

# 甲醇合成铜基催化剂效率因子的简化解\*

秘军林\*\* 刘国际 雒廷亮 李 玉

(郑州工学院化工系 450002)

**摘 要:** 对于铜基催化剂上甲醇合成反应, 选取CO和CO<sub>2</sub>加氢平行反应作为关键反应, CO 和 CO<sub>2</sub> 作为关键组分, 本文给出了计算铜基催化剂平行反应内扩散效率因子关键双组分扩散模型的 Kjaer 近似解法, 效率因子 $\xi_{CO}$ 、 $\xi_{CO_2}$  的简化计算值与实验值和数值解比较的结果表明用该方法计算效率因子是简便可行的。

**关键词:** 甲醇合成 铜基催化剂 效率因子 Kjaer 简化解法

**中图分类号:** TQ203

## 1 前言

铜基催化剂上进行的 CO、CO<sub>2</sub> 加氢合成甲醇是典型的气-固催化反应。气相组分从催化剂颗粒外表面向内通过微孔的有效扩散, 对内表面利用率影响很大, 而内表面利用率的大小是表征固体催化剂使用好坏的重要表征之一。由文献[1]、[2]、[3]的实验与计算表明, 在铜基甲醇合成催化剂颗粒内存在着严重的内扩散影响。因此, 通过对内表面利用率的研究, 可以进一步了解到内扩散对宏观反应速率的影响。

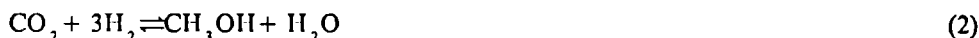
效率因子数据的获得由实验测取或扩散-反应方程模型求得。模型求解多用打靶法、正交配置法等数值方法, 但这些方法在求解过程中较复杂, 在应用方面受到限制。

本文选取 CO、CO<sub>2</sub> 加氢平行反应为关键反应, 以 CO 和 CO<sub>2</sub> 为关键组分, 由 C<sub>301</sub> 甲醇合成铜基催化剂上平行反应效率因子的关键组分模型, 用 Kjaer 近似解法求得效率因子 $\xi_{CO}$ 、 $\xi_{CO_2}$ 。通过简化其求解方法, 以利于甲醇合成催化剂分析和反应器模拟。

## 2 计算模型

### 2.1 C<sub>301</sub> 甲醇合成铜基催化剂本征动力学

以 CO、CO<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub> 等组分为原料合成甲醇是一个多组分复合反应体系, 本文选取 CO、CO<sub>2</sub> 平行加氢反应为独立反应。由 CO、CO<sub>2</sub> 加氢合成甲醇的反应为



\* 河南省自然科学基金资助项目, 项目编号: 954090115

收稿日期: 1995-05-25

\*\* 现在天津化工研究院工作

对于这两个反应, 在  $C_{301}$  甲醇铜基催化剂上的双曲型本征速率方程为<sup>[4]</sup>:

$$r_{CO} = \frac{k_1 f_{CO} f_{H_2}^2 (1 - \frac{f_m}{K_{f_{CO}} f_{CO} f_{H_2}^2})}{(1 + K_{CO} f_{CO} + K_{CO_2} f_{CO_2} + K_{H_2} f_{H_2})^3} \quad \text{Kmol}/(\text{kg} \cdot \text{h}) \quad (3)$$

$$r_{CO_2} = \frac{k_2 f_{CO_2} f_{H_2}^3 (1 - \frac{f_m \cdot f_{H_2O}}{K_{f_{CO_2}} f_{CO_2} f_{H_2}^3})}{(1 + K_{CO} f_{CO} + K_{CO_2} f_{CO_2} + K_{H_2} f_{H_2})^4} \quad \text{Kmol}/(\text{kg} \cdot \text{h}) \quad (4)$$

$$r_m = r_{CO} + r_{CO_2} \quad \text{Kmol}/(\text{kg} \cdot \text{h}) \quad (5)$$

式中  $k_1$ 、 $k_2$  分别为反应 (1)、(2) 的反应速率常数,  $K_{f_{CO}}$ 、 $K_{f_{CO_2}}$  分别为反应 (1)、(2) 的反应平衡常数,  $K_{CO}$ 、 $K_{CO_2}$ 、 $K_{H_2}$  为吸附平衡常数,  $f_i$  为各组分的逸度。

## 2.2 $CO$ 、 $CO_2$ 关键组分内扩散效率因子计算模型

选取  $CO$  和  $CO_2$  加氢平行反应为独立反应, 选取  $CO$  和  $CO_2$  为关键组分, 按等温球形颗粒, 用平行交联孔模型。关键组分在气体混合物中分子扩散系数按 *Wilke* 简化式计算。

