

烷基化合成 2, 6-二甲基苯胺的宏观动力学研究

张秀成, 陈立宇, 伍 星, 张粉艳

(西北大学 化学工程学系, 陕西 西安 710069)

摘要: 在 V_2O_5 催化剂上, 对邻甲苯胺与甲醇合成 2, 6-二甲基苯胺的气相烷基化反应进行了研究。对这种平行和连串的复杂反应, 做出宏观动力学解释, 建立了幂级数速率模型, 并采用非线性最小二乘法对模型参数进行了估值, 计算值与实验值有较好的一致性。

关键词: 2, 6-二甲基苯胺; 邻甲苯胺; 烷基化; 宏观动力学模型

中图分类号: TQ 045.21 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-274X (2002)05-0519-04

我们在实验室开发了以邻甲苯胺和甲醇为原料, 气固相烷基化合成 2, 6-二甲基苯胺的新工艺。邻甲苯胺与甲醇合成 2, 6-二甲基苯胺是一复杂反应, 关于该反应的宏观动力学等机理方面的研究尚未见报道。本文通过实验测定, 对该反应进行了动力学机理方面的实验研究, 推导出该反应的宏观动力学模型, 各分反应的动力学模型及相应的模型参数。

1 实验部分

1.1 实验装置及原料

本实验所用原料邻甲苯胺与甲醇均为化学纯试剂。

在动力学实验测试中, 所用反应器为一连续流动的管式固定床反应器。催化剂颗粒为 $3\text{ mm} \times 2\text{ mm}$, 装填高度平均为 180 mm 。经考察该反应器符合理想平推流条件。为维持恒温操作, 在反应装置内加入等质量的惰性瓷环稀释催化剂。经测定, 径向温度梯度已基本消除, 轴向温度梯度仍可检测出, 但其值较小, 其影响可以忽略, 近似的认为在动力学模型的测试中过程是等温的。惰性环加入后, 经考察其稀释效应可以忽略。

1.2 分析方法

采用 SP3410 气相色谱仪分析, 氢火焰检测。固定液为聚乙二醇, 担体为釉化 301 担体, 柱长 3 m , 柱温 130°C , 定量采用峰面积归一法。

2 结果与讨论

宏观动力学模型的建立对于工业过程开发及指导反应器设计具有十分重要的意义, 本文在已推导出的反应网络基础上^[1], 通过实验测定, 建立了该反应的宏观动力学模型, 并求得了相应的模型参数。

2.1 实验测试

本文通过固定反应温度 (370°C), 改变原料配比, 重复以上实验, 得到一系列不同原料配比 (n (邻甲苯胺) n (甲醇) = 1 2, 1 3, 1 4) 的反应时间与产物浓度对应关系。实验数据见表 1。通过固定原料配比 (n (邻甲苯胺) n (甲醇) = 1 3), 改变反应温度, 重复以上实验, 得到一系列不同温度 ($360, 370, 385^\circ\text{C}$) 的反应时间与产物的浓度对应关系。实验数据见表 2。

2.2 模型的建立

根据推导的反应网络, 本文首先提出各分反应的动力学模型方程。

$$-dC_A/dt = -r_A = K_1 C_A^\alpha C_B^\beta; \quad (1)$$

$$dC_C/dt = r_C = K_1 C_A^\alpha C_B^\beta - K_3 C_C^\alpha - K_4 C_C^\alpha; \quad (2)$$

$$dC_D/dt = r_D = K_2 C_C^\alpha C_B^\beta - K_5 C_D^\alpha; \quad (3)$$

$$dC_E/dt = r_E = K_3 C_C^\alpha; \quad (4)$$

$$dC_F/dt = r_F = K_4 C_C^\alpha; \quad (5)$$

$$dC_G/dt = r_G = K_5 C_D^\alpha. \quad (6)$$

以上 6 个常微分方程中, 有 5 个独立方程。本文

收稿日期: 1999-07-12

作者简介: 张秀成(1949-), 男, 河南鄆城人, 西北大学副教授, 主要从事化学工程研究。

选择方程(2~ 6)为本复杂反应的动力学模型方程,

将上述方程转换为线性式, 方程形式如下:

