, X_A^{**} = X_A^{***} = 0 \quad (11)$$

式(11)说明当不存在持续的流入与流出时, 反应会在反应器中不断进行, 直至乙醇完全反应。

其次, 当 $f \rightarrow 0(1)$ 时, 假设 X_A^* 具有如下形式

$$X_A^* = -\frac{2}{\alpha K_1} + C_1 f + C_2 f^2 + C_3 f^3 + \dots \quad (12)$$

式中 $C_i (i=1, 2, 3, \dots)$ 为待定系数。将式(12)代入式(10)中, 可得

$$\left(\frac{4K_2}{\alpha K_1^2} + \frac{2}{\alpha K_1} - \frac{2\beta K_2}{K_1} + \frac{2K_2}{K_1} + \frac{4K_2 C_1}{K_1} \right) f + \left(-1 - \alpha K_2 C_1 - 3C_1 - 4\alpha K_2 C_1^2 + \alpha \beta K_2 C_1 + \frac{4\alpha K_2 C_2 - 4\alpha K_2 C_1 - 2}{\alpha K_1} \right) f^2 + \dots = 0 \quad (13)$$

由于式(13)右端等于 0, 则关于 $f^j (j=0, 1, 2, \dots)$ 的所有系数均等于 0, 从而可求出各系数 $C_i (i=1, 2, \dots)$ 为

$$\begin{cases} C_1 = -\frac{2K_2 + K_1 + \alpha K_1 K_2 - \alpha \beta K_1 K_2}{2\alpha K_1 K_2} \\ C_2 = -\frac{2\alpha \beta K_2 (1 + \alpha K_1) + K_1 - \alpha K_2 (\alpha \beta^2 K_1 K_2 + 2K_2 + \alpha K_1 K_2 + K_1) + 2K_2}{\alpha^2 K_1 K_3} \\ \vdots \end{cases} \quad (14)$$

因此可求得 X_A^* 的一阶近似表达式为

$$X_A^* \approx -\frac{2}{\alpha K_1} - \frac{2K_2 + K_1 + \alpha K_1 K_2 - \alpha \beta K_1 K_2}{2\alpha K_1 K_2} f < 0 \quad (15)$$

同理, 假设 X_A^{**}, X_A^{***} 具有如下形式

$$X_A^{**} = 0 + C_1 f + C_2 f^2 + C_3 f^3 + \dots \quad (16)$$

将式(16)代入式(10)中, 可得

$$(-1 - \alpha K_2 C_1 + C_1 + 2\alpha K_2 C_1^2 + \alpha \beta K_2 C_1) f^2 + \dots = 0 \quad (17)$$

令式(17)中关于 $f^j (j=0, 1, 2, \dots)$ 的所有系数均等于 0, 解得

$$C_1 = \frac{-(\alpha \beta K_2 + 1 - \alpha K_2) \pm \sqrt{(\alpha \beta K_2 + 1 - \alpha K_2)^2 + 8\alpha K_2}}{4\alpha K_2} \quad (18)$$

因此可求得 X_A^{**} 的一阶近似表达式为

$$X_A^{**} \approx \frac{-(\alpha \beta K_2 + 1 - \alpha K_2) \pm \sqrt{(\alpha \beta K_2 + 1 - \alpha K_2)^2 + 8\alpha K_2}}{4\alpha K_2} f \quad (19)$$

由于 $\alpha > 0, \beta > 0, K_2 > 0$, 所以有

$$\begin{cases} X_{A_1}^{**} \approx -\frac{(\alpha \beta K_2 + 1 - \alpha K_2) + \sqrt{(\alpha \beta K_2 + 1 - \alpha K_2)^2 + 8\alpha K_2}}{4\alpha K_2} f < 0 \\ X_{A_2}^{**} \approx -\frac{(\alpha \beta K_2 + 1 - \alpha K_2) - \sqrt{(\alpha \beta K_2 + 1 - \alpha K_2)^2 + 8\alpha K_2}}{4\alpha K_2} f > 0 \end{cases} \quad (20)$$

综合式(11)、(15)、(20)可知, $f > 0$ 时必然存在唯一的 $X_A > 0$, 并且使得 $X_B > 0, X_C > 0, X_D > 0$, 即模型存在唯一的具有实际意义的正平衡点。为了验证这一结论, 本文利用数值计算来观察 $X_A^*, X_A^{**}, X_A^{***}$,