球形  $C_{301}$  铜基甲醇合成催化剂上,  $CO$ 、 $CO_2$  平行加氢反应的扩散 - 反应方程为:

$$\frac{d^2 y_{CO}}{dx^2} + \frac{2}{x} \frac{dy_{CO}}{dx} = \frac{M \cdot R_p^2}{D_{eff, CO}} \cdot r_{CO} \quad (6)$$

$$\frac{d^2 y_{CO_2}}{dx^2} + \frac{2}{x} \frac{dy_{CO_2}}{dx} = \frac{M \cdot R_p^2}{D_{eff, CO_2}} \cdot r_{CO_2} \quad (7)$$

边界条件:

$$x = 1, y_{CO} = y_{CO, s}, y_{CO_2} = y_{CO_2, s}$$

$$x = 0, \frac{dy_{CO}}{dx} = 0, \frac{dy_{CO_2}}{dx} = 0$$

$$\text{式中: } M = \frac{ZRT}{P} \cdot \rho_p, x \text{ 为比半径 } R/R_p.$$

式 (6)、(7) 为常微分方程边值问题, 没有解析解, 文献介绍多用数值法求解。本文利用 *Kjaer* 近似解将  $r_{CO}$  在  $y_{CO, s}$  处用泰勒级数展开, 即

$$r_{CO} = r_{CO}(y_{CO, s}) + r'_{CO}(y_{CO, s})(y_{CO} - y_{CO, s}) + r''_{CO}(y_{CO, s}) \cdot \frac{(y_{CO} - y_{CO, s})^2}{2!} + \dots$$

略去两阶以上的高阶项, 令

$$u = y_{CO, s} - y_{CO} - \frac{r_{CO}(y_{CO, s})}{r'_{CO}(y_{CO, s})}$$

$$\text{则 } r_{CO} = -ur_{CO}(y_{CO, s})$$

$$\frac{dy_{CO}}{dx} = -\frac{du}{dx}, \quad \frac{d^2 y_{CO}}{dx^2} = -\frac{d^2 u}{dx^2},$$

代入式 (6), 可得

$$\frac{d^2 u}{dx^2} + \frac{2}{x} \frac{du}{dx} = -R_p^2 \cdot \frac{M}{D_{\text{eff}, \text{CO}}} r'_{\text{CO}}(y_{\text{CO}, s}) \cdot u \quad (8)$$

这就将可逆非一级反应简化为对  $u$  的一级不可逆反应。

$$\text{令 } \Phi_1 = \frac{R_p}{3} \sqrt{\frac{M}{D_{\text{eff}, \text{CO}}} r'_{\text{CO}}(y_{\text{CO}, s})} \quad (9)$$

从而  $\text{CO}$  的效率因子

$$\xi = \frac{1}{\Phi_1} \left[ \frac{1}{\tanh(3\Phi_1)} - \frac{1}{3\Phi_1} \right] \quad (10)$$

同理, 对  $\text{CO}_2$  可求得:

$$\Phi_2 = \frac{R_p}{3} \sqrt{\frac{M}{D_{\text{eff}, \text{CO}_2}}} r'_{\text{CO}_2}(y_{\text{CO}_2, s}) \quad (11)$$

$\text{CO}_2$  的效率因子

$$\xi_{\text{CO}_2} = \frac{1}{\Phi_2} \left[ \frac{1}{\tanh(3\Phi_2)} - \frac{1}{3\Phi_2} \right] \quad (12)$$

式中:

$$\begin{aligned} r'_{\text{CO}} &= dr_{\text{CO}} / dy_{\text{CO}} \\ &= \frac{\partial r_{\text{CO}}}{\partial f_{\text{CO}}} \cdot \frac{df_{\text{CO}}}{dy_{\text{CO}}} + \frac{\partial r_{\text{CO}}}{\partial f_{\text{H}_2}} \cdot \frac{\partial f_{\text{H}_2}}{\partial y_{\text{H}_2}} \cdot \frac{dy_{\text{H}_2}}{dy_{\text{CO}}} + \frac{\partial r_{\text{CO}}}{\partial f_{\text{m}}} \cdot \frac{\partial f_{\text{m}}}{\partial y_{\text{m}}} \cdot \frac{dy_{\text{m}}}{dy_{\text{CO}}} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} r'_{\text{CO}_2} &= dr_{\text{CO}_2} / dy_{\text{CO}_2} \\ &= \frac{\partial r_{\text{CO}_2}}{\partial f_{\text{CO}_2}} \cdot \frac{df_{\text{CO}_2}}{dy_{\text{CO}_2}} + \frac{\partial r_{\text{CO}_2}}{\partial f_{\text{H}_2}} \cdot \frac{\partial f_{\text{H}_2}}{\partial y_{\text{H}_2}} \cdot \frac{dy_{\text{H}_2}}{dy_{\text{CO}_2}} + \frac{\partial r_{\text{CO}_2}}{\partial f_{\text{m}}} \cdot \frac{\partial f_{\text{m}}}{\partial y_{\text{m}}} \cdot \frac{dy_{\text{m}}}{dy_{\text{CO}_2}} \\ &\quad + \frac{\partial r_{\text{CO}_2}}{\partial f_{\text{H}_2\text{O}}} \cdot \frac{\partial f_{\text{H}_2\text{O}}}{\partial y_{\text{H}_2\text{O}}} \cdot \frac{dy_{\text{H}_2\text{O}}}{dy_{\text{CO}_2}} \end{aligned}$$

