

中华人民共和国国家标准

GB/T —XXXX

颗粒-气固反应测试-微型流化床法

Particle - Gas-solid Reaction Measurement - Micro Fluidized Bed Method

(征求意见稿)

2018-08-06

XXXX - XX - XX 实施

中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局
中国国家标准化管理委员会 发布

目 次

前言	II
引言	III
1 范围	1
2 规范性引用文件	1
3 术语和定义	1
4 方法原理	2
5 测试仪器	3
6 试验方法概述	3
7 试剂与材料	4
8 校准	4
9 计算	5
10 结果报告	6
附录 A（资料性附录）微型流化床定义与定量判据	7
附录 B（资料性附录）等温微分分析方法计算示例	9

前 言

本标准依旧GB/1.1—2009的规则进行起草。

本部分由全国颗粒表征与分检及筛网标准化技术委员会委员（SAC/TC 168）提出并归口。

本标准起草单位：中国科学院过程工程研究所、沈阳化工大学、华中科技大学、哈尔滨工业大学、中国科学院煤炭化学研究所、北京航空制造技术研究院、北京科技大学、重庆大学、山东大学、中国石油大学（北京）。

本标准主要起草人：许光文、岳君容、王芳、韩振南、姚洪、韩怡卓、孙绍增、崔向中、董玉平、孙国刚、郭占成、郑忠。

引 言

气固反应是现代工业领域应用最为广泛的一种反应，其反应过程常常非常复杂，受化学反应和传热传质的共同影响。研究气固反应过程、反应机理及计算反应动力学参数是流程工业科学与技术的基础，也是测试科学技术的重要内容。

因此，本标准中采用微型流化床法测试涉及颗粒反应物或催化剂介入的气固反应，通过实时在线监测获得定温反应条件发生的化学反应所释放或生成的气体组分浓度随时间的变化曲线，不但可根据其取定完成反应所需时间、研究反应特性、分析产物规律、推测反应机理，还可依据等温微分方法求算相关反应的活化能和指前因子，得到气固反应的近本征动力学参数。

颗粒-气固反应测试-微型流化床法

1 范围

本标准规定了利用微型流化床反应器进行涉及颗粒反应物或催化剂的气固反应的气相生成物特性测试的方法，为研究气固反应、解析反应机理、计算反应动力学参数等提供原始数据。

本标准不包括与微型流化床使用相关的所有安全问题。在使用本标准之前，使用者有责任建立适当的安全与健康规范，并确认规范的适用性。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注明日期的文件，仅所注日期的版本适用于本文件。凡是不注明日期的引用文件，其最新版本（包括所有修改单）适用于本文件。

Q/CYDZ 981-2011 化学试剂 石墨粉

Q/H82-F444-2015 化学试剂 石英砂

GB/T 4842-2017 氩

GB/T 14599-2008 纯氧、高纯氧和超纯氧

3 术语和定义

下列界定的术语和定义适用于本文件。

3.1 微型流化床反应器

Micro Fluidized Bed Reactor

基于床内气体流动返混程度及其与流体平推流特性的接近程度，即：流化床内气体停留时间分布函数曲线的方差 σ_t^2 低于 0.25、同时其峰高 $E(t)_h$ 大于 1.0，确保床中气体流动最大程度地接近气体平对流，为确保反应器内生成气体产物以返混最小的形式流出至反应器出口，进而对被采样进行在线检测，保证生成气体产物的量及时间的准确性，是对气固反应测试具有实际应用意义的“微型流化床”。