X_A^{***} 关于 f 的变化。假设参数 $K_1 = 1.8, K_2 = 1.79, K_3 = 0.3125, K_4 = 0.0625^{[4]}$, 则有 $X_A^*, X_A^{**}, X_A^{***}$ 关于 f 的变化情况, 如图 2 所示。

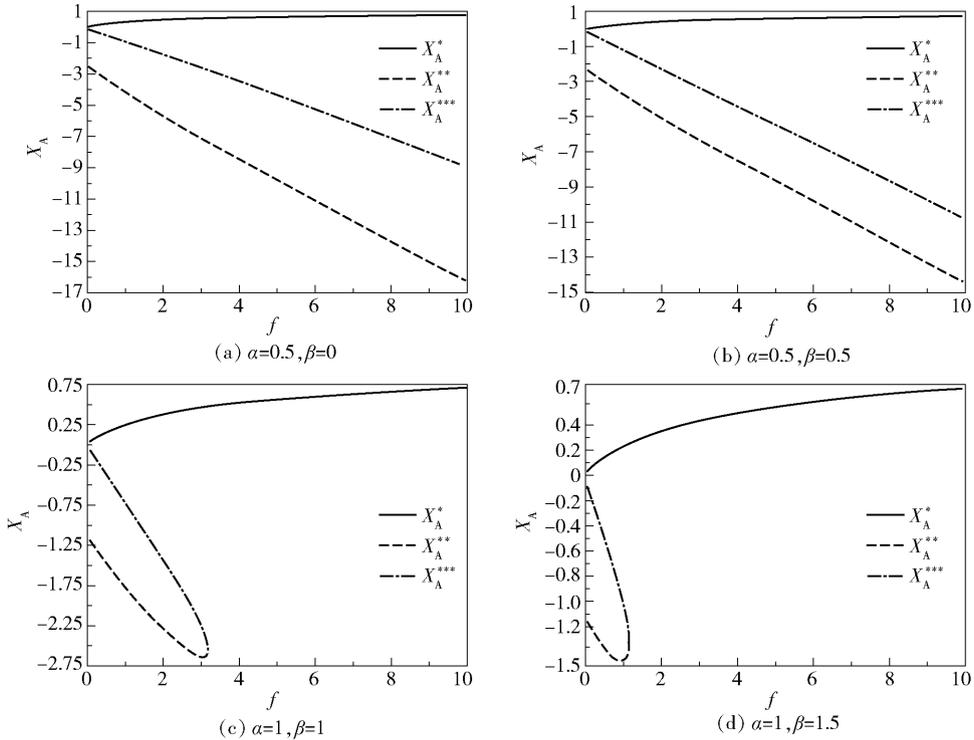


图 2 $X_A^*, X_A^{**}, X_A^{***}$ 随流速的变化情况

Fig. 2 Variation of $X_A^*, X_A^{**}, X_A^{***}$ as a function of the flow rate

由图 2 发现, 式(10)的 3 个根中, 一个由负值出发, 两个由 0 出发, 且存在一个始终大于 0 的根。

1.2.2 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(5)的近似线性化方程组为

$$\begin{cases} \frac{dX_A}{d\tau} = (- (1 + f) - 2\alpha K_1 a - \alpha K_2 b) (X_A - a) - \alpha \alpha K_2 (X_B - b) = 0 \\ \frac{dX_B}{d\tau} = (1 - \alpha K_2 b) (X_A - a) - (f + \alpha K_2 a) (X_B - b) = 0 \\ \frac{dX_C}{d\tau} = \alpha K_2 b (X_A - a) + \alpha K_2 a (X_B - b) - (K_3 + f) (X_C - c) + K_4 (X_D - d) = 0 \\ \frac{dX_D}{d\tau} = 2\alpha K_1 a (X_A - a) + K_3 (X_C - c) - (K_4 + f) (X_D - d) = 0 \end{cases} \quad (21)$$

记方程组的特征矩阵为 E

$$E = \begin{bmatrix} -(1+f) - 2\alpha K_1 a - \alpha K_2 b & -\alpha \alpha K_2 & 0 & 0 \\ 1 - \alpha K_2 b & -(f + \alpha K_2 a) & 0 & 0 \\ \alpha K_2 b & \alpha K_2 a & -(K_3 + f) & K_4 \\ 2\alpha K_1 a & 0 & K_3 & -(K_4 + f) \end{bmatrix} \quad (22)$$

