

一氧化碳变换催化剂效率因子的求解——正交配置法*

王光龙 刘国际

(郑州工学院化工系)

摘 要: 本文采用正交配置法计算了CO变换催化剂颗粒的效率因子,并与“打靶”法进行了比较,结果表明,用正交配置法求解效率因子不仅可以满足精度要求,而且具有计算快速,简便的优点。

关键词: 变换反应; 催化剂; 效率因子; 正交配置法

中图分类号: O643

气固催化反应是化学工业中使用最广泛的一类催化反应。由于内扩散的影响,催化剂不能完全被利用,为衡量其利用程度, Thiele 提出了催化剂效率因子的概念⁽¹⁾, 又称内表面利用率,研究和计算催化剂效率因子是化学反应工程中一个十分重要的内容。

对不同的气固催化反应,效率因子是不同的。对一级、二级等整数级数反应的效率因子,已作了大量的工作^(1, 2, 3, 4), 对于非整数级反应,虽有报道^(5, 6, 7, 8), 但采用的数值方法均为“打靶法”,使用打靶法,需反复试算,占用内存多,占用机时长(一般约需几十分钟)且对初值的设定有较严的要求,正交配置法采用步进式算法,节约内存,运算速度极快(一般1-2分钟);并且一类问题(一类方程或方程组),由于配置点及配置矩阵相同,可列表查出,上机前处理工作量很小,因而,近年来越来越广泛地用于化工各领域中。

一氧化碳变换反应是合成氨生产中最重要的反应之一,其动力学方程为非整数级,如式:

$$-\frac{dN_{CO}}{dW} = k_T P_{CO} P_{CO_2}^{-0.5} \left(1 - \frac{P_{CO_2} \cdot P_{H_2}}{K_p P_{CO_2} P_{H_2O}}\right) \quad \text{mol/g.h} \quad (1)$$

R_T 为反应速率常数,随催化剂不同而变。

鉴于化工生产中多为非整数级反应,因此使用正交配置法求解变换催化剂的效率因子,具有很大的实际意义。

* 收稿日期: 1992-06-22

1 变换催化剂效率因子的数学模型

生产中使用的变换催化剂多为圆柱或圆形薄片,若以与其等外表面积的球形替代将其球化后,对不同级数的反应,效率因子虽有差异,但结果很接近⁽³⁾⁽⁴⁾,因而本文以球形催化剂为例。

在半径为 R_p 的球形催化剂内,对径向距离 R_p 处取厚度 dR 的微元壳体,在稳定情况下建立反应组分 CO 的物料衡算:

$$4\pi(R+dR)^2 D_{eff} \left(\frac{dC_{CO}}{dR} \right)_{R+dR} - 4\pi R^2 D_{eff} \left(\frac{dC_{CO}}{dR} \right)_R = 4\pi R^2 dR r_{CO}$$

展开整理得:

$$\frac{d^2 C_{CO}}{dR^2} + \frac{2}{R} \frac{dC_{CO}}{dR} = r_{CO} / D_{eff} \quad (2)$$

由 $C_{CO} = \frac{P y_{CO}}{z R_g T}$, 式 (2) 有:

$$d^2 y_{CO} / dR^2 + \frac{2}{R} \frac{dy_{CO}}{dR} = \frac{z R_g T}{P} \cdot \frac{r_{CO}}{D_{eff}} \quad (3)$$

将一氧化碳动力学方程式 (1) 代入式 (3), 并设催化剂表面组成为: $y_{CO}^*, y_{CO_2}^*, y_{H_2}^*, y_{H_2O}^*$, 令

$$A = y_{CO_2}^* / y_{CO}^*, \quad B = y_{H_2}^* / y_{CO}^*, \quad C = y_{H_2O}^* / y_{CO}^*.$$

则有:

$$\frac{d^2 y_{CO}}{dR^2} + \frac{2}{R} \frac{dy_{CO}}{dR} = \frac{-z R_g T \cdot k_T \cdot P^{0.5} \cdot \rho_b (1 - y_{CO})}{P \cdot D_{eff} \cdot (y_{CO}^*)^{0.5} (A + y_{CO})^{0.5}} \left[1 - \frac{(A + y_{CO})(B + y_{CO})}{k_p (1 - y_{CO})(C - y_{CO})} \right] = -M \cdot \phi(y_{CO}) \quad (4)$$

$$M = \frac{z R_g T k_T P^{0.5} \rho_b}{P D_{eff} (y_{CO}^*)^{0.5}}$$

$$\phi(y_{CO}) = \frac{1 - y_{CO}}{(A + y_{CO})^{0.5}} \left[1 - \frac{(A + y_{CO})(B + y_{CO})}{K_p (1 - y_{CO})(C + y_{CO})} \right]$$