详见附录 A。

3.2 颗粒脉冲进样

Pulse-Injection Feed of Particles

采用脉冲气体将数十毫克级细小颗粒物料以高速喷射方式、瞬间快速供入到运行中的微型流化床中，实现颗粒物料与流化床料颗粒的快速混合和相互作用。

3.3 气相产物在线监测

Online Monitor of Gaseous Products

利用在线气体检测器连续、快速监测从反应器中流出的气相产物组分及其浓度随时间的变化。

3.4 气体组分浓度曲线

Concentration Charts of Gas Components

由在线气体检测器获得的微型流化床反应器内所发生化学反应生成或释放的气相产物各组分浓度

或对应浓度的检测器输出信号强度数据，随时间变化形成的曲线。

3.5 气体组分转化率曲线

Conversion Ratio Curves of Gas Components

根据各气体组分浓度曲线对时间进行积分，假定各组分释放结束时刻对应的转化率为1.0，据此求得任意时刻的组分转化率 x ，以其随时间 t 变化的趋势而表示的曲线。

3.6 气体组分反应速率曲线

Reaction Rate Curves of Gas Components

根据各气体组分浓度曲线微分求得各组分生成（或消耗）的速率 dx/dt ，以随上述计算获得的气体组分转化率 x 的变化趋势所表示的曲线。

3.7 等温分析方法

Isothermal Analytical Method

在等温反应条件下获得的反应数据，如气体组分反应速率曲线，分离了模型函数与反应速率常数的相互关联，据此可简单求算反应活化能。由于模型函数与温度参数相互分离，等温分析方法无任何假设条件，更加简单，求算的反应动力学参数更加接近反应本征特性参数值。

详见附录B。

3.8 重复性

Repeatability

在相同条件下，对同一被测量样品进行多次测量所得的结果之间的一致性。

4 方法原理

图1为利用微型流化床反应器构建气固反应测试与分析系统原理示意图，主要由进样器(1)、反应器(2)和气体净化检测器(3)组成。采用气体流量计准确控制流化气体进入量，使流化介质或床料颗粒在微型流化床反应器内处于均匀稳定的流化状态。采用颗粒脉冲进样，使微量颗粒物料瞬间快速供入反应器内，与流化介质颗粒快速混合，并通过流化快速热传递实现试样颗粒的快速加热，使试样反应实质上在等温（即升温后温度）条件下进行。在微型流化床反应器出口，对集成气体的快速在线检测，实现气相产物（即释放物信息，包括种类和生成量（或消耗量））随反应时间变化的快速准确捕捉，根据该气相产物浓度随反应时间的动态变化数据，可研究反应特性、分析反应机理、求算反应动力学参数等。此外，还可为研究通过微型流化床反应形成特殊产物或中间产物提供可靠数据。

