

基于零长柱 (Zero Length Column) 的 反气相色谱法 (IGC) 快速测定催化裂化过程 (FCC) 中的催化剂载体的 气体扩散系数。

在催化裂化过程中, 气体在催化剂载体中的扩散是由流动和在浓度梯度下完成, 这种扩散就是所谓的运输扩散。几十年来, 通过许多不同的技术评估了气体在这些多孔材料中有效扩散性的改善。扩散表征的方法可以分为两类: 平衡和非平衡技术。

第一类在区别不同分子之间的是可能的, 脉冲场梯度核磁共振 (PFG-NMR) 就是这种情况。该技术涉及分子的测量。通过在短时间间隔内存在外部磁场的情况下检测由核自旋运动引起的相移, 在这种情况下为 ^1H 。另一方面, 非平衡技术的特征在于确保瞬态或边界条件的静止状态。例如, 这是吸附在材料中的给定探针分子的摄取测量的情况。然而, 这种技术无法理解在这种情况下的传输机制, 从而进一步开发 PFG-NMR 技术等。此外, 吸收速率测量在静态条件下发生, 并且在催化剂晶体的外表面区域遭受传质阻力的影响。也有采用 GC 方法所测定的摄取速率技术 (分批系统中的吸附速率) 测量传输扩散。然而该方法是静态测量法并受到载体晶体的表面积传热和传质的阻力的影响。

从反气相色谱 (IGC) 获得的扩散速率代表这种第二类非平衡扩散类型。IGC 指固定相与脉冲探针分子相互作用在载气流中穿过它。这个技术被称为反气相色谱 (iGC)。因为, 与传统的气相色谱 (GC) 不同, 固定相是研究的对象。iGC 是被描述为测量运输扩散的适宜工具。因为扩散是由浓度支持的梯度和载气流动; 即, iGC 测量在一定程度上模仿 FCC 条件。与吸收测量相反, GC 方法中的高气流 (如 iGC) 有助于最小化载体 (分子筛) 晶体外表面区域的传输阻力的影响。

另外引起相当大关注的 GC 方法是零柱长气相色谱 (ZLC) 方法。关注点在于该技术中使用的样品量非常小, 因为需要一定量的平衡催化剂来正确地表示其各个组分 (添加剂和时间损耗)。确定 Thiele 模量描述扩散与反应速率之间的关系并应用确定催化剂有效性因子最佳反映 FCC 流程; 这种方法的缺点是它在测试

和评估方面的复杂性。根据这些考虑，iGC 似乎是平衡 FCC 催化剂扩散研究的最合适方法，因为它是一种传输 - 扩散型测量，模拟各个实验过程中的扩散，并测量各个时间消耗下的本体平衡催化剂的特性。

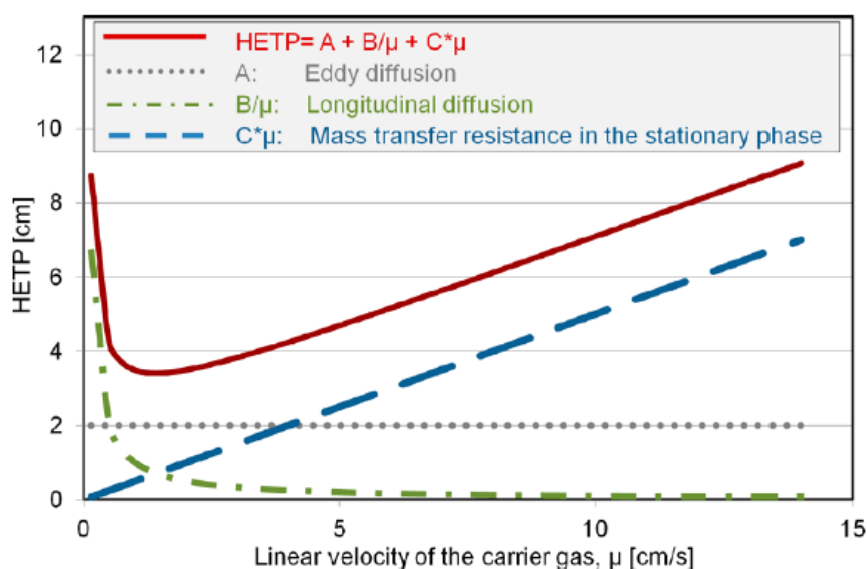
在催化裂化过程，气体在催化剂中测量的扩散是表述了扩散通过多孔介质的孔隙空间。它本质上是宏观的，因为它不考虑单个孔隙而只考虑可运输的孔隙。这等于总孔减去孔，由于它们的尺寸，它们不能被扩散颗粒接近并且减去死端和盲孔（即，孔没有连接到孔系统的其余部分）。