由矩阵(22)解得特征值为

$$\begin{cases} \lambda_1 = -f \\ \lambda_2 = -(f + K_3 + K_4) \\ \lambda_3 = \frac{-(2f + \alpha K_2 a + \alpha K_2 b + 2\alpha \alpha K_1 + 1) + \sqrt{M}}{2} \\ \lambda_4 = \frac{-(2f + \alpha K_2 a + \alpha K_2 b + 2\alpha \alpha K_1 + 1) - \sqrt{M}}{2} \end{cases} \quad (23)$$

式(23)中

$$M = 1 + 4\alpha \alpha K_1 + 4\alpha^2 ab K_1 K_2 + 4\alpha^2 a^2 K_1^2 + \alpha^2 b^2 K_2^2 + \alpha^2 a^2 K_2^2 - 4\alpha^2 a^2 K_1 K_2 + 2\alpha^2 ab K_2^2 + 2\alpha b K_2 - 6\alpha \alpha K_2 \quad (24)$$

记 $P = (2f + \alpha K_2 a + \alpha K_2 b + 2\alpha \alpha K_1 + 1)^2 - M$, 则

$$P = 4f^2 + 8\alpha \alpha K_2 + 4f^2 + 4fa\alpha K_2 + 8\alpha^2 K_1 K_2 a^2 + 8\alpha K_1 a f + 4\alpha K_2 b f > 0 \quad (25)$$

由式(23)、(24)、(25)得出: $\lambda_1 < 0, \lambda_2 < 0, \lambda_3 < 0, \lambda_4 < 0$ 。因此, 系统(21)唯一的正平衡点是稳定的。

2 流速和投料比对反应结果的影响

2.1 指标的定义

由于乙醇、乙醛可以与水以任意比例相溶, 假设在反应中所添加原料均为体积浓度 100% 的乙醇、乙醛纯溶液。若在单位体积进料流中, 乙醛与乙醇的体积分别为 V_{ad} 、 V_e , 比值为 β^* , 即 $V_{ad} + V_e = 1$, $V_{ad}/V_e = \beta^*$, 则 $V_e = \frac{1}{1 + \beta^*}$, $V_{ad} = \frac{\beta^*}{1 + \beta^*}$ 。所以 α, β 可以写成

$$\begin{cases} \alpha = \frac{N_e}{V} = C_e V_e = \frac{C_e}{1 + \beta^*} \\ \beta = \frac{N_{ad}/V}{N_e/V} = \frac{C_{ad} V_{ad}}{C_e V_e} = \beta^* \frac{C_{ad}}{C_e} \end{cases} \quad (26)$$

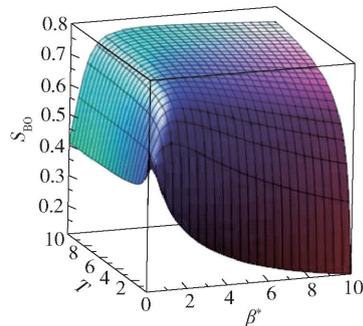
在化工生产中, 有许多指标可用于评价某类生产技术的优劣。文献[5]中给出了产率、转化率、选择性等重要指标的定义, 具体定义如下。

1) 接触时间 $T = \frac{W}{F}$ 。式中, W 为催化剂的用量, F 为乙醇的添加速率。

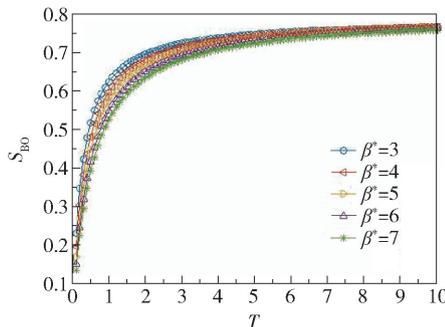
2) 丁醇的产率 $R_{BO} = \frac{F}{W} Y = \frac{Y}{T}$ 。式中, Y 为产物与乙醇的物质的量的比。

3) 乙醇的转化率 $R_e = \frac{F}{W} C = \frac{C}{T}$ 。式中, C 为转换的乙醇的占比。

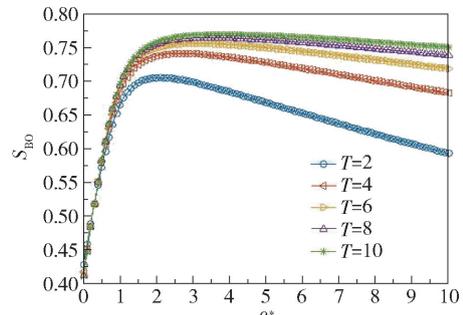
4) 丁醇的选择性 $S_{BO} = \frac{R_{BO}}{R_e}$ 。