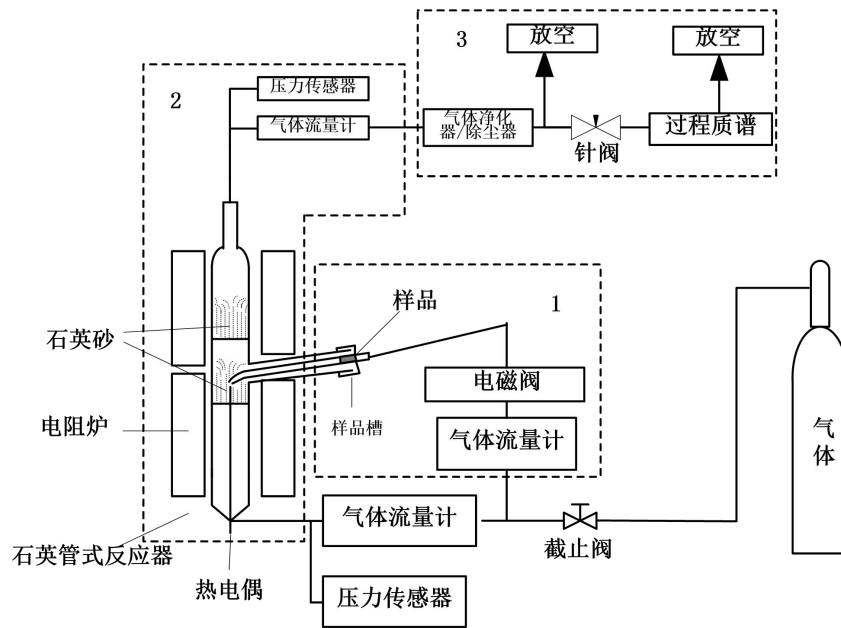


图 1 利用微型流化床反应器构建气固反应测试与分析系统的原理示意图

5 测试仪器

本标准涉及的测试仪器至少需要下列装置或设备。

5.1 微型流化床反应器：内径为 10-20 mm、装载流化介质颗粒 1.0g 以上、确保床内气体流动最大程度接近平推流的流化床反应器。

5.2 脉冲进样器：进样管内径为 1-3 mm，样品装载量为 5-150 mg，出口端与微型流化床反应器主体相连，入口端与气体脉冲发生部件相连。

5.3 加热炉：收纳微型流化床反应器，均匀将反应器内流化介质颗粒及微型流化床反应段加热到设定的反应温度（通常最高温度 $<1200^{\circ}\text{C}$ ）。

5.4 温度传感器：用于在线监测反应器、炉子、样品等的温度（允许偏差为 $\pm 0.1^{\circ}\text{C}$ ）。

5.5 可控气体流量装置：用于在线监测和控制流化气体、脉冲进样气体等的流量计量装置。

5.6 气体在线检测器：可在线监测气体组分浓度随时间变化、或鉴别释放气相产物的检测器，数据输出频率 $\geq 20\text{ Hz}$ 。

5.7 系统控制软件：实现测试仪器及系统各种预检、操作、调控、显示、监测、数据采集、数据输入输出、信息存储、报警等功能，支撑和监控测试仪器硬件运行和使用的软件。

6 试验方法概述

6.1 使用微型流化床法测试涉及颗粒反应物或催化剂介入的气固反应，以反应器释放或生成的气体组分浓度随时间的变化为主要检测变量，温度和时间为主要自变量。

6.2 在微型流化床内达到设定的反应温度、压力、气氛等反应条件后，通过颗粒试样的在线瞬时脉冲饲样快速启动在微型床内的化学反应。

6.3 使用在线且快速响应的气体检测器，在线检测发生于微型流化床内的气固化学反应生成或释放的气体组分及其浓度随反应时间的变化，获得组分浓度曲线。

6.4 每个试样在相同条件下至少进行三次实验，以验证测试仪器及实验方法的重复性。

6.5 本标准方法在不预设气相生成物组分或消耗的气相反应物组分的条件下，也可采用具有物质鉴别功能的在线气体检测器对反应产物或中间产物进行研究。

6.6 本标准方法的反应动力学求算针对已知的气相生成物组分或消耗的气相反应物组分。对于不明确待测样品热稳定性范围或反应产物信息不明的其它试样，可首先研究产物及中间产物的生成特性。

7 试剂与材料

7.1 **在线饲样的颗粒试样：**最好选择粒径均匀，不易粘附在进样器管内壁的颗粒样品，可通过查阅相关文献了解实验样品的物性参数。在实验进行过程中要使用通风设备，确保试样反应所产生的微量气体从尾气处理装置中排出，尤其是实验过程中可能产生有害气体的反应，以保证实验者的人身安全。

7.2 **微型流化床流化气体：**根据实验条件设定，可为反应气或惰性气体，包括水蒸汽等。

7.3 **颗粒试样脉冲进样喷射气体：**通常选择惰性气体，如氩气、氮气等。

8 校准

8.1 **标准样品：**筛取 300—500 目之间的分析纯石墨粉、在 105℃ 烘干 2 h 作为仪器校准的反应物颗粒试样标准样品。

8.2 校准实验条件

1) 实验温度：微型流化床内反应温度 750、800、850、900、950℃。

2) 反应物样品：分析纯石墨粉，粒径 300—500 目，每次进样质量约 10 mg。

3) 流化气体：Ar (80%) + O₂ (20%)，流量：0.61 L/min。

4) 流化介质：石英砂 2.5 g，粒径 70—100 目。

5) 进样气：Ar (80%) + O₂ (20%) 标准配气。

6) 分析方法：脉冲进样的石墨粉燃烧生成的烟气采用过程质谱进行在线检测，过程质谱使用前采用标气进行定量校正，标气成份（体积含量）：14.9% H₂，15.0% CO，14.9% CO₂，14.9% CH₄，Ar 平衡气。

