

文章编号: 1006-3080(2020)03-0326-08

DOI: 10.14135/j.cnki.1006-3080.20190227001

Cu/ZnO/Al₂O₃ 改性催化剂上 CO₂ 加氢制甲醇的本征动力学

车轶菲, 李 涛, 张海涛

(华东理工大学大型工业反应器工程教育部工程研究中心, 上海 200237)

摘要:在等温积分反应器中探讨了操作条件对 CO₂ 加氢制甲醇反应的影响。采用 80~100 目 (150~180 μm) Cu/ZnO/Al₂O₃ 改性催化剂, 在温度 240.0~280.0 °C、压力 4.00~8.00 MPa、原料气 H₂ 和 CO₂ 的物质的量之比为 3.0~3.4 条件下探讨了 CO₂ 加氢制甲醇的本征动力学, 并以甲酸盐加氢为反应速率控制步骤推导出了以各组分逸度表示的双速率本征动力学模型, 同时用最大继承法对动力学模型参数进行估值。模型检验和残差分析结果表明, 两种动力学模型均适用, 相比于文献中以 CO₂ 直接解离吸附生成 CO 的模型, 双速率本征动力学模型相对误差更小。

关键词:二氧化碳; 加氢; 甲醇合成; 动力学模拟; 参数估值

中图分类号: TQ013.2

文献标志码: A

甲醇是重要的化工基础原料, 主要用于制备或生产烯烃、芳烃、二甲醚、醋酸、甲醛、甲基叔丁基醚等^[1]。利用 CO₂ 加氢合成甲醇, 可以同时实现环保和碳资源利用的双重效益。

反应动力学研究对于工艺开发、反应器设计与过程优化至关重要, 然而鲜有针对纯 CO₂ 加氢制甲醇的反应动力学的研究, 已有的研究主要分为幂函数型和 L-H 型模型。其中, 幂函数型动力学模型形式简洁, 但一般只限于特定反应条件下使用, 不具备外推性, 如: Ledakowicz 等^[2] 分析证实幂函数型动力学模型可对多种 Cu 基催化剂上 CO₂ 加氢制甲醇反应进行表述, 但模型计算值相对误差较大 (±25%)。Kobl 等^[3] 基于 Cu/ZnO/Al₂O₃ 和 Cu/ZnO/ZrO₂ 催化剂上 CO₂ 加氢制甲醇反应数据, 回归获得的幂函数型动力学模型拟合效果良好, 但仅在原料转化率小于 15% 的条件下适用。而 L-H 型动力学模型是基于反应机理推导所得, 可用于外推, 但一般形式较为复杂, 且目前对纯 CO₂ 加氢制甲醇的反应机理尚未达成共识。陈光文等^[4] 在膜反应器中于 C301 催化剂上推导了以表面反应为速率控制步骤的 CO₂ 与 H₂ 合成甲醇反应本征动力学模型, 为开展膜反应器 CO₂ 合成甲醇的理论分析提供了可靠的动力学数

据。Rasmussen 等^[5] 以 H₂COO• 加氢为速率控制步骤建立了 L-H 型反应动力学模型, 并根据 Cu(100) 单晶上 CO₂ 和 H₂ 混合气合成甲醇的数据进行了参数拟合, 所得模型预测值与实验值吻合良好且可半定量地预测工业条件下工业催化剂上甲醇合成速率。此外, 也有针对将合成气制甲醇动力学模型应用于纯 CO₂ 加氢制甲醇可行性的研究, 如: Portha 等^[6] 验证了 Graff 等^[7] 提出的合成气制甲醇动力学模型用于 Cu/ZnO/Al₂O₃ 和 Cu/ZnO/ZrO₂ 催化剂上纯 CO₂ 加氢制甲醇动力学模拟的可行性, 较高压力下模型计算结果和实验结果仍显示出良好的一致性。Meyer 等^[8] 考察了两种不同甲醇合成动力学模型^[7,9] 在纯 CO₂ 加氢制甲醇体系的适用性, 虽然结果表明高氢碳比 ($n(\text{H}_2)/n(\text{CO}_2)$, 全文同) 下两模型反应器进口区计算值差异明显, 但在热力学平衡的反应器出口区两模型均有效。