(a) S_{BO} 随 T 与 β^* 的变化



(b) S_{BO} 随 T 的变化



(c) S_{BO} 随 β^* 的变化

图3 S_{BO} 随 T, β^* 的变化

Fig. 3 Variation of S_{BO} as a function of T, β^*

本文假设催化剂的质量为单位质量, 参考以上各指标的定义, 在模型中有

1) 接触时间 T

$$T = \frac{W}{F} = \frac{W}{f_e \alpha} = \frac{W}{V f_v \alpha} = \frac{W}{V k_{1f} \alpha} = \frac{1}{k_{1f} \alpha} = \frac{1 + \beta^*}{k_{1f} C_e} \quad (27)$$

2) 丁醇的产率 R_{BO}

$$R_{BO} = \frac{X_D}{T} = \frac{V k_{1f} \alpha}{W} X_D = \frac{k_{1f} C_e}{1 + \beta^*} X_D \quad (28)$$

3) 乙醇的转化率 R_e

$$R_e = \frac{1 - X_A}{T} = \frac{V k_{1f} \alpha}{W} (1 - X_A) = \frac{k_{1f} C_e}{1 + \beta^*} (1 - X_A) \quad (29)$$

4) 丁醇的选择性 S_{BO}

$$S_{BO} = \frac{R_{BO}}{R_e} = \frac{C_D}{C_{A_0} - C_A} = \frac{X_D}{1 - X_A} \quad (30)$$

2.2 数值模拟

2.2.1 接触时间 T 与投料比 β^* 对 S_{BO} 的影响

首先取定参数: $k_1 = 2.4 \text{ s}^{-1}$; $k_2 = 4.32 \text{ L}/(\text{s} \cdot \text{mol})$; $k_3 = 4.296 \text{ L}/(\text{s} \cdot \text{mol})$; $k_4 = 0.75 \text{ s}^{-1}$; $k_5 = 0.15 \text{ s}^{-1}$; $C_e = 17.15 \text{ mol/L}$; $C_{ad} = 17.84 \text{ mol/L}$ 。然后利用四阶龙格库塔法对方程组(5)求解, 分析接触时间 T 与投料比 β^* 对 S_{BO} 的具体影响。

由图3(a)可知, 整体上 S_{BO} 随 T 与 β^* 的变化分为3个阶段, 即快速减小、快速增大和缓慢减小, 这说明对于有界的 T 与 β^* , S_{BO} 可取到局部最优值。取定 β^* ($\beta^* \neq 0$)、增大 T 时, S_{BO} 单调递增, 没有极值点出现, 如图3(b)所示; 取定 T ($T \neq 0$)、增大 β^* 时, S_{BO} 先增大后减小, 出现局部最优值, 且该最优值随着 T 的增大而增大; 当 $T = 10, \beta^* = 3.35$ 时 $S_{BO} \approx 0.768$, 正丁醇选择性达到了局部最优, 如图3(c)所示。根据式(27)可以推算出, 在 $T \in (0, 10], \beta^* \in [0, 10]$ 的范围内, 当系统流速为 0.025 L/s , 进料流

中乙醇与乙醛的体积比为 3.35:1 时,正丁醇选择性最大值为 76.8%。

2.2.2 接触时间 T 与投料比 β^* 对 R_{B_0} 的影响

取定参数同 2.2.1 节,分析接触时间 T 与投料比 β^* 对 R_{B_0} 的具体影响。由图 4(a) 看出,整体上 R_{B_0} 随 T 与 β^* 的增大而快速减小,只能在 T 与 β^* 的极小变化范围内保持较高水平。取定 β^* 增大 T 时, R_{B_0} 的值单调递减,如图 4(b) 所示;取定 T 增大 β^* 时, R_{B_0} 的值先增大后减小,出现局部最优值,且该最优值随着 T 的增大而减小,如图 4(c) 所示。

由图 4(a) 还可看出, $T=10, \beta^*=3.35$ 时 R_{B_0} 处于较低水平。观察文献[5]中关于 R_{B_0} 指标的设定发现,与 T 有关的项会对 R_{B_0} 的取值产生较大影响,因此本文采用传统的产率定义再次对结果进行分析

