

铜基甲醇催化剂曲折因子实验研究*

刘国际 雒廷亮

(郑州工学院化工系,450002)

摘 要: 本文采用稳态法测定了十一种有代表性的铜基甲醇合成催化剂的曲折因子, 统计结果表明, 所得曲折因子是可信的; 为气-固催化反应模拟分析提供了基础数据。

关键词: 催化剂; 甲醇合成; 曲折因子; 稳态法

中图分类号: TQ032

催化剂颗粒内部存在着大大小小相互交叉错综复杂的孔道, 因而气体组分在其中的扩散在一定程度上受到孔结构的影响。一般根据气体分子平均运动自由程与孔径之间的相对大小, 将其中的扩散分为努森扩散、过渡区和分子扩散。对于铜基甲醇合成催化剂来讲气体在其中的扩散属过渡区。

描述催化剂的孔结构模型较常用的有平行交联孔模型和双重孔模型。由于用双重孔模型计算出的气体有效扩散系数与实验值相差较大, 以及模型本身的不足使其应用受到限制。平行交联孔模型设想孔结构是由一群平行圆柱组成的, 圆柱孔的孔径分布是由实验测得的。由于气体在催化剂内任何两点扩散路径必然大于这两点之间的距离, 因而引进一个孔结构参数——曲折因子, 并假设它与孔径和扩散模式无关。这样气体在催化剂颗粒内的有效扩散系数 D_{eff} 与综合扩散系数 D_e 、孔隙率 θ 、曲折因子 δ 之间可表示为:

$$D_{eff} = \frac{\theta}{\delta} \cdot D_e \quad (1)$$

对工业颗粒催化剂来讲用平行交联孔模型可得到较满意的结果。为了得到多孔催化剂颗粒内部的浓度分布和扩散量, 就需要对颗粒内的气体有效扩散系数加以测定或估算, 这样才能预测受扩散限制下的反应速率。因此, 对于平行交联孔模型来讲就归结到曲折因子上, 它对于催化剂效率因子和宏观反应速率的模型求解, 是一个关键的参数。

曲折因子测定方法有稳态法和动态法两种。稳态法最早在四十年代初被提出, 后被发展为 Wicke—kallenbach 法。该法可直接测定沿轴向通过催化剂的扩散量。动态法是在六十年代逐渐发展起来的, 利用脉冲技术, 通过对响应进行矩量分析进而求得有效扩散系数。

* 收稿日期: 1994-04-28

稳态法实验系统较稳定, 数据可靠性高, 但其缺点是无法反映催化剂颗粒内部死孔对扩散的贡献。动态法优点是测定速度快, “死孔”对扩散的贡献也能反映出来; 但是动态法由于响应曲线拖尾严重, 进行微量分析时加权不同对结果影响很大, 因而动态法测定出的曲折因子值往往偏高。Baiker^[1]等比较了测试催化剂颗粒有效扩散系数和曲折因子的三种方法——稳态法、基于 Wicke—Kallebach 法的脉冲响应法和 S、P、S、R 脉冲色谱法。结果表明稳态法的可靠性最大; 用脉冲响应法得到了与稳态法类同的有效扩散系数; 而用 S、P、S、R 脉冲法在一定范围内给出了可比的有效扩散系数; 但统计分析表明此法所得值不可信度比稳态法高。

Satterfield^[2]用稳态法测定了十三种工业催化剂的曲折因子, 得到了较合理的数据; 文献[3]用稳态法测定了 WB_2 加压中变催化剂的曲折因子, 用平行交联孔模型计算气体的有效扩散系数, 并计算了催化剂的效率因子。计算结果与实验结果吻合良好, 说明稳态法测定曲折因子的可靠性。

1 计算模型及实验方法

1.1 模型

由于气体在催化剂中扩散处于过渡区, 对于恒压下在圆孔中双组分气体逆向扩散可表示为

$$N_A = \frac{-\frac{P}{R_g T} \left(\frac{dy_A}{dx} \right)}{1 - \frac{(N_B / N_A + 1)y_A}{D_{AB}} + \frac{1}{D_{kA}}} = -\frac{\frac{P}{R_g T} \cdot \frac{dy_A}{dx}}{D_{Ae}^{-1}} \quad (2)$$

$$\text{这里 } D_{Ae}^{-1} = \left[\frac{1 - (1 + N_B / N_A)y_A}{D_{AB}} + \frac{1}{D_{kA}} \right] \quad (3)$$