$$\ln r_G = \ln k_5 + \alpha_6 \ln C_D; \quad (7)$$

$$\ln r_F = \ln k_4 + \alpha_4 \ln C_C; \quad (8)$$

$$\ln r_E = \ln k_3 + \alpha_3 \ln C_C; \quad (9)$$

$$\ln(r_D + r_G) = \ln k_2 + \alpha_5 \ln C_C + \beta_2 \ln C_B; \quad (10)$$

$$\ln(r_C + r_D + r_E + r_F + r_G) =$$

$$\ln k_1 + \alpha_1 \ln C_A + \beta_1 \ln C_B. \quad (11)$$

这样得到一组线性化的动力学模型方程, 将实验数据带入以上方程进行多元线性回归, 即可得到模型中各参数值.

表 1 $C_t \sim t$ 关系表 n (邻甲苯胺) n (甲醇) = 1 2, (1 3), [1 4]

Tab 1 Table of reaction time with concentration n (ortho-toluide) n (methanol) = 1 2(1 3) [1 4] /molL⁻¹

t/h	0 079	0 159	0 239	0 398	0 557	0 795	1 193
邻甲苯胺	15 56 (16 32) [15 06]	12 49 (11 58)	10 12 (10 74) [9 51]	7 03 (7 07) [7 45]	5 49	5 21 (4 63) [2 77]	(2 76) [2 44]
N,N-二甲基邻甲苯胺	2 38 (2 69) [3 12]	1 74 (2 65)	2 08 (3 19) [3 11]	2 44 (4 16) [4 19]	1 95	1 47 (2 65) [3 27]	(1 68) [2 87]
N-甲基邻甲苯胺	5 67 (4 56) [4 61]	7 03 (7 26)	7 73 (7 50) [7 57]	7 57 (7 57) [7 73]	6 49	5 47 (6 19) [6 91]	(3 92) [4 41]
2,6-二甲基苯胺	0 90 (0 95) [1 07]	2 31 (2 15)	3 04 (2 64) [2 20]	4 64 (3 42) [3 54]	5 97	6 61 (6 17) [5 49]	(7 39) [7 07]
2,4-二甲基苯胺	0 (0) [0]	0 31 (0 47)	0 32 (0 07) [0 09]	0 79 (0 33) [0 21]	1 28	1 53 (0 92) [0 62]	(1 14) [0 80]
2,4,6-三甲基苯胺	0 (0) [0]	0 (0)	0 70 (0 29) [0 48]	1 31 (0 85) [0 97]	2 45	3 57 (2 76) [0 53]	(5 54) [4 13]

表 2 $C_t \sim T$ 表 360 (380)

Tab 2 Table of reaction time with concentration 360 (380)

t/h	0 079	0 239	0 398	0 795	1 193
邻甲苯胺	15 36 (13 82)	11 52 (11 45)	6 73 (7 68)	4 19 (4 44)	3 01 (3 81)
N,N-二甲基邻甲苯胺	3 40 (2 19)	2 00 (2 63)	2 81 (1 80)	2 85 (1 23)	2 28 (0 88)
N-甲基邻甲苯胺	4 65 (4 79)	6 91 (6 74)	7 74 (5 76)	7 47 (4 40)	4 94 (3 49)
2,6-二甲基苯胺	0 28 (1 43)	0 77 (1 74)	3 58 (6 03)	4 19 (7 61)	3 01 (8 06)
2,4-二甲基苯胺	0 (0)	0 32 (0 16)	0 16 (1 01)	0 75 (1 52)	0 99 (1 78)
2,4,6-三甲基苯胺	0 (0)	0 42 (0)	1 16 (2 31)	2 35 (4 40)	4 36 (4 85)