可得,当 $T=10, \beta^*=3.35$ 时, $R_{B_0} \approx 0.767$, 正丁醇产率达到了较高水平。

2.2.3 接触时间 T 与投料比 β^* 对 R_e 的影响

取定参数如同 2.2.1 节,分析接触时间 T 与投料比 β^* 对 R_e 的具体影响。由图 5(a) 看出, R_e 与 R_{B_0} 变化趋势类似,均随着 T 与 β^* 的增大而减小。取定 β^* 增大 T 时, R_e 的值单调递减,且对于不同 β^* , R_e 的值变化不大,如图 5(b) 所示;取定 T 增大 β^* 时, R_e 的值先增大后减小,出现局部最优值,且该最优值随着 T 的增大而减小,如图 5(c) 所示。

同样,采用传统的转化率定义可以发现,当 $T=10, \beta^*=3.35$ 时, $R_e \approx 0.994$, 乙醇转化率达到较高水平。

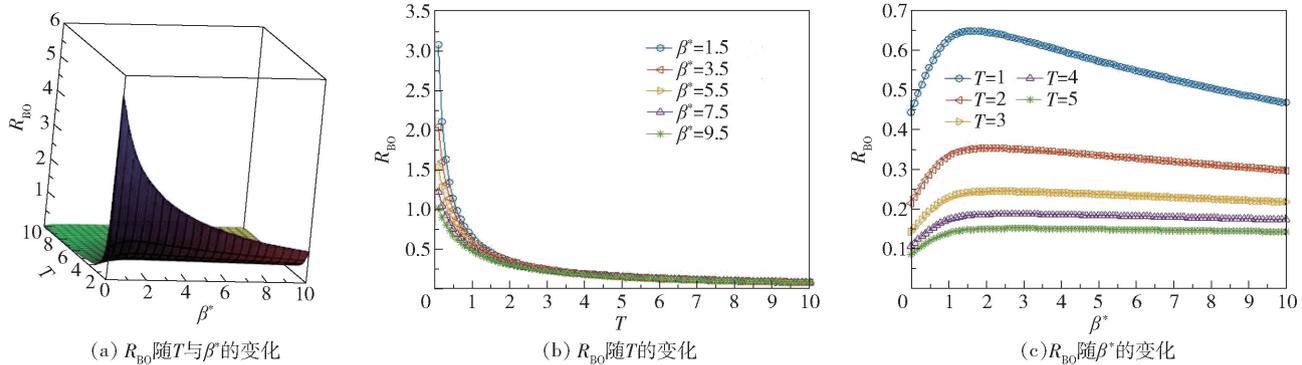


图 4 R_{B_0} 随 T, β^* 的变化

Fig. 4 Variation of R_{B_0} as a function of T, β^*

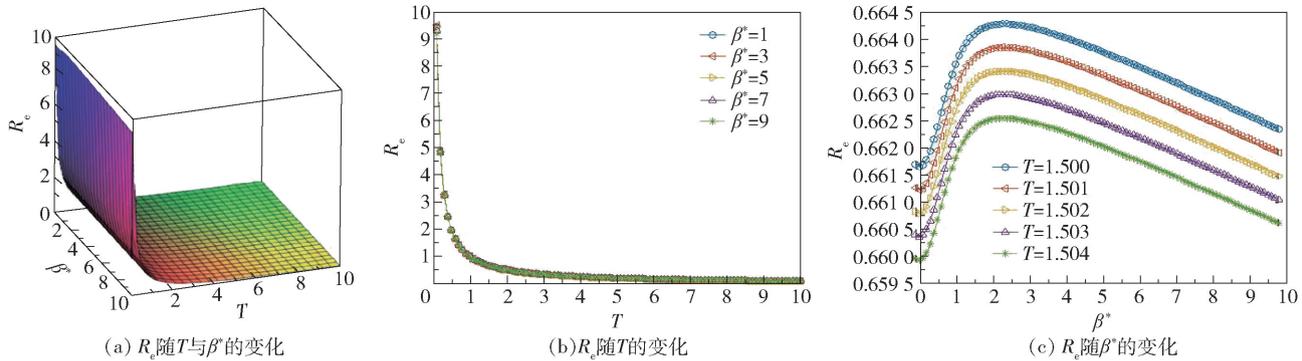


图 5 R_e 随 T, β^* 的变化

Fig. 5 Variation of R_e as a function of T, β^*

3 结论

(1) 在 $f > 0, \beta \geq 0$ 的反应条件下,方程组(4)存在唯一的正平衡点,并且其线性近似系统(5)的平衡点是稳定的,即随着时间的变化,反应器内最终会达到一种平衡的状态。