7) 根据等温方法求算石墨燃烧反应的活化能和指前因子并输出结果，对应值在文献报导范围内则仪器性能合格、操作使用方法正确。

8.3 **仪器重复性校准：**为了保证仪器的稳定性和实验结果的准确性，每次实验至少做三次平行，直到每个温度下得到的石墨粉转化率随时间的变化曲线达到高度重复，如下图所示两个温度的重复性实验结果(图 2)。

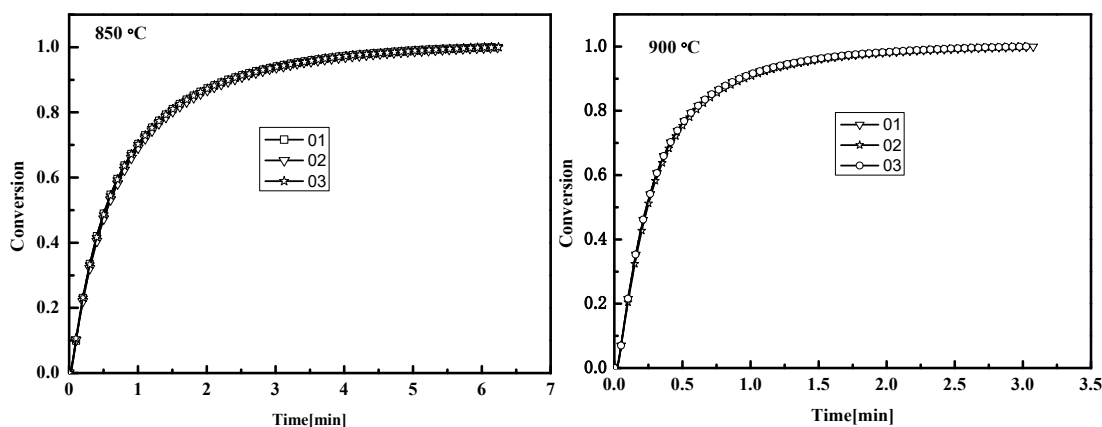


图2 测试仪器的重复性验证示例。

9 计算

气固非均相反应的动力学描述一般方程如式(1)所示：

$$\frac{dx}{dt} = k(T) \times f(x) \quad (1)$$

精确求算动力学参数，如活化能、指前因子等的有效方法是在等温 T 条件下，使 $k(T)$ 转变为常数，从而根据定温下反应速率与模型函数 $f(x)$ 的线性关系简单地求算相关动力学参数。但气固反应的分析测试一直以来仍主要基于热重方法，在一定的升温速率条件下，通过测量样品的重量及体系热量随时间及温度的变化来分析反应动力学及反应特性，不能直接根据式(1)求算动力学参数，形成了如式(2)和(3)所示的基于程序升温方法测试数据的非等温求算方法：

$$\frac{dx}{dT} = (A/\beta) \exp(-E/RT) \times f(x) \quad (2)$$

$$G(x) = \int_0^x \frac{dx}{f(x)} = \int_{T_0}^T (A/\beta) \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) dT \quad (3)$$

使用方程(2)和(3)必须假定不同的温度积分函数，进行迭代求算，过程复杂，适用性和准确性有限。基于微型流化床反应测试获得的等温微分反应数据，可直接根据方程(1)，利用等转化率方法简化求算过程。为此，定义生成气的相对生成率为 x_{ir} ，这些气体成分的实际生成率为 x_i ，则有

$$x_{ir} = \frac{\int_{t_0}^t G_i dt}{\int_{t_0}^{t_e} G_i dt} \quad (4)$$

式中， G_i 为 t 时刻气体成分 i 的体积分数， t_0 为反应开始时刻， t_e 为反应结束时刻。假设到反应结束时实际生成的气体 i 的总体积数或总摩尔数为 C_i ，则实际气体生成率 x_i 为

$$x_i = C_i x_{ir} \quad (5)$$

气体 i 的生成或析出速度定义为，即反应速率 R

$$R = \frac{dx_i}{dt} = \frac{d(C_i x_{ir})}{dt} = C_i \cdot \frac{dx_{ir}}{dt} \quad (6)$$