本文旨在考察反应条件(温度、压力、原料气组成)对某研究院待工业化应用的 Cu/ZnO/Al₂O₃ 型改性催化剂上纯 CO₂ 加氢制甲醇反应的影响, 推导并验证以甲酸盐加氢为速率控制步骤的简洁 L-H 型本征动力学模型的可行性, 并与 CO₂ 解离吸附机理模型作比较, 为催化剂的工业化应用和反应器的工程

收稿日期: 2019-02-27

作者简介: 车轶菲(1993—), 女, 黑龙江鸡西人, 硕士生, 研究方向为碳—化工。E-mail: 18818278573@163.com

通信联系人: 李 涛, E-mail: tli@ecust.edu.cn

引用本文: 车轶菲, 李 涛, 张海涛. Cu/ZnO/Al₂O₃ 改性催化剂上 CO₂ 加氢制甲醇的本征动力学 [J]. 华东理工大学学报(自然科学版), 2020, 46(3): 326-333.

Citation: CHE Yifei, LI Tao, ZHANG Haitao. Intrinsic Kinetics of Hydrogenation of CO₂ towards Methanol on a Cu/ZnO/Al₂O₃ Modified Catalyst[J]. Journal of East China University of Science and Technology, 2020, 46(3): 326-333.

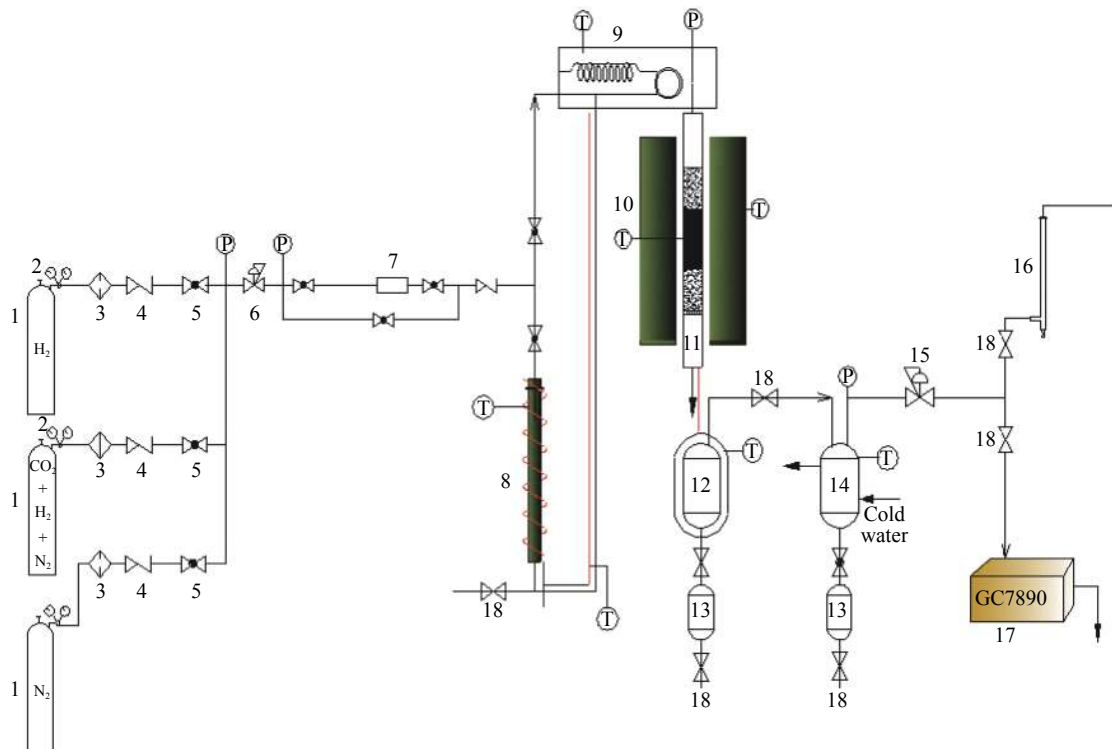
设计提供实验和理论依据。

1 实验设计与流程

1.1 实验流程

反应在等温积分反应器(内径 10 mm, 长度 500 mm)中进行, 实验流程如图 1 所示。由于具有较大的高径比, 整个反应器内可视为平推流。催化剂与等体积、等粒度的石英砂均匀混合后装填于反应器中部, 床层温度采用镍铬-康铜热电偶测量(测量精度为±