将 $R = R_p$ 代入式 (4)

$$\frac{d^2 y_{CO}}{dx^2} + \frac{2}{x} \frac{dy_{CO}}{dx} = -R_p^2 M \phi(y_{CO}) \quad (5)$$

此方程边界条件:

$$x=0 \quad \frac{dy_{co}}{dx} = 0$$

$$x=1 \quad y_{co} = y_{co}^*$$

根据效率因子(ζ)定义:

$$\zeta = \frac{\text{实际反应量}}{\text{不计内扩散时的反应量}} \quad (6)$$

稳定情况下, 催化剂内实际反应量应等于从催化剂外表面扩散入催化剂的量, 故式

(6) 可按式计算:

$$\zeta = \frac{\text{按反应组分CO在外表面浓度梯度计算的扩散速率}}{\text{不计内扩散时的反应速率}} = \frac{3D_{eff}(DC_{co})_{x=1}}{R_p^2 y_{co}|_{c_{co}=c_{co}^*}} \quad (7)$$

式(7)即为效率因子的数学表达式。解其的关键在于催化剂外表面浓度梯度的求取, 亦即方程(5)的解算。对一氧化碳变换这样非整数级的反应, 方程(5)没有解析解, 只能用数值法求解。

2 效率因子的正交配置解法

现常用的求解效率因子的数值法是“打靶法”。为比较, 简述如下: 通过令 $Dy_{co} = \frac{DY_{co}}{dx}$, 将式(5)的二阶变系数非线性常微分方程转换成一阶常微分方程组:

$$\begin{cases} Dy_{co} = \frac{dy_{co}}{dx} \\ \frac{d(Dy_{co})}{dx} + \frac{2}{x}(Dy_{co}) = -R_p^2 M \phi(y_{co}) \end{cases}$$

其边界条件:

$$x=0 \quad Dy_{co} = 0$$

$$x=1 \quad y_{co} = y_{co}^*$$

先假定 $x=1$ 处的 $(Dy_{co})_{x=1}$ 之值, 用龙格—库塔法解一阶常微分方程组, 运算至 $x=0$ 处, 若 $(Dy_{co})_{x=0} = 0$, 则假定正确, 否则重新假定 (用一维搜索法) $(Dy_{co})_{x=1}$ 之值, 再算, 直至满足边界条件为止。

正交配置法不需要反复试算, 其解算方程(5)的方法为⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾:

设 $\{y_i(x)\}$ 为一族已知函数, 由其构造方程(5)的近似解:

$$y(x) = y_1 + (1-x^2) \sum_{i=1}^N a_i P_{i-1}(x^2) \quad (8)$$

$P_i(x^2)$ 由如下正交化条件确定:

$$\int_0^1 W(x^2) x^2 P_i(x^2) P_j(x^2) dx = 0 \quad \begin{cases} i=0, 1, \dots, N \\ j=0, 1, \dots, i-1 \end{cases} \quad (9)$$

$W(x^2)$ 为加权函数,使正交多项式 $P_l(x^2)$ 在点 x 处强制为零,式(8)变形为:

$$y(x) = \sum_{i=1}^{N+1} x^{2i-2} d_i \quad (10)$$

取 $P_N(x^2)$ 的 N 个根 x_i 为配置点,由式(10)得:

$$\left. \begin{aligned} y(x_j) &= \sum_{i=1}^{N+1} x_j^{2i-2} d_i \\ \frac{dy(x_j)}{dx} &= \sum_{i=1}^{N+1} (2i-2)x_j^{2i-3} d_i \\ \frac{d^2 y(x_j)}{dx^2} &= \sum_{i=1}^{N+1} (2i-2)(2i-3)x_j^{2i-4} d_i \end{aligned} \right\} \quad (11)$$

由于式(8)为方程(5)的解,且 $P_l(x^2)$ 满足式(9),则在每一个配置点上对应的 y 值就应该是其精确解。式(11)可写成矩阵形式:

$$y = Qd \quad (11-a)$$

$$y' = Cd \quad (11-b)$$

$$y'' = Dd \quad (11-c)$$

这里:

$$Q_j = x_j^{2i-2}$$

$$C_j = (2i-2)x_j^{2i-3}$$

$$D_j = (2i-2)(2i-3)x_j^{2i-4}$$

由(11-a)解出 $d = Q^{-1} \cdot y$,代入(11-b)、(11-c)并令: $A = CQ^{-1}$, $B = DQ^{-1}$,则有

$$\left. \begin{aligned} y' &= Ay \\ y'' &= By \end{aligned} \right\} \quad (13)$$