反气相色谱测定传质过程及气体扩散系数

无限稀释的反相气相色谱（iGC-ID）是基于气相色谱的方法测定材料的扩散性有效性的。这里，固定相被催化剂载体（沸石）代替。流动相包含载气（氮）和专门与研究选择的探针分子。通过单独注入每个非常小量的（无限稀释）探针分子与甲烷进行一起测量。后者作为参考确定色谱柱的死时间（ t_{CH_4} ）。通过将此值减去保留时间得到分子，分子与固定相（ t_R ）之间的接触时间而获得。

通过在不同的探针气体流量下进行多次注射并确定在每种条件下，相当于理论塔板[HETP (cm)]的高度，结果即可表示为载气线速度[μ (cm/s)]的函数。。这个代表 Van Deemter 曲线，并且可以由下面的等式描述。

$$HETP=A+B/\mu+C\mu$$



该等式包含对应于不同类型扩散的术语： A = Eddy 扩散； B =纵向扩散； C =固定相中的传质阻力。使用高载气速度值时，纵向扩散 B/μ 变得可以忽略不计
方程式简化为：

$$HETP=A+C\mu$$

其中 μ 可以通过下面的等式得到：考虑到柱的直径 (d_{col})，载气流量 (F)，室温和柱温 (T_0 和 T_{col})，和 J.V.Hinshaw 提出的詹姆斯 - 马丁 (j) 的压缩系数
在下面等式中：

$$\mu = \frac{4jF}{\pi d_{col}^2} \left(\frac{T_{col}}{T_0} \right)$$

压缩系数是通过入口和出口处的压力获得的

$$j = 1.5 \frac{\left(\frac{P_i}{P_0} \right)^2 - 1}{\left(\frac{P_i}{P_0} \right)^3 - 1}$$

$HETP$ 由柱长 (L)，峰值方差 (σ) 和相应的保留时间 (t_r)，考虑到谱图不对称性

$$HETP = L \frac{\sigma^2}{t_r^2}$$

最后，利用所有这些数据，可以很容易地确定扩散系数（D）

$$D = \frac{16d_m^2 k}{\pi C 1 + k}$$

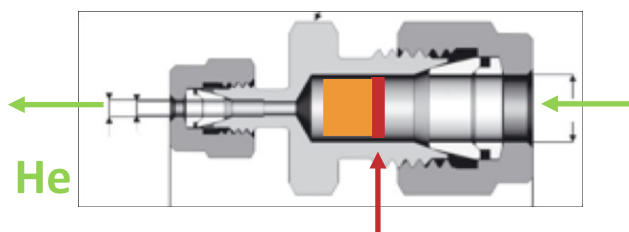
其中 d_m 对应于粒子的平均大小， $k = (t_R - t_{CH4}) / t_{CH4}$

这种技术的一个限制因素是每次注射都会导致过程缓慢。每次分析达到 20 分钟。并且导致长拖尾，具有显著的“不确定性”。对于背景噪音高的过程，无限稀释的不确定性更高。

ZLC 方法测定

该方法上世纪 80 年代由 D. M. Ruthven 于 1988 年提出的一种用于测量晶内扩散系数的宏观方法。提出这一方法的初衷是为了克服重量法和体积法在测量晶内扩散系数时所遇到的传热限制以及其它的晶外传质效应。

ZLC 方法需要样品量少（1 到 10 毫克），不需要传统的色谱柱。样品装入 Swagelok 接头里面 (union 1/16' - 1/8')。



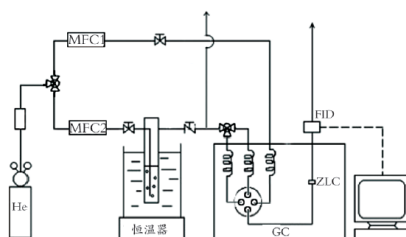
Sintered Metal Filter(0.5um)

从文献中，ZLC 方法的优点在于：

1. 更快的扩散系数测定结果
2. 和其他方法比较具有结果更准确，数据结果更有意义。
3. 和其他方法比较起来，也更实用和便宜。

目前大部分实验室都是采用自己搭的方式，无法自动完成实验数据的测定。

实验过程中的误差，以及人为因素较多，如下图所示。



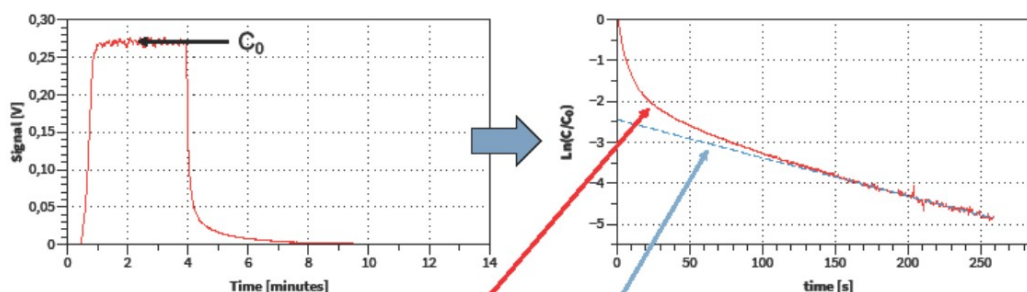
基于 Adscientis Neutron IGC
和配套的全自动机械臂操作方式下，
在很短的几分钟时间内，能够产生稳定的气流和所需要的气流浓度。