另一方面，生成或析出主要气体成分 i 的动力学方程表示为：

$$R = \frac{dx_i}{dt} = k_i f(x_i), \quad (7)$$

式中, k_i 为生成气体成分 i 的速率常数, $f(x_i)$ 为模型函数, 得到

$$R = \frac{dx_{ir}}{dt} = \frac{k_i}{C_i} \cdot f(x_i), \quad (8)$$

对式(6)两边取对数得到公式(9)。

$$\ln R = \ln\left(\frac{dx_{ir}}{dt}\right) = \ln k_i + \ln f(x_i) - \ln C_i, \quad (9)$$

而阿伦尼乌斯公式的自然对数形式为:

$$\ln k_i = \ln A - \frac{E}{RT}, \quad (10)$$

式中, A 为指前因子, E 为表观活化能。将式(10)代入式(9)得出:

$$\ln R = \ln\left(\frac{dx_{ir}}{dt}\right) = -\frac{E}{RT} + \ln f(x_i) - \ln C_i + \ln A. \quad (11)$$

因此, 设定气固反应的结束、或某个气体组分释放结束时转化(反应)率为 100%, 利用测试微型流化床等温微分反应获得的气相产物相对生成量(生成率)随反应时间的变化, 可准确求算反应的活化能, 是微型流化床反应分析法求算反应活化能的理论基础。

10 测试报告

测试报告应包括但不限于以下内容:

- 10.1 本标准编号
- 10.2 实验条件记录, 如样品名称与批号、仪器信息等
- 10.3 测试获得的部分或全部参数, 包括实验的重复性数据、转化率曲线、反应速率曲
- 10.4 测试者、审核者、测试日期
- 10.5 送样单位

附录 A

微型流化床定义与定量判据

微型流化床（MFB: Micro Fluidized Bed）一直没有明确的定义。如果仅根据床的直径尺度进行定义，一方面难以明确界定“微型”的具体上限，另一方面如果定义直径微米（ $<1.0\text{ mm}$ ）级的流化床为微型流化床，则对于涉及大量颗粒的气固流态化可能在实际应用上意义不大。因此，难以借鉴“微流通道”的尺度概念定义直径为“微米”级的流化床为微型流化床。本质上，应当从流动、传递的角度出发，寻找微型流化床与常规流化床的显著特性差异，并根据此差异进行定义。因此，我们定义气体流动最大程度地接近平推流的流化床为微型流化床，微型流化床具有气体返混程度的最小化的特点。

基于脉冲法实验测定气体停留时间分布，借助反卷积技术去除反应器入口、出口流动对气体停留时间的贡献，从而获得微型流化床内的“真实”气体停留时间。对不同床径、不同操作条件下的微型流化床中的颗粒流化特性和气体返混特性进行研究，发现微小尺寸流化床中的气体流动近似于平推流。利用停留时间分布函数曲线峰高 $E(t)_h$ 和方差 σ_t^2 的关系比基于一维气体轴向模型获得的 Peclet 准数 $Pe_{a,g}$ 更加适合表征微型流化床内的绝对气体返混特性。利用本标准方法获得了如图 3 所示的气体停留时间分布函数曲线峰高 $E(t)_h$ 和方差 σ_t^2 的归一关联，其结果与包括 D.Boskovic et al.和 J.T. Adeosun et al 等基于轴向扩散模型获得的相关实验数据具有很好对一致性。本标准首次定义“床内气体流动接近平推流”为微型流化床的物理内涵，但其接近程度主要随流化床径、颗粒尺寸、床内气体速度、颗粒层高等参数而变化。因此构建了定量判据，即气体停留时间分布函数曲线峰高 $E(t)_h$ 大于 1.0 或方差 σ_t^2 小于 0.25 时为微型流化床；而当气体停留时间分布函数曲线之方差 σ_t^2 大于 5.0 或峰高 $E(t)_h$ 小于 0.25 时，床内气体流动受扩散影响严重，不是微型流化床，而为常规的流化床。