0.1 °C), 压力由精密压力表测定(测量精度为±0.01 MPa)。反应前, 催化剂在常压下用 5%(摩尔分数)的 H₂(其余为 N₂) 混合气程序升温至 240.0 °C 还原处理 12 h。原料气为 CO₂ 和 H₂ 混合气, 经减压阀控制压力后利用质量流量计控制流量, 再经净化器脱除微量的 O₂ 及其他杂质后进入反应器, 在催化剂作用下生成甲醇。反应后气体经热阱和冷阱冷凝得到甲醇和水, 不凝性气体通过背压阀后进入气相色谱分析气体组成, 反应尾气通入皂膜流量计测量后放空。



1—Gas cylinder; 2—Pressure gauge; 3—Filter; 4—One-way valve; 5—Ball valve; 6—Reducing valve; 7—Mass flow meter; 8—Deaerator; 9—Preheating box; 10—Heating furnace; 11—Reactor; 12—Heat trap; 13—Holding tank; 14—Cold trap; 15—Back-pressure valve; 16—Soap film flowmeter; 17—Gas chromatography; 18—Needle valve

图 1 等温积分反应器内 CO₂ 加氢制甲醇反应实验流程

Fig. 1 Experimental flow sheet of CO₂ hydrogenation towards methanol in the isothermal integral reactor

1.2 实验条件

在开始本征动力学实验之前, 需要消除内扩散和外扩散影响。

内扩散影响可依靠调整催化剂粒径大小进行消除。在反应温度 270.0 °C、反应压力 4.00 MPa、空速 9 500 h⁻¹、原料气氢碳比 3.3 的反应条件下, 分别考察了粒径为 40~60 目 (250~380 μm)、60~80 目 (180~250 μm)、80~100 目 (150~180 μm) 和 100~120 目 (120~150 μm) 催化剂上 CO₂ 加氢生成甲醇活性情况, 结果表明其 CO₂ 转化率 (X_{CO_2}) 依次为 19.19%、20.37%、20.48% 和 20.50%, 因此, 减小催化剂粒径,

CO₂ 转化率 (X_{CO_2}) 逐渐提高, 且当催化剂粒径大于 80 目 (180 μm) 时, CO₂ 转化率变化较小, 因此可视为基本消除催化剂内扩散作用。综上, 本文选定使用 80~100 目 (150~180 μm) 催化剂。

外扩散的影响需要通过改变反应空速来进行消除。根据文献 [10] 可知, 反应空速为 9 000 h⁻¹ 时可消除外扩散作用。

综上, 本实验条件为: 80~100 目 (150~180 μm) 的 Cu/ZnO/Al₂O₃ 型改性催化剂, 原料气各组分摩尔分数分别为: H₂ 69%~71%、CO₂ 20%~23%、其余为 N₂。实验压力 4.00~8.00 MPa, 反应温度 240.0~

280.0 °C, 空速 9 000 h⁻¹。

1.3 实验数据

利用正交试验法设计 25 组实验, 实验变量分别为温度、压力以及原料气中 $n(\text{H}_2)/n(\text{CO}_2)$ 值。实验所得结果见表 1, 表中 N_{in} 为进量流量, y 指进出口物质的摩尔分数(in 表示进口, out 表示出口)。