将(13)代入方程(5)

$$\sum_{i=1}^{N+1} B_j y(x_i) + \frac{2}{x_j} \sum_{i=1}^{N+1} A_j y(x_i) = -R_j^2 \cdot M \cdot \Phi[y(x_j)] \quad (14)$$

考虑边界条件:

$$x_{N+1} = 1, y(x_{N+1}) = y_{co} \quad (15)$$

方程(14)、(15)组成 $n+1$ 个非线性方程组,求解此方程组即解出配置点上的函数值,亦即原方程(5)的精确解。

又根据效率因子定义,需求 $(DC_{co})_{x=1}$,其值为:

$$\begin{aligned} (DC_{co})_{x=1} &= \frac{P}{zRT} \cdot \sum_{i=1}^{N+1} A_{N+1,i} \cdot y(x_i) \text{ 则有:} \\ \zeta &= \frac{3D_{eff} \cdot \frac{P}{ZRT} \cdot \sum_{i=1}^{N+1} A_{N+1,i} y(x_i)}{R_p^2 \cdot r(y_{co})_{r_{co}-r'_{co}}} \end{aligned} \quad (16)$$

式(16)即为效率因子的正交配置解。

3 计算结果及讨论

3.1 表1为一级不可逆反应效率因子计算法与正交配置法比较。由表可见,正交配置法有较好的可靠性,仅在很大和很小时,误差有所增大,但仍可满足工程需要(小于5%)。

3.2 表2为B109催化剂效率因子的计算,分别采用正交配置法,打靶法及实验值^[12]。其动力学方程为:

$$-\frac{dN_{CO}}{dW} = k_r \cdot P^{0.5} \cdot y_{CO} \cdot y_{CO_2}^{-0.5} \left(1 - \frac{y_{CO_2} y_{H_2}}{K_p y_{CO} y_{H_2O}}\right)$$

$$k_r = 0.9776 \times 10^4 \exp(-23490/RT)$$

由计算结果分析,对非整数级反应的变换反应催化剂的效率因子,两种数值解法正交配置法与打靶法均能较好的吻合实验观测值,且正交配置法略优于传统的打靶法。

3.3 由计算所得的催化剂内部浓度梯度(表3)可见,在 $R/R_p=0.45$ 到 $R/R_p=0$ 之间,即接近催化剂核心处,浓度不再发生变化,浓度梯度极小,确实存在“死区”。

3.4 表4为大型氨厂中温变换催化剂效率因子,使用正交配置法和打靶法,其动力学方程为:

$$-\frac{dN_{CO}}{dW} = k_r P_{CO} P_{CO_2}^{-0.5} \left(1 - \frac{p_{CO_2} P_{H_2}}{k_p p_{CO} P_{H_2O}}\right)$$

$$k_r = 0.9840 \times 10^4 \exp(-25000/RT)$$

混合气体组成(摩尔分率): CO 0.0810, CO₂ 0.0488, H₂ 0.3535, H₂O 0.3735, N₂ 0.1432。结果表明,不同气体组成情况下(变换率不同)正交配置法求解效率因子均能与传统的数值解法(打靶法)相近,最大相对误差仅1.5%。当温度变化时,也没有什么影响。

3.5 比较表2和表4,可以得出,当催化剂不同时,正交配置法和打靶法计算的效率因子都能得到十分相近的结果。

3.6 打靶法对初值要求比较高,在计算中需要反复试算,调整花费机时较长(在GW-286机上每计算一点需要2个小时左右),而正交配置法则比较简单,一般初值取催化剂颗粒外表浓度即可求解出,不需反复试算,节省了大量机时(在GW-286机上每个点只需1-2分钟),而且同样可以满足精度上的要求。

4 结论

4.1 以一级反应来验证了正交配置法,结果表明该方法具有较高的计算精度。

4.2 正交配置法作为求解催化剂效率因子的一种方法是可行的,完全可以满足工程上的要求。

4.3 对于CO变换这种具有幂函数型动力学方程的催化反应,同“打靶”法比较,正交配

置法不仅可以满足精度要求,而且显示出了其快速简便的优点,因而适于工程实际应用。

表 1: 一级不可逆反应效率因子比较

$\eta \quad \Psi_e$	0.2	0.6	1.0	2.0	4.0	6.0	8.0
计算值 η_1	0.97679	0.83437	0.67163	0.41667	0.22916	0.15740	0.11979
正交配置法(N=6) η_2	0.97623	0.83363	0.67144	0.41663	0.22895	0.15597	0.11601
$\frac{\eta_1 - \eta_2}{\eta_1} \%$	0.46	0.089	0.028	0.0096	0.092	0.91	3.1