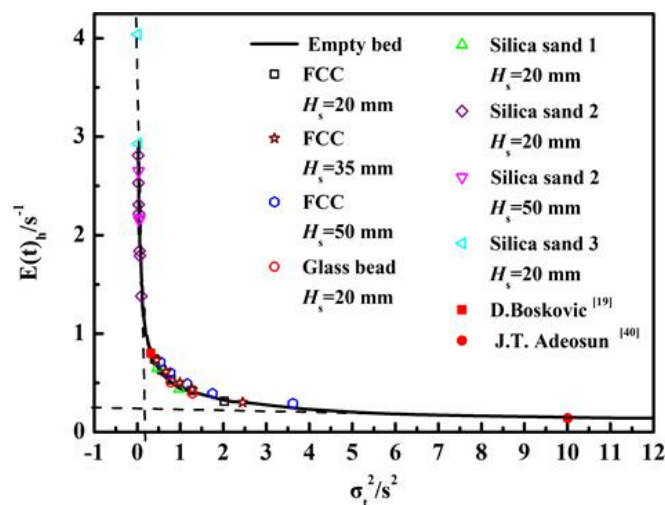


图 3 微型流化床中气体停留时间分布函数曲线峰高 $E(t)_h$ 与方差 σ_t^2 的归一关联。

介于上述两者之间的床内气体流动可以定性为处于过渡区，具有平推流和全混流两种特性。其中，关联数据点在图 3 中间向左、向上，床内气体流动更接近平推流；反之，数据点越向下、向右，床内气体流动越趋向全混流。利用微型流化床开展反应测试和研究，要求床内气体流动最大程度接近平推流，以确保反应生成气体产物即时快速、且几乎无返混地输送至反应器出口，被在线快速气体检测器采集并分析其浓度及组成，保障产物生成信息的失真最小化。根据图 3 所示判据，要实现床内气体流动最大程度地接近平推流需要：流化床直径小、流化颗粒少且气速较高。此外，研究发现，床料颗粒采用比重大、直径大的 B 类颗粒，提高操作气速，在相同微型流化床中、相同流化数下的气体流动更接近平推流，更加适宜构建微型流化床反应测试与分析的条件。

因此，在气固反应测试的微型流化床法的校准中，正确地选用了粒径 70—100 目的石英砂颗粒、床径 10—20 mm 的微型流化床。本定义或判据不仅提出了微型流化床反应分析对反应器的要求（确保反应信息的返混失真最小化），而且“近平推流”的流动对提高转化率、选择性都非常有利。因此，定义本质上揭示了微型流化床的技术优势。

附录 B

等温微分分析方法计算示例

以分析纯石墨粉等温燃烧反应的实验数据处理为例，说明利用等温分析方法求算反应活化能的过程，共分为六个步骤。

B1 原始数据导入

将过程质谱采集得到的格式为CSV的原始数据Copy到origin数据表中，如下图示意。

表1 微型流化床测试反应的原始数据例（石墨粉燃烧）

	A(X1)	B(Y1)	C(Y1)
Long Name	OFFSET	Trend [44]	Trend [32]
Units			
Comments			
1	0	2.48E-8	3.41E-6
2	0.172	2.6E-8	3.53E-6
3	0.328	2.47E-8	3.38E-6
4	0.484	2.62E-8	3.4E-6

B2 基线及反应始终点选取

图4展示了利用过程质谱检测得到的CO₂生成曲线，基线如图中红线标示，代表进样前质谱采集得到的相对平稳的一段浓度数据随时间的变化。在先进样后，采集到的CO₂浓度强度开始快速上升，以该快速上升时刻作为反应起始点，在CO₂气体的浓度强度再次与基线浓度相等时，定义为反应结束并确定其反应终点。起点与反应终点之间表示利用微型流化床法测试反应获得的完成反应所需要的时间，实质上包括了系统（流动及气体检测响应）引起的时间延迟。