2 操作条件对反应的影响

2.1 温度对反应的影响

在压力 4.00 MPa、空速 9 000 h⁻¹、原料气 $n(\text{H}_2)/$

$n(\text{CO}_2)=3.4$ 的反应条件下, 分别考察了温度 210.0~290.0 °C 范围下催化剂性能变化情况, 结果如图 2 所示。随着反应温度的升高, CO_2 的转化率增大, 甲醇的选择性 ($S_{\text{CH}_3\text{OH}}$) 持续下降, $T=240.0$ °C 时甲醇收率 ($Y_{\text{CH}_3\text{OH}}$) 最高 (8.84%)。从热力学角度来看, CO_2 加氢合成甲醇为放热反应, 升高温度对反应不利; 但从动力学角度, CO_2 生成热高, C—O 键能大, 具有很大惰性, 若温度太低, CO_2 的活性不足, 不利于加氢合成甲醇反应的进行。因此可以推断, 在 210.0~240.0 °C 的温度范围内, CO_2 加氢合成甲醇反应为动力学控制, 随着温度升高甲醇的收率增大; 而在 240.0~290.0 °C

表 1 CO_2 加氢制甲醇本征动力学试验结果

Table 1 Experimental data of the intrinsic kinetics of CO_2 hydrogenation towards methanol

No.	p/MPa	$T/^\circ\text{C}$	$N_{\text{in}}/(\text{L}\cdot\text{min}^{-1})$	$y_{\text{in}}/\%$		$y_{\text{out}}/\%$				
				H_2	CO_2	H_2	CO_2	CO	CH_3OH	H_2O
1	8.10	253.0	0.075	69.14	22.63	59.66	17.94	2.24	6.72	4.48
2	7.03	262.7	0.075	69.14	22.63	60.01	17.86	2.53	6.61	4.08
3	5.99	272.3	0.075	69.14	22.63	61.13	17.89	3.06	6.12	3.06
4	4.95	281.6	0.075	69.14	22.63	62.47	17.86	3.79	5.57	1.78
5	4.05	241.9	0.075	69.14	22.63	63.14	18.92	2.53	4.68	2.15
6	8.02	280.5	0.075	69.59	22.19	59.90	16.95	2.89	7.12	4.23
7	7.00	240.5	0.075	69.59	22.19	61.84	18.07	2.20	5.65	3.45
8	6.01	250.5	0.075	69.59	22.19	61.37	17.76	2.43	6.03	3.60
9	5.03	260.3	0.075	69.59	22.19	62.63	17.97	2.78	5.38	2.61
10	4.01	270.3	0.075	69.59	22.19	63.17	17.75	3.39	5.28	1.88
11	8.02	261.0	0.075	69.84	21.75	61.01	17.12	2.35	6.39	4.04
12	7.03	270.6	0.075	69.84	21.75	61.11	16.89	2.76	6.48	3.72
13	6.00	280.1	0.075	69.84	21.75	62.13	16.86	3.36	6.07	2.71
14	4.01	250.8	0.075	69.84	21.75	63.58	17.81	2.69	4.91	2.22
15	4.98	240.8	0.075	69.84	21.75	63.33	18.00	2.26	4.91	2.65
16	8.01	271.2	0.075	69.95	21.27	60.60	16.23	2.63	6.82	4.20
17	7.02	280.9	0.075	69.95	21.27	61.58	16.27	3.11	6.40	3.28
18	6.01	240.9	0.075	69.95	21.27	62.21	17.09	2.17	5.65	3.48
19	4.99	250.9	0.075	69.95	21.27	62.34	16.98	2.43	5.66	3.24
20	4.01	260.7	0.075	69.95	21.27	63.82	17.12	3.03	4.97	1.93
21	8.06	242.5	0.075	71.03	20.66	63.15	16.41	2.09	5.76	3.66
22	7.06	252.2	0.075	71.03	20.66	63.10	16.24	2.34	5.88	3.54
23	6.02	261.6	0.075	71.03	20.66	63.34	16.13	2.65	5.84	3.19
24	5.00	272.4	0.075	71.03	20.66	64.15	16.12	3.16	5.51	2.36
25	3.97	282.0	0.075	71.03	20.66	59.66	16.11	3.88	6.72	4.48