考虑到催化剂孔道的曲折复杂性, 则多孔催化剂中扩散通量为:

$$N_A = -\frac{P}{R_g T} \cdot \frac{dy_A}{dx} / D_{eff}^{-1} \quad (4)$$

代入(1)式关系, 得

$$N_A = -\frac{\theta}{\delta} \cdot \frac{P}{R_g \cdot T} \cdot \frac{1}{1 - \frac{(1 + N_B / N_A)y_A}{D_{AB}} + \frac{1}{D_{kA}}} \cdot \frac{dy_A}{dx} \quad (5)$$

对于直径为 d , 长度为 L , 平均孔半径为 \bar{r} 的圆柱形催化剂颗粒, 在稳态下将 (5) 式从 $x=0$ 至 $x=L$, $y_A = y_{A0}$ 至 $y_A = y_{AL}$ 之间积分, 整理可得:

$$\delta = \frac{P \cdot \theta \cdot D_{AB}}{N_A \cdot R_g \cdot T \cdot (1 + \frac{N_B}{N_A}) \cdot L} \cdot \ln \left[\frac{1 - (1 + \frac{N_B}{N_A}) \cdot y_{AL} + \frac{D_{AB}}{D_{kA}}}{1 - (1 + \frac{N_B}{N_A}) \cdot y_{A0} + \frac{D_{AB}}{D_{kA}}} \right] \quad (6)$$

若考虑孔分布的影响, 假定孔的方向与孔的大小无关, 即各向同性, 则

$$N_A = -\frac{\theta}{\delta} \cdot \frac{P}{R_g T} \cdot dy_A / dx \int_{r_{\min}}^{r_{\max}} D_{Ae} \cdot f(r) \cdot dr \quad (7)$$

同样将 D_{Ae} 代入, 积分整理得:

$$\delta = \frac{\theta \cdot P \cdot D_{AB}}{N_A \cdot R_g \cdot T \left(1 + \frac{N_B}{N_A}\right) \cdot L} \cdot \int_{r_{\min}}^{r_{\max}} \ln \left[\frac{1 - \left(1 + \frac{N_B}{N_A}\right) y_{AL} + \frac{D_{AB}}{D_{kA}}}{1 - \left(1 + \frac{N_B}{N_A}\right) y_{A0} + \frac{D_{AB}}{D_{kA}}} \right] \cdot f(r) \cdot dr \quad (8)$$

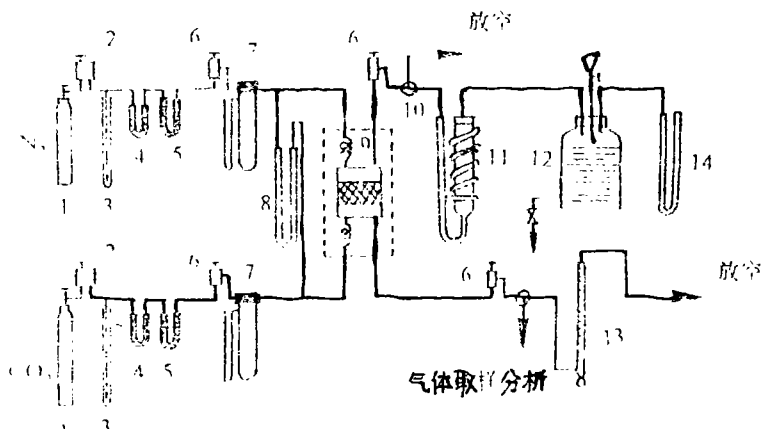


图1 曲节因子测试实验流程

1. 钢瓶 2. 稳流阀 3. 稳压管 4. 活性炭 5. 硅胶 6. 针形阀门 7. 锐孔流量计
8. U型差压计 9. 扩散池 10. 三通阀 11. 螺旋式吸收器 12. 集气瓶 13. 皂沫流量计
14. U型差压计

1.2 实验方法

稳态法测定曲节因子的实验装置如图1所示。催化剂装在扩散池的隔板上(本文中装6颗 $\phi 5 \times 5\text{mm}$ 催化剂颗粒), 颗粒两端面暴露在两股气流中。圆柱状颗粒侧面和隔板用硅橡胶管紧紧卡牢密封, 以防串气。这样扩散池被隔成两个气室, 气体只能从催化剂颗粒中扩散通过; 实验中维持两侧气室压力相同, 即 $dp=0$, 使得在催化剂内不存在由压力引起的强制扩散。当系统达到稳定状态后, 分别测定流经扩散池后两股气体的流量; 同时分析两股气体的组成, 由物料衡算即可直接得到通过圆柱状催化剂颗粒轴向扩散量, 并由(6)和(8)式计算出曲节因子。