则  $\text{CO}$ 、 $\text{CO}_2$  的宏观反应速率为:

$$r_{\text{CO}, s} = \xi_{\text{CO}} \cdot r_{\text{CO}, s} \quad (13)$$

$$r_{\text{CO}_2, s} = \xi_{\text{CO}_2} \cdot r_{\text{CO}_2, s} \quad (14)$$

甲醇合成宏观反应速率为

$$r_{\text{m}, s} = r_{\text{CO}, s} + r_{\text{CO}_2, s} \quad (15)$$

甲醇的效率因子为

$$\xi_{\text{m}} = \frac{r_{\text{m}, s}}{r_{\text{m}, s}} = \frac{r_{\text{CO}, s} + r_{\text{CO}_2, s}}{r_{\text{CO}, s} + r_{\text{CO}_2, s}} = \frac{\xi_{\text{CO}} r_{\text{CO}, s} + \xi_{\text{CO}_2} r_{\text{CO}_2, s}}{r_{\text{CO}, s} + r_{\text{CO}_2, s}} \quad (16)$$

## 3 计算结果与讨论

### 3.1 计算条件

本文采用文献[3]发表实验数据(见表1)及  $\text{C}_{301}$  铜基催化剂的孔结构参数。其孔结构参数为: 孔容积  $0.18 \sim 0.20 \text{ ml/g}$ , 比表面积  $45 \text{ m}^2/\text{g}$ , 孔隙率为  $0.4$ , 颗粒密度  $\rho_p$  为  $2.96 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ , 平均

孔半径为  $59 \times 10^{-10} \text{m}$ , 曲节因子为 2.66。

本文采用了三种不同的工艺条件, 计算了不同孔结构催化剂的效率因子, 具体工况见表 2。工况 1 为 Lurgi 低压甲醇合成反应器进口工艺条件; 工况 2 为 I.C.I 低压甲醇合成进口工艺条件; 工况 3 为中压联醇进口工艺条件。P-01、P-03、P-05、C<sub>305</sub>、C<sub>306</sub>、C<sub>307</sub> 六种型号催化剂孔结构参数见表 3。

本文以 C<sub>301</sub> 甲醇合成铜基催化剂本征动力学为基准, 计算中假定各制备所得的催化剂单位比表面上的本征反应速率常数相等, 即

$$k_{1,i} = \frac{S_i}{S_{C_{301}}} \cdot k_1$$
$$k_{2,i} = \frac{S_i}{S_{C_{301}}} \cdot k_2$$

(17)

其中  $i$  表示第  $i$  种催化剂,  $S_{C_{301}}$  为工业 C<sub>301</sub> 甲醇合成铜基催化剂的比表面积。

$$S_{C_{301}} = 45.0 \text{m}^2 / \text{g}$$

表 1 催化剂颗粒外表面气体组成及温度压力

序号	T(℃)	P(MPa)	$Y_{H_2}$	$Y_{H_2O}$	$Y_{CO}$	$Y_{CO_2}$	$Y_{CH_4}$	$Y_{N_2}$	$Y_m$
1	228.7	5.07	0.0817	0.1254	0.6736	0.0043	0.0477	0.0193	0.0480
2	214.6	5.01	0.1372	0.0232	0.7371	0.0217	0.0074	0.0041	0.0687
3	232.2	6.10	0.0550	0.0869	0.7343	0.0071	0.0370	0.0264	0.0533
4	231.7	5.00	0.0588	0.0882	0.7403	0.0074	0.0036	0.0235	0.0453
5	244.1	4.99	0.0830	0.1258	0.6597	0.0038	0.0474	0.0181	0.0448
6	228.7	4.99	0.0763	0.1233	0.6424	0.0049	0.0489	0.0252	0.0621