图例：1 毫克分子筛环辛烷的色谱图 120 度
平衡压力 $P/P_0=0.014$ 载气流速 20 mL/min (He)

Principle of the ZLC method

- Example of obtained chromatogram for Cyclooctane at 120 °C on 1 mg of Zeolite.
- Equilibrium at $P/P_0 = 0.014$ for a flow rate of 20 mL/min (He)



- Conversion of the desorption front in a plot representing $\ln(C/C_0) = f(t)$ [t in second]
 - For kinetic controlled regimes, the long range asymptote is fitted with :

$$\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = \ln\left(\frac{2L}{\beta^2 + L(L-1)}\right) - \beta^2 \frac{D}{R^2} t$$

Diffusion coefficient

测定方法：

仪器：

法国 Adscientis Neutron IGC

带有 PAL 机械臂



样品预处理：和传统预处理方法一致，高温加热，载气流动法。

载气和探针分子气体平衡饱和（处于 Henry 吸附区域 P/P_0 大约为 0.01 或者更低）

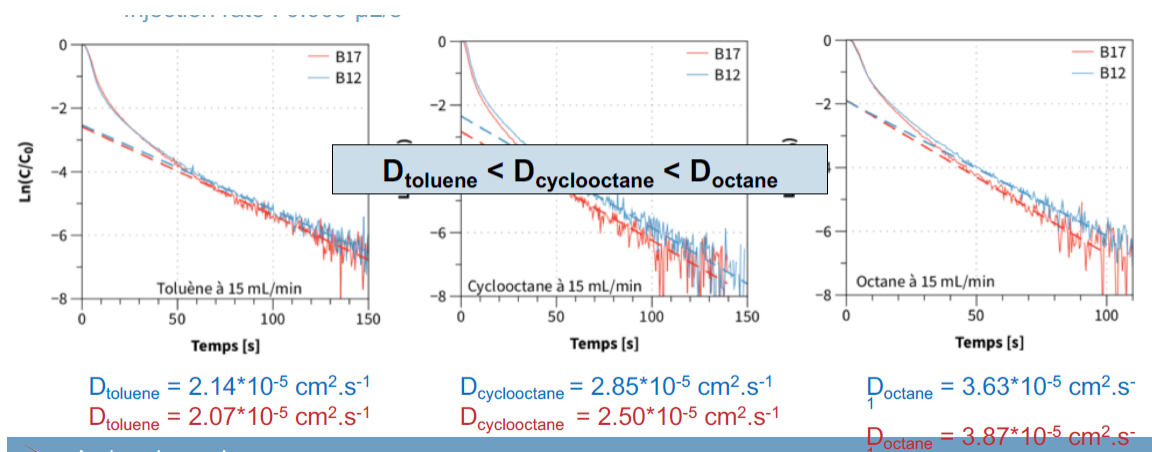
测定脱附过程（Desorption）

实例：

两种类型的矾土球 B12, B17（平均粒径：1.71 和 1.65 mm）

- 三个探针分子（甲苯，环辛烷 和 正辛烷）
- 温度 120 度
- 轴向气流速率：15 ml/min
- 进样速率：0.009 $\mu\text{L/s}$

结果



仪器的优点:

- 借助于 PAL 机械手，完美的控制进样速度和进样体积
- 快速测定（每次进样 15 分钟）
- 相比 Van Deemter 方法，容易操作和简单
- 样品需要量少（1-10 毫克）

结论：通过结合 ZLC 方式条件下的反气相色谱（IGC）可获得不同温度条件下的气体扩散系数，这个值可以用于评估反应工艺的设计。这些值的表征是在真正的反应釜温度条件下获得的，且数据是动态条件下得到的。

参考文献:

1. Rogéria Bingre,† Bruno Vincent etc Assessment of the Improvement of Effective Diffusivity over Technical Zeolite Bodies by Different Technique. J. Phys. Chem. C20191231637-643
2. Dieter Wallenstein, Christoph Fougret, Stefan Brandt, and Ulrike Hartman. Application of Inverse Gas Chromatography for Diffusion Measurements and Evaluation of Fluid Catalytic Cracking Catalysts Ind. Eng. Chem. Res.2016, 55, 5526–5535
3. Joffrey HUVE and Eric BRENDLE 8th International IGC Symposium