实验中气体组成采用化学法分析, 为了便于化学分析, 选用 $\text{N}_2\text{-CO}_2$ 气体对, 每一种催化剂均在两种温度条件下测定若干组数据, 计算结果采用统计分析以验证可靠性。

通过改变制备条件, 制备了十一种有代表性的铜基甲醇合成催化剂, 其结构参数见表1。分别用稳态法对这十一种催化剂进行了曲节因子测试。

表1 催化剂孔结构参数

参 数	型号				
	$V_g(\text{ml/g})$	$\rho_p(\text{g/ml})$	$\bar{r}(\text{nm})$	$S_g(\text{m}^2/\text{g})$	θ
P-01	0.1716	2.7136	8.8	38.93	0.4657
P-03	0.1441	2.9718	7.3	39.6	0.4282
P-05	0.1232	3.2161	6.3	38.95	0.3962
P-06	0.1949	3.0789	5.95	65.38	0.6001
CP-06	0.1811	2.6920	7.15	50.36	0.4846
CP-08	0.2536	2.1312	6.60	76.87	0.5405
CP-153	0.1072	3.1424	6.00	34.33	0.3229
C304	0.2520	2.2656	9.76	51.83	0.5709
C305	0.2280	2.3628	8.35	54.65	0.5387
C306	0.1703	2.5973	6.80	56.04	0.4423
C307	0.1638	2.8613	5.40	60.85	0.4687

2 实验结果及分析

由 Graham 气体扩散定律, 对不发生化学反应的双组分扩散系统, 可知扩散通量与分子量有如下关系:

$$\left| \frac{N_A}{N_B} \right| = \sqrt{\frac{M_B}{M_A}}$$

对 $\text{CO}_2 - \text{N}_2$ 气体扩散对, 则

$$\left| \frac{N_{\text{N}_2}}{N_{\text{CO}_2}} \right| = \sqrt{\frac{44.01}{28.01}} = 1.253$$

本文实验数据见表 2(以 P-01 催化剂为例), 曲折因子列于表 3。从实验数据所得 N_2 , CO_2 扩散通量比值与它们分子量倒数比值开方的相对偏差在 $-5\% \sim 4\%$ 范围内。

表2 P-01号催化剂曲折因子测定数据

No.	T C	P MPa	YCO2.0	YCO2.L	$\text{NCO}_2 \times 10^6$ mol/cm ²	$\text{NN}_2 \times 10^6$ mol/cm ²	$\frac{\text{NN}_2}{\text{N}_{\text{CO}_2}}$	δ_r	$\delta\bar{r}$
1	49.60	.1086	.93760	.02935	.6232	-.8144	-1.3069	2.8256	1.1087
2	49.60	.1086	.93830	.02908	.6170	-.7808	-1.2653	2.8884	1.1236
3	49.60	.1085	.93880	.02987	.6333	-.7663	-1.2100	2.8547	1.0967
4	49.60	.1085	.93770	.02927	.6270	-.7972	-1.2714	2.8343	1.1033
5	49.60	.1085	.93780	.02953	.6090	-.7877	-1.2935	2.9009	1.1349
6	49.60	.1085	.93860	.02909	.6168	-.7602	-1.2325	2.9147	1.1254
7	49.60	.1084	.93750	.02851	.6071	-.7733	-1.2739	2.9265	1.1391
8	49.60	.1083	.93730	.02910	.6195	-.7738	-1.2491	2.8840	1.1165
9	49.60	.1083	.93720	.02916	.6285	-.7822	-1.2446	2.8455	1.1004
10	30.25	.1087	.93860	.02805	.5987	-.7703	-1.2865	2.9066	1.1829
11	30.80	.1086	.93930	.02887	.6101	-.7540	-1.2359	2.8920	1.1627
12	31.50	.1083	.93870	.02868	.6042	-.7554	-1.2501	2.9073	1.1692
13	32.18	.1083	.93810	.02892	.6163	-.7703	-1.2497	2.8493	1.1437
14	32.68	.1082	.93810	.02961	.6298	-.7748	-1.2301	2.8021	1.1186