表 2 计算工艺条件

序号	T(℃)	P(MPa)	$Y_{CO}$	$Y_{CO_2}$	$Y_{H_2}$	$Y_{N_2}$	$Y_{CH_4}$	$Y_{H_2O}$	$Y_m$
1	255	5.0	0.1053	0.0316	0.7640	0.0499	0.0435	0.0002	0.0055
2	230	5.0	0.0900	0.1200	0.6900	0.0940	0.0000	0.0010	0.0050
3	260	10.0	0.0300	0.0100	0.7200	0.2350	0.0050	0.0000	0.0000

表 3 催化剂孔结构参数<sup>〔5〕</sup>

型号\参数	$V_g(\text{ml} / \text{g})$	$\rho_p(\text{g} / \text{ml})$	$\bar{r}(\text{nm})$	$S_g(\text{m}^2 / \text{g})$	$\theta$	$\delta r$
P-01	0.1716	2.7136	8.80	38.93	0.4657	2.8737
P-03	0.1441	2.9718	7.30	39.60	0.4282	3.1559
P-05	0.1232	3.2161	6.30	38.95	0.3962	3.5622
C305	0.2280	2.3628	8.35	54.65	0.5387	1.9375
C306	0.1703	2.5973	6.80	50.04	0.4423	1.5609
C307	0.1638	2.8613	5.40	60.85	0.4687	1.7233

3.2 模型验证

以文献〔3〕的实验数据由微分方程(6)、(7)及双曲型本征动力学方程(3)、(4)用 Kjaer 近似解法计算了 C<sub>301</sub> 铜基催化剂的效率因子, 列于表 4 中。同时在表 4 中也列出了已发表的效率因子的实验值及打靶法和正交配置法求得的计算值<sup>〔5〕</sup>, 以作比较。由表可知: 由打靶法求得计算值与实验值

相对偏差对于 CO 在-10.7%~ 23.7%, AAD 为 8.95%; 对于 CO<sub>2</sub> 在-22.2%~ 26.7%, AAD 为 18.75%。由正交配置法求得效率因子计算值与实验值的相对偏差对 CO 在-5.2%~ 41.5%, AAD 为 17.92%; 对 CO<sub>2</sub> 在-38.8%~ 2.6%, AAD 为 21.52%。本文采用 Kjaer 简化解求得效率因子计算值与实验值的相对偏差对于 CO 在-2.6%~ 45.5%, AAD 为 20.19%; 对 CO<sub>2</sub> 在-27.7%~ 37.3%, AAD 为 21.72%。说明本文用 Kjaer 近似解法求解 CO、CO<sub>2</sub> 关键组分的效率因子是可行的。

表 4 效率因子计算结果与比较

序号	实验值				打靶法				正交配置法			
	$\xi_{CO}$	$\xi_{CO_2}$	$\xi_{CO}$	$\xi_{CO_2}$	$E_{CO} \%$	$E_{CO_2} \%$	$\xi_{CO}$	$\xi_{CO_2}$	$E_{CO} \%$	$E_{CO_2} \%$	$\xi_{CO}$	$\xi_{CO_2}$
1	0.724	0.359	0.720	0.455	-0.68	26.7	0.7902	0.3682	9.14	2.6		
2	0.701	0.832	0.764	0.598	8.79	-28.1	0.8729	0.5110	24.5	-38.6		
3	0.551	0.459	0.682	0.493	23.7	7.2	0.7797	0.3989	41.5	-13.1		
4	0.850	0.693	0.758	0.539	-10.7	-22.2	0.8055	0.4242	-5.2	-38.8		
5	0.599	0.285	0.655	0.336	9.4	18.1	0.7248	0.2724	21.0	-4.4		
6	0.760	0.446	0.763	0.400	0.4	-10.2	0.8069	0.3051	6.2	-31.6		

表 5 列出了在三种工艺条件、六种型号催化剂下由 Kjaer 近似解法计算的效率因子, 并列出了用正交配置法解得的效率因子计算值。对比可知: 对于 CO, 用两种方法计算得到的效率因子很接近; 对于 CO<sub>2</sub>, 两种方法计算出的效率因子虽有一定偏差, 但仍能满足工业要求。由此进一步说明了本文用 Kjaer 近似解法求解 CO、CO<sub>2</sub> 关键组分的效率因子是简便可行的, 具有一定的可靠性。