表 2 B109 中温变换催化剂效率因子比较

计 算 条 件	温 度 $^{\circ}\text{C}$		452
	压 力 Pa		9.8×10^4
	气 体 组 成(%)	CO	0.096
		CO ₂	0.0979
		H ₂	0.2517
		H ₂ O	0.3153
		N ₂	0.2412
效 率 因 子	文献实验值 ⁽¹⁾ η_1		0.1415
	打靶法 η_2		0.1467
	正交配置法 η_3		0.1464
	$(\eta_2 - \eta_1 / \eta_1) \%$		3.67
	$(\eta_3 - \eta_1 / \eta_1) \%$		3.46

表 3 B109 中温变换催化剂颗粒内浓度分布*

比半径 R / R_p	CO 浓度	CO 浓度梯度
0.0000	0.03728	0.000000
0.2305	0.030171	0.025158
0.4485	0.030353	-0.040574
0.6423	0.031914	-0.176974
0.8016	0.038882	-0.920579
0.9176	0.058230	-2.965204
0.9842	0.085883	-6.093280
1.0000	0.096000	-7.273343

* 计算条件同表 2。

表 4 大型氨厂用中温变换催化剂效率因子

温度℃	变换率	效率因子		
		打靶法 η_1	正交配置法 η_2	$\frac{\eta_2 - \eta_1}{\eta_1} 100\%$
380	0.0	0.48610	0.48919	0.64
	0.2	0.52801	0.53087	0.54
	0.4	0.56062	0.56299	0.42
	0.6	0.58680	0.58846	0.28
	0.8	0.60850	0.60611	-0.39
420	0.0	0.3129	0.31379	0.28
	0.2	0.3418	0.34311	0.38
	0.4	0.3649	0.36616	0.35
	0.6	0.3839	0.38482	0.24
	0.8	0.3998	0.40599	1.5

参 考 文 献

- (1) Thiele, E.W., Ind. Eng. Chem., 31, 916. 1939
- (2) Wheeler, A., Advanced in Catalysis Vol. III., 250-326. 1950
- (3) Bischoff, K. R., AIChE J., 11, 251. 1965
- (4) Reterson, E. E., Chem. Eng. Sci, 20., 587. 1965
- (5) Aris, R., The Mathematical Theory of Diffusion and Reaction in Permeable Catalysts Clarendon Press, Oxford, 1975
- (6) Kaja, K. R., et. al., Chem. Eng. Sci., 35, 1179. 1980
- (7) 朱炳辰等. 华东化工学院学报. 2, 53. 1980
- (8) 潘银珍等. 化学反应工程与工艺. Vol. 3, 2. 84. 1987
- (9) 朱炳辰等. 无机化工反应工程. 化学工业出版社. 1981
- (10) Finlayson, B. A., Nonlinear Analysis in Chemical Engineering. McGraw-Hill. New York, 1980
- (11) 张澍增等. 化学工程. 2, 48. 1987
- (12) 徐懋发等. 化肥与催化. 2. 24, 1982

Solution of Effectiveness Factor for Carbon Monoxide Shift Conversion Catalyst

——The Orthogonal Collocation Method

Wang Guanglong Liu Guojī

(Zhengzhou Institute of Technology)

Abstract: The orthogonal collocation method has been used to calculate the catalyst effectiveness factor of carbon monoxide shift conversion reaction. Comparing to the η shooting method, it has been shown that the orthogonal collocation method has the advantage of simplicity and rapid calculation speed, and is a feasible tool for the calculation of catalyst effectiveness factor.

Keywords: shift conversion reaction, catalyst, effectiveness factor, orthogonal collocation
(上接第 72 页)

参 考 文 献

- (1) 周彩荣, 钟贤. 安徽化工. (4), 1990: 26
- (2) 伊敏, 彭启秀等. 北京大学学报 (自然科学版). (4), 1987:30
- (3) 张天乐等. 应用化学. 5(2), 1988: 29
- (4) 关根达也, 长谷川佑子. 藤藤译. 溶剂萃取化学. 原子能出版社, 1981.

Structure-Reactivity Studies on Extraction Complex Citric Acid With Organic Amine

Zhou Cairong Zhong Xian
(Zhengzhou Institute of Technology)

Abstract: In this paper the structure-reactivity of extraction of citric acid from the aqueous solutions by organic amine has been proposed. The composition of the extracted complex has been determined by double logarithm method and continued variate method.

The thermodynamics phenomena of extraction equilibrium was also studied.

Keywords: Extraction, Citric acid, Organic amine, Thermodynamics.