表3 曲节因子测定结果汇总

催化剂	P-01	P-03	P-05	P-06	CP-06	CP-08	CP-153	i_{304}	C_{305}	C_{306}	C_{307}
δ_r	2.8737	3.1559	3.5622	4.0941	3.1009	2.9007	3.5940	2.1195	1.9375	1.5609	1.7233
$\delta_{\bar{r}}$	1.1304	1.3446	2.0370	2.8199	2.5838	1.8273	2.9103	1.8404	1.2725	1.2086	1.3533

以 P-01 催化剂实验数据为例做统计分析, 实验次数 $n=14$, 曲节因子的平均值为

$$\bar{\delta}_r = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \delta_{r_i} = 2.8737 \text{ (按孔分布计)}$$

$$\bar{\delta}_{\bar{r}} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \delta_{\bar{r}_i} = 1.1304 \text{ (按平均孔半径计)}$$

标准偏差

$$S_{\delta_r} = \frac{\sum_{i=1}^n (\delta_{r_i} - \bar{\delta}_{r_i})^2}{n(n-1)} = 0.01017$$

$$S_{\delta_{\bar{r}}} = \frac{\sum_{i=1}^n (\delta_{\bar{r}_i} - \bar{\delta}_{\bar{r}_i})^2}{n(n-1)} = 0.00712$$

$(\delta_{r_i} - \bar{\delta}_{r_i}) / S_{\delta_r}$ 及 $(\delta_{\bar{r}_i} - \bar{\delta}_{\bar{r}_i}) / S_{\delta_{\bar{r}}}$ 服从 t 分布, 取置信水平为 95%, 自由度为 $n-1$ 时查 t 分布表知 $\gamma_t = 2.1604$, 因此 P-01 催化剂曲节因子的真值应为:

$$\text{按孔分布计 } \delta_r = \bar{\delta}_r \pm \gamma_t \cdot S_{\delta_r} = 2.8727 \pm 0.0220$$

$$\text{按平均孔半径计 } \delta_{\bar{r}} = \bar{\delta}_{\bar{r}} \pm \gamma_t \cdot S_{\delta_{\bar{r}}} = 1.1304 \pm 0.0152$$

3 结 论

测定了十一种铜基甲醇合成催化剂的曲节因子, 统计检验结果表明, 所得结果是可信的。表明稳态法测定圆柱状催化剂曲节因子效果较好。所得数据可用于气-固催化反应催化剂的效率因子分析及催化剂的工程设计上。

符号说明

D_{AB} ——双分子扩散系数 cm^2/s

D_{eff} ——有效扩散系数 cm^2/s

D_e ——综合扩散系数 cm^2/s

D_{kA} ——努森扩散系数 cm^2/s

$f(r)$ ——孔分布函数

L ——催化剂长度 cm

n ——实验次数

N ——扩散通量 $\text{mol}/\text{cm}^2 \cdot \text{s}$

P ——压力 MPa

\bar{r} ——平均孔半径 nm 或 cm

r ——孔半径 nm 或 cm

S_g ——比表面 m^2/g

T ——温度 K

V_g ——孔容 ml/g

x ——无因次距离

y ——摩尔分率

δ ——曲节因子

θ ——孔隙率

ρ_p ——颗粒密度

参 考 文 献

- 1 Baiker, A.;New, M. and Richarz W. Determination of Intraparticle Diffusion Coefficoents in Catalyst Pellets—A Comparative Study of Measuring Methods. Chem. Eng. Sci. 37, No.4, 643(1992).
- 2 Satterfield, C.N. and Cadle, P.T. Gaseous Diffusion and Flow in Commercial Catalysts at Pressure Levels Above Atmospheric. I.&.E.C.Fundam. 7, 203(1968).
- 3 黄俐滨,朱炳辰等.多孔催化剂效率因子的多组分扩散模型(Ⅲ)加压下WB-2中温度换催化剂的效率因子.化工学报, No2, 144(1988).

Experiment Study On the Tortuosity Factor of Cu-based Methanol Synthesis Catalyst

Liu Guoji Luo Tingliang
(Zhengzhou Institute of Technology)

Abstract: The tortuosity factors of Cu based methanol synthesis catalysts were measured by steady-state method. The statistics analysis shown that the results are creditable and it can provide the base data for modeling of gas-solid catalysis reactions.

Keywords: Catalyst, Methanol synthesis, Tortuosity factor, Steady-state