表 5 三种工况效率因子计算结果与比较

型号	工况一				工况二				工况三			
	正交配法		Kjaer 法		正交配法		Kjaer 法		正交配法		Kjaer 法	
	$\xi_{CO}$	$\xi_{CO_2}$	$\xi_{CO}$	$\xi_{CO_2}$	$\xi_{CO}$	$\xi_{CO_2}$	$\xi_{CO}$	$\xi_{CO_2}$	$\xi_{CO}$	$\xi_{CO_2}$	$\xi_{CO}$	$\xi_{CO_2}$
P-01	0.8228	0.5877	0.8275	0.6917	0.8385	0.6368	0.8791	0.7565	0.7533	0.5246	0.7596	0.5455
P-03	0.7704	0.5005	0.7740	0.6231	0.7958	0.5498	0.8387	0.6936	0.6953	0.4594	0.7024	0.4833
P-05	0.7148	0.4262	0.7185	0.5597	0.7523	0.4739	0.7944	0.6325	0.6402	0.4057	0.6464	0.4296
C305	0.8598	0.6618	0.8654	0.7466	0.8726	0.7119	0.9079	0.8050	0.8081	0.5970	0.8088	0.6074
C306	0.8444	0.6307	0.8558	0.7327	0.8608	0.6835	0.9020	0.7935	0.7962	0.5801	0.8025	0.5987
C307	0.7893	0.5313	0.7961	0.6514	0.8159	0.5857	0.8586	0.7212	0.7356	0.5033	0.7385	0.5213

4 结论

- 4.1 对 CO 和 CO<sub>2</sub> 加氢合成甲醇这一复合反应系统, 给出了求算催化剂对于两个平行反应的效率因子的关键组分扩散模型的 Kjaer 近似解法, 并求得 $\xi_{CO}$ 、 $\xi_{CO_2}$ 的值。
- 4.2 用 Kjaer 近似解法求解得到的效率因子模型计算值由文献发表的宏观动力学实验验证, 结果表明 Kjaer 近似解法计算效率因子是可行的。
- 4.3 用 Kjaer 近似解法求效率因子模型对工业实际数据进行了计算, 从结果可看出, Kjaer 近似解求得效率因子模型值与已发表的用正交配置法求得效率因子数据基本吻合, 进一步说明了 Kjaer 近似解法计算效率因子的关键组分扩散模型是可靠的、简便易行的。

符号说明:

$D_{eff}$ ——有效扩散系数,  $m^2/h$ ;  $f$ ——逸度, MPa;  $P$ ——压力, MPa;  $R$ ——催化剂颗粒径向坐标, m;  $T$ ——温度, K;  $x$ ——比半径;  $y$ ——摩尔分率;  $z$ ——压缩因子;  $\rho_p$ ——催化剂颗粒密度,  $kg/m^3$ ;  $\theta$ ——催化剂的孔隙率;  $\delta$ ——曲折因子;  $\bar{r}$ ——平均孔半径, nm;  $r$ ——反应速率,  $Kmol/(kg \cdot h)$ ;  $\xi$ ——效率因子;  $V_g$ ——孔容积,  $ml/g$ ;  $S_g$ ——比表面积,  $m^2/g$ .

下角标:  $m$ ——甲醇;  $s$ ——颗粒外表面.

### 参 考 文 献

- 1 张均利 宋维端等 化工学报 No.4, 1988, P409
- 2 Graaf G.H., Scholtens H., et al, Chem.Eng. Sci. 45, 773(1990)
- 3 钟娅玲 朱炳辰等 化工学报No.4, 1988, P416
- 4 宋维端 朱炳辰等 化工学报No.4, 1988, P401
- 5 刘国际 燃料化学学报No.2, No.3, 1994

## The Simplified Solution of Effectiveness Factors for Cu-based Methanol Synthesis Catalyst

Mi Junlin Liu Guoji Luo Tingliang Li Yu  
(Zhengzhou Institute of Technology, 450002)

**Abstract:** For multiple reaction systems of methanol synthesis in the presence of Cu-based catalyst, hydrogenations of CO and  $CO_2$  are selected as key reactions. In this paper, the Kjaer's simplicity method of a diffusion model for the key components CO and  $CO_2$  is presented for calculating the effectiveness factors of Cu-based methanol synthesis catalyst pellet in two parallel reactions; the calculated values of the effectiveness factors  $\xi_{CO}$  and  $\xi_{CO_2}$  are given. Comparisons of model calculated values with experimental values and orthogonal collocation solutions indicate that Kjaers method is simple and feasible for the calculation of the effectiveness factors.

**Keywords:** methanol synthesis, Cu-based catalyst, Kjaer's simplicity method, effectiveness factor.