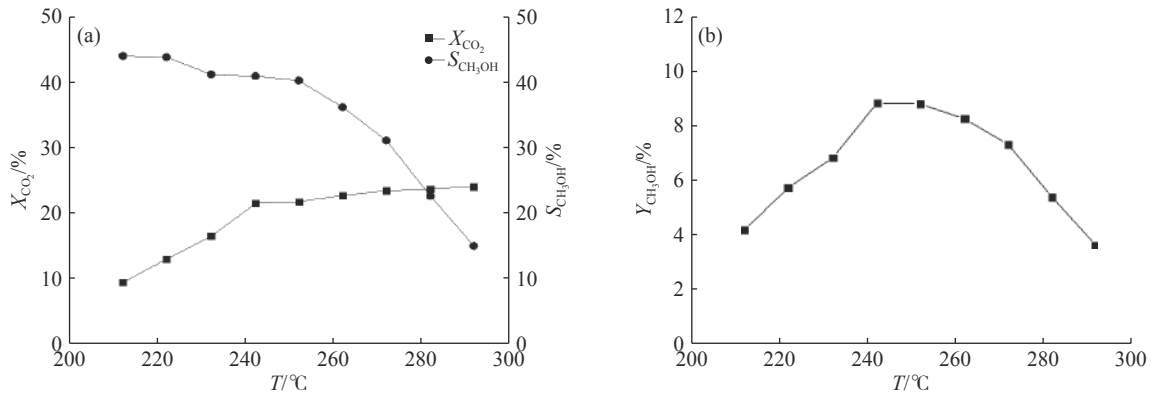


图2 温度对反应结果的影响

Fig. 2 Effect of temperature on reaction results

时, 反应由动力学控制变为热力学控制, 温度升高时甲醇收率反而下降。

2.2 压力对反应的影响

在温度 240.0 °C、空速 9 000 h⁻¹、原料气 $n(H_2)/n(CO_2)=3.4$ 的反应条件下, 分别考察了压力 4.00~8.00 MPa 时催化剂催化 CO₂ 加氢合成甲醇的活性、甲醇选择性及收率变化情况, 结果见图 3。由图 3 可知, 随着反应压力的升高, CO₂ 转化率和甲醇选择性及收率均有所增加, 且当压力增加到 5.00 MPa 后, 增

加趋势变缓。这是因为 CO₂ 加氢制甲醇反应前后分子数减少, 而副反应逆水汽变换(RWGS)反应前后分子数无变化, 因此升高压力对主反应向正反应方向移动有利。在工业生产过程中, 高压意味着高昂的设备费用, 因而应合理选择反应压力以减少反应设备费用, 并保持较高的甲醇收率。