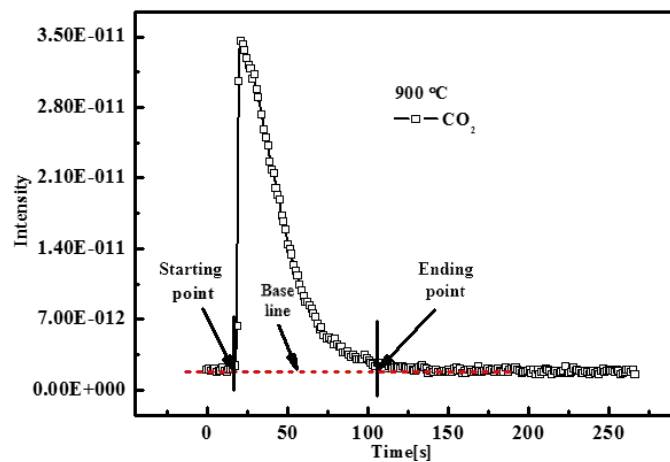


图4 根据微型流化床反应原始数据绘制的强度随时间变化图

B3 数据校准

将标准气体在一定流量和温度条件下作为流化气通入石英制微型流化床反应管,反应器出口利用过程质谱检测气体。试验一定时间后,对采集的平稳段数据进行平均,即可得到标气的标定值。

B4 反应速率和转化率求算

据公式(4)和式(5)计算反应转化率 x_i ,得到任一时刻的转化率如图5示。反应速率 R 可根据公式(6)-(8)求算,得到任一时刻的 R 、再根据公式(9)计算对数 $\ln R$,作为计算活化能得基础。

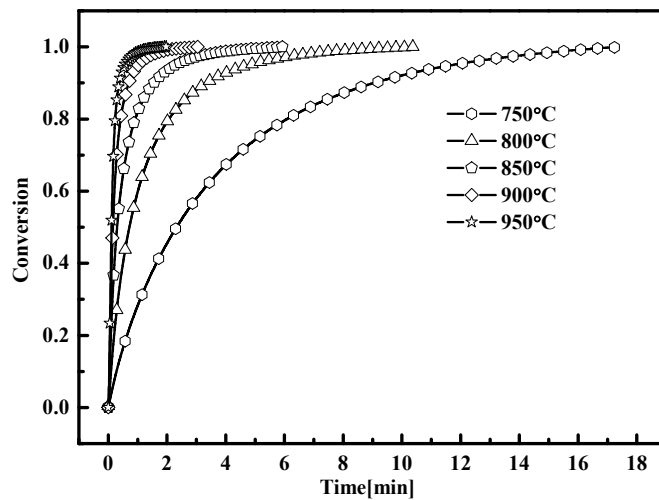


图5 不同温度下的转化率随时间的变化关系

B5 等转化率法求取活化能

选取不同温度下得到的 dx/dt - x 关联曲线,如图6示,选取同一转化率,如 $x = 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, \dots$ 对应的纵坐标 dx/dt ,求算对应的 $\ln(dx/dt)$,以其为Y轴、温度倒数为X轴,得到如图7示线性拟合曲线。