(2) 在不加入任何乙醛的条件下,接触时间的增大会导致正丁醇选择性、正丁醇收率、乙醇转化率 3 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。

(3) 在添加乙醛、流速处于 0 ~ 10 L/s 之间且投料比最大不超过 10:1 的条件下,通过调节进、出料

流速至 0.025 L/s, 投料比至 3.35:1 时, 可使正丁醇选择性、正丁醇产率、乙醇转化率指标同时达到较高水平, 分别为 76.8%、76.7%、99.4%。

参考文献:

- [1] 姜莉, 朱荣富, 石美玉, 等. 正丁醇作为生物燃料在生产和应用方面的进展[J]. 中外能源, 2014, 19(7): 30-35.
JIANG L, ZHU R F, SHI M Y, et al. Advances in production and application of n-butanol as biofuel[J]. Sino-Global Energy, 2014, 19(7): 30-35. (in Chinese)
- [2] 王淑芹. 钙基催化剂用于乙醇制备正丁醇的研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2016.
WANG S Q. Catalytic synthesis of n-butanol from ethanol by calcium based catalyst[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2016. (in Chinese)
- [3] GUERBET M. Action of ethyl, isobutyl and isoamyl alcohols on their soda derivatives [J]. CR Hebd Seances Acad Sci, 1899, 128: 1002-1004.
- [4] KOZLOWSKI J T, DAVIS R J. Heterogeneous catalysts for the Guerbet coupling of alcohols[J]. ACS Catalysis, 2013, 3(7): 1588-1600.
- [5] YANG C, MENG Z Y. Bimolecular condensation of ethanol to 1-butanol catalyzed by alkali cation zeolites[J]. Journal of Catalysis, 1993, 142(1): 37-44.
- [6] NDOU A S, PLINT N, COVILLE N J. Dimerisation of ethanol to butanol over solid-base catalysts[J]. Applied Catalysis A: General, 2003, 251(2): 337-345.
- [7] YANG K W, JIANG X Z, ZHANG W C. One-step synthesis of n-butanol from ethanol condensation over alumina-supported metal catalysts [J]. Chinese Chemical Letters, 2004, 15(12): 1497-1500.
- [8] 黄照鹤, 任朝斌, 黄雪征. 复杂化学反应动力学的计算机模拟[J]. 计算机与应用化学, 2014, 31(5): 615-618.
HUANG Z H, REN C B, HUANG X Z. Computer simulation of the complex chemical kinetics [J]. Computers and Applied Chemistry, 2014, 31(5): 615-618. (in Chinese)
- [9] 卢祥虎, 张艳丹, 江新华. Schnakenberg 方程解的渐近分析[J]. 数学计算, 2014, 3(2): 68-75.
LU X H, ZHANG Y D, JIANG X H. Asymptotic analysis of the solution of Schnakenberg equation [J]. Mathematical Computation, 2014, 3(2): 68-75. (in Chinese)
- [10] ZHOU J. Bifurcation analysis of the Oregonator model [J]. Applied Mathematics Letters, 2016, 52: 192-198.
- [11] 李莹, 王玲, 周文书. Sel'kov 模型正稳态解的唯一性[J]. 吉林大学学报(理学版), 2016, 54(2): 287-290.
LI Y, WANG L, ZHOU W S. Uniqueness of positive stationary solutions for Sel'kov model [J]. Journal of Jilin University (Science Edition), 2016, 54(2): 287-290. (in Chinese)
- [12] BASHKIRTSEVA I, RYASHKO L. Stochastic sensitivity and variability of glycolytic oscillations in the randomly forced Sel'kov model [J]. European Physical Journal B, 2017, 90(1): 17-27.
- [13] SMITH K J, ANDERSON R B. A chain growth scheme for the higher alcohols synthesis [J]. Journal of Catalysis, 1984, 85(2): 428-436.

Mathematical modeling of the selectivity of the Guerbet reaction

ZHENG MingXuan JIANG XinHua*

(Faculty of Science, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: A mathematical model of the Guerbet reaction for the synthesis of butanol by reaction of ethanol and acetaldehyde has been established and the existence of the positive equilibrium of the model was proved. Based on the model, we discussed the effect of varying the flow rate and feed ratio on the stability of the positive equilibrium point and simulated the changes in the selectivity, yield and conversion rate as a function of contact time and feed ratio. It was found that when the contact time is fixed, the selectivity, yield and conversion rate can be increased by adjusting the feed ratio.

Key words: Guerbet reaction; butanol; mathematical modeling

(责任编辑:汪 琴)