2.3 数据处理

实验数据的处理采用积分数据微分处理法^[2]。首先采用多项式拟合法, 得出反应速度随时间变化的关系式。通过对实验数据进行整理, 对原料各产物不同时间(W/F)所对应的浓度(C_i)关系进行多元拟合, 得出各产物浓度随时间变化的关系式。其多项式形式为

$$C_i = a_0 + a_1(W/F) + a_2(W/F)^2 + a_3(W/F)^3,$$

再将该方程对时间求导, 即可得到反应速度与时间的关系式

$$r_i = dC_i/d(W/F) = a_1 + 2a_2(W/F) + 3a_3(W/F)^2。$$

将各实验点所测的数据代入以上二式, 即可得到各产物在实验点的反应速度(r_i)值。再将各实验点的反应速度数值(r_i)与对应的各产物的浓度(C_i)代入动力学方程(7~11)中, 即可得出各分反应的动力学参数值。

2.4 参数估值结果与误差

将以上计算所得反应速度与时间的数据代入线性化的动力学模型中, 采用非线性最小二乘法进行回归处理, 回归出各分反应的表现反应速度、表现反应级数、表现活化能等参数^[3], 结果见表 3。

表 3 参数估值与误差表

Tab 3 The table of parameter estimate and error

试验系列	测量点数 n	参数名称 b_i	参数估值 y_i	标准误差 S_b	置信区间 $\pm \Delta b(95\%)$	残差 S_e^2	自由度 f
1	16	K_1	4.371×10^{-5}	0.657	0.354	5.66×10^{-2}	13
		α_1	1.75	0.11	0.059		
		β_1	1.09	0.07	0.04		
2	16	K_2	4.71×10^{-5}	0.901	0.478	1.06×10^{-1}	13
		α_2	0.97	0.07	0.038		
		β_2	0.87	0.08	0.043		
3	17	K_3	1.494×10^{-4}	0.594	0.307	8.09×10^{-2}	15
		α_3	0.90	0.07	0.034		
4	16	K_4	4.66×10^{-5}	0.544	0.294	4.07×10^{-2}	14
		α_4	1.97	0.107	0.058		
5	15	K_5	6.019×10^{-5}	0.484	0.270	3.23×10^{-2}	13
		α_5	1.39	0.07	0.038		
6	17	K_1	3.963×10^{-5}	0.560	0.293	5.52×10^{-2}	14
		α_1	1.98	0.109	0.06		
		β_1	1.04	0.03	0.03		

* 依据方程(1)回归得到, 仅作参考。

模型比较大的偏差可以从残差来确认。从表中可以看出, 本模型的残差没有系统性的变化过程, 因此得出的模型方程是适用的。

将实验结果中的反应级数进行圆整, 圆整为

$$\alpha_1 = 2, \beta_1 = 1, \alpha_2 = 1,$$

$$\beta_2 = 1, \alpha_3 = 1, \alpha_4 = 2, \alpha_5 = -15。$$

至此, 宏观动力学模型推出。

本反应的宏观动力学模型为

$$-dC_A/dt = r_A = 4.371 \times 10^{-5} C_A^2 C_B;$$

$$dC_C/dt = r_C = 4.371 \times 10^{-5} C_A^2 C_B - 4.70 \times 10^{-5} C_C C_B - 3.069 \times 10^{-4} C_C - 4.66 \times 10^{-5} C_C^2;$$

$$dC_D/dt = r_D = 4.70 \times 10^{-5} C_C C_B - 6.019 \times 10^{-5} C_D^{15};$$

$$dC_E/dt = r_E = 3.069 \times 10^{-4} C_C;$$

$$dC_F/dt = r_F = 4.66 \times 10^{-5} C_C^2;$$

$$dC_G/dt = r_G = 6.019 \times 10^{-5} C_D^{15}。$$

本反应为一复杂反应, 只计算总转化率时误差较小, 在计算各分反应模型时, 由于模型中各变量和参数是高度耦合的, 因此要确切地弄清各分反应的机理是很困难的。本文在求解各分反应的模型参数时, 出现表现反应速率常数不符合阿累纽斯规律的情况, 本文最终未求出表现活化能。

参考文献:

[1] 陈立宇, 张秀成. 2, 6-二甲基苯胺合成工艺研究[J]. 现代化工, 1998, 18(6): 26-28

- [2] 尹元根 多相催化剂的研究方法[M] 北京: 化学工业出版社, 1988 310-319
 [3] 尹元根 多相催化反应动力学[J] 石油化工, 1980, 9(7): 429-445

(编辑 姚 远)

Macro-kinetic model study of synthesizing 2, 6-dimethylaniline

ZHANG Xiu-cheng, CHEN Li-yu, WU Xing, ZHANG Fen-yan

(Department of Chemical Engineering, Northwest University, Xi'an 710069 China)

Abstract The alkylation process of synthesizing 2, 6-dimethylaniline with ortho-toluidine and methanol on V_2O_5 was studied. This complicated reaction was confirmed as parallel and consecution one. The distribution of product concentration with different reaction time was measured. According to this, the macro kinetic model of this reaction was set up and then parameters of the model were determined for the first time.

Key words: 2, 6-dimethylaniline; vapor-solid phase alkylation; macro-kinetic model

· 学术动态 ·

正确使用“酶活单位”

在生物、生化、医学等专业的论文中,有些作者经常沿用被废止的酶活单位——国际单位(U 或 U)或催化单位(Kat)。这些单位在我国均属非法计量单位,继续沿用必将造成混乱。

酶是一种生物催化剂,是具有催化功能的一类蛋白质。酶催化能力的大小,是用酶活力衡量,酶活力的单位是用化学反应速度来表示,即单位时间内物质转换量。按法定计量系统规定:在特定条件下,1分钟内催化形成(或转化)1微摩尔产物的酶活力为1酶单位。过去把酶单位用U 或 U表示,其法定计量单位应为 $\mu\text{mol}/\text{min}$ 。实质上,1U = 1 $\mu\text{mol}/\text{min}$ 。法定计量单位的时间主单位为秒(s),质量的主单位为摩尔(mol),按照这一规定,又提出了一个酶活单位——催化单位(Kat)。1Kat = 1mol/s。在实际应用中嫌其太大,据此就导出了微催化单位($\mu\text{Kat} = \mu\text{mol}/\text{s}$),纳催化单位(nKat = nmol/s)。按我国法定计量单位的规定,“国际单位(U)”,“催化单位(Kat)”均为非法计量单位,不允许在印刷品中出现,只能采用 $\mu\text{mol}/\text{min}$,mol/s及其导出单位。它们的换算关系如下:

$$1\text{U} = 0.01667 \times 10^{-6}\text{Kat} = 0.01667\mu\text{Kat} = 16.67\text{nKat},$$

$$1\text{nKat} = 10^{-9}\text{mol}/\text{s} = 1\text{nmol}/\text{s} = 0.06\text{U},$$

$$1\mu\text{Kat} = 10^{-6}\text{mol}/\text{s} = 1\mu\text{mol}/\text{s} = 60\text{U},$$

$$1\text{U} = 1\mu\text{mol}/\text{min} = 0.01667\mu\text{mol}/\text{s} = 0.01667 \times 10^{-6}\text{mol}/\text{s}$$

知道了这些关系,体液酶活力单位U/L 或 Kat/L,比活力单位U/mg 或 Kat/mg 就可换算成法定计量单位。

$$1\text{U}/\text{L} = 1.667 \times 10^{-5}\text{mol}/(\text{s} \cdot \text{m}^3) = 0.01667\mu\text{mol}/(\text{s} \cdot \text{L}),$$

$$1\text{Kat}/\text{L} = 1\text{mol}/(\text{s} \cdot \text{L}) = 1000\text{mol}/(\text{s} \cdot \text{m}^3)。$$

$$1\text{U}/\text{mg} = 1.667 \times 10^{-2}\text{mol}/(\text{s} \cdot \text{kg})。$$

$$1\text{Kat}/\text{mg} = 1\text{mol}/(\text{s} \cdot \text{mg}) = 1000\text{mol}/(\text{s} \cdot \text{g})。$$

希望为本刊投稿的作者正确使用我国法定计量单位。

(邴 琦)