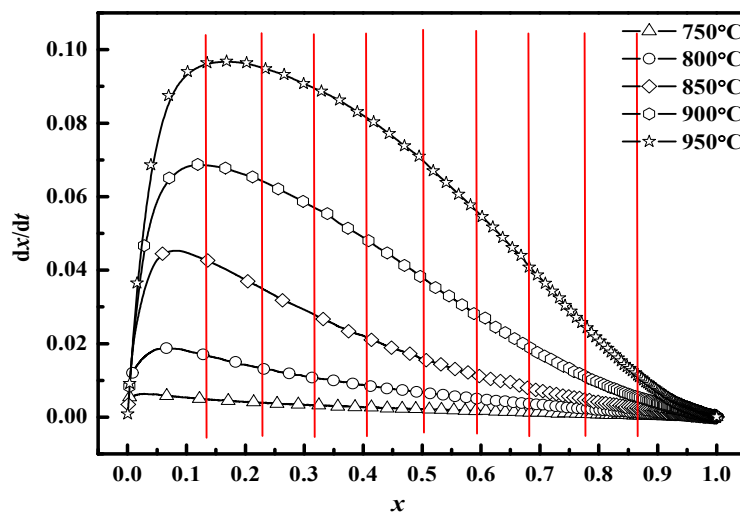
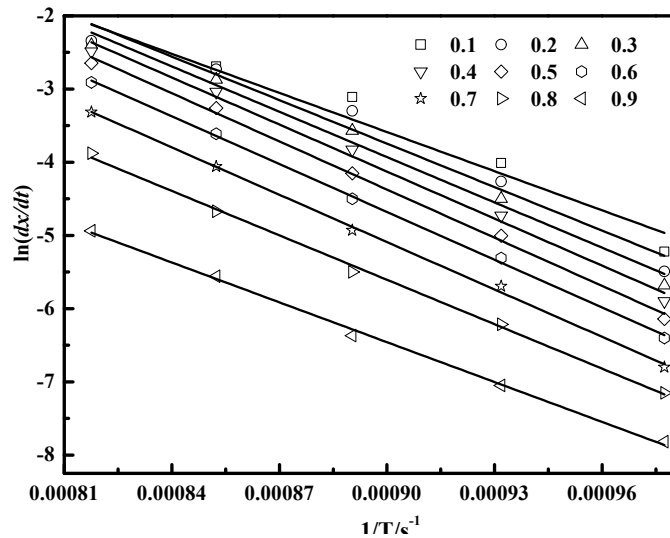


图6 反应速率 dx/dt 对反应转化率 x 的变化图

图7 不同转化率下 $\ln(dx/dt)$ 与 $1000/T$ 的关联关系

根据公式(11)可知斜率图7的曲线斜率 $\text{slope} = -E/R$, 则有: 活化能 $E = \text{slope} * 8.314$ (kJ/mol) 的计算公式。即, 可得到 $x = 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, \dots$ 等转化率下的活化能 E 值, 列入表1中。当转化率小于0.2时, 反应处于升温阶段, 求算的 E 不代表该温度下的真实值, 在转化率0.2-0.9范围内的活化能平均值为172.05 kJ/mol。

B6 求算活化能的拟合

表2 不同转化率下的石墨燃烧反应活化能数据

转化率	线性拟合方程	拟合度	活化能 (kJ/mol)
0.1	$Y = -17819.97759x + 12.45046$	0.96	148.1553
0.2	$Y = -19810.4862x + 14.084$	0.97	164.7044
0.3	$Y = -20644.83564x + 14.6512$	0.98	171.6412
0.4	$Y = -21432.9251x + 15.15373$	0.99	178.1185
0.5	$Y = -21937.80421x + 15.37068$	0.99	182.3909
0.6	$Y = -21772.15865x + 20.58137$	0.99	181.0137
0.7	$Y = -23.19378x + 19.51411$	0.99	179.3618
0.8	$Y = -22.89584x + 18.68254$	0.99	168.2422
0.9	$Y = -20.95195x + 16.18048$	0.99	150.9288
平均 (0.2-0.9)			172.05

注: 利用微型流化床反应器测试的数据求算的石墨燃烧反应活化能。

参 考 文 献

- [1] Sulong Geng, Zhennan Han, Jurong Yue, Yunjia Li, Xi Zeng, Dengguo Lai, JianYu, Guangwen Xu. Conditioning micro fluidized bed for maximal approach of gas plug flow. Chemical Engineering Journal [J], 2018, 351, 110-118
- [2] ISO 9276-1:1998, Representation of results of particle size analysis —Part 1: Graphical representation and technical corrigendum Cor. 1: 2004