2.3 H₂/CO₂ 物质的量之比对反应的影响

在温度 270.0 °C、压力 4.00 MPa、空速 9 000 h⁻¹ 条件下, $n(H_2)/n(CO_2)$ 对反应的影响结果如图 4 所示。

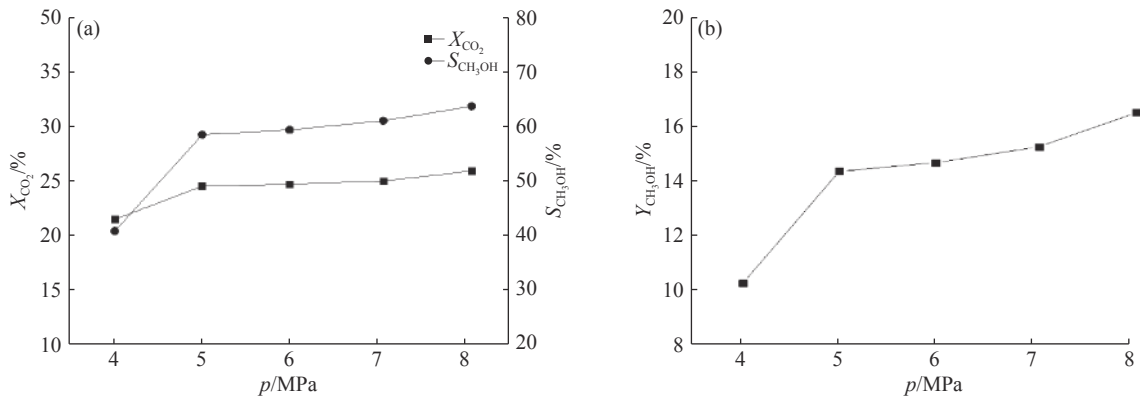


图3 反应压力对反应结果的影响

Fig. 3 Effect of pressure on reaction results

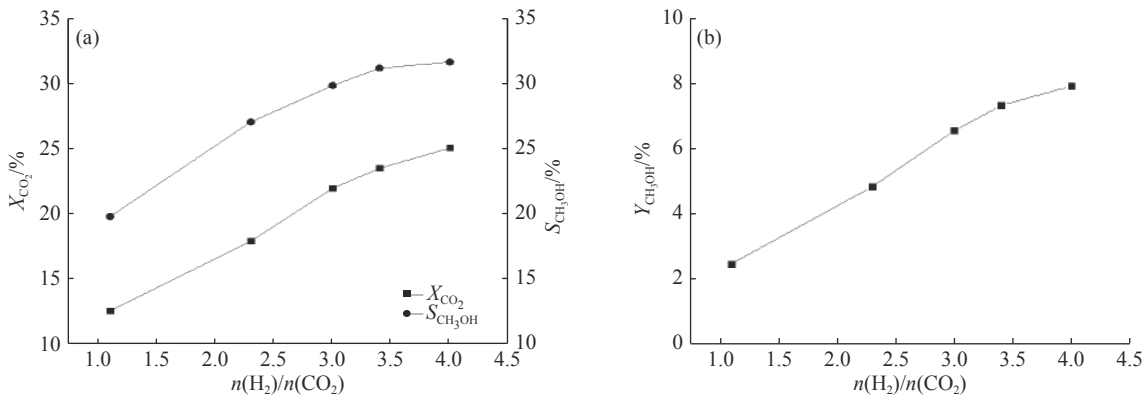


图4 H₂/CO₂ 物质的量之比对反应结果的影响

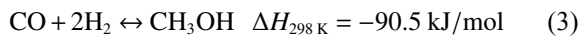
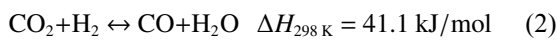
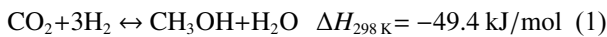
Fig. 4 Effect of H₂/CO₂ molar ratio on reaction results

随着氢碳比的升高, CO₂ 转化率和甲醇选择性及收率均显著增加, 这是因为增加一种反应物的浓度, 有利于提高除本身外的另一种反应物的转化率。但过高的氢碳比会增加弛放气量, 加大合成系统中的消耗。CO₂ 合成甲醇的理论氢碳比为 3, 鉴于反应的复杂性, 实际生产中的氢碳比通常比其化学计量比高。

3 反应模型

3.1 动力学模型的建立和选取

含有 CO₂、H₂、N₂ 的原料气在催化剂上合成甲醇的主要反应为:



选取 CO₂ 加氢合成甲醇反应和 RWGS 反应为独立反应。一般认为甲醇合成反应的速率控制步骤为甲酸盐加氢^[11-13], RWGS 反应的速率控制步骤为甲酸盐加氢或 CO₂ 直接解离^[14]。依据文献^[15]中的机理(其中 H₂ 为解离吸附), 以甲酸盐加氢为甲醇和 CO 生成的速率控制步骤, 同时忽略 H₂CO₂H·、H₂CO₂·、H₃CO·、CH₃OH·、HO·、H·、CO· 等吸附项^[9, 16], 推导出动力学模型 1, 如式(4)和(5)所示:

$$r_1 = \frac{k_1 f_{\text{CO}_2} f_{\text{H}_2} (1 - \frac{f_{\text{M}} f_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{f1} f_{\text{CO}_2} f_{\text{H}_2}^3})}{(1 + K_{\text{CO}_2} f_{\text{CO}_2} + K_{\text{H}_2\text{O}} f_{\text{H}_2\text{O}})^2} \quad (4)$$

$$r_2 = \frac{k_2 f_{\text{CO}_2} f_{\text{H}_2} (1 - \frac{f_{\text{CO}} f_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{f2} f_{\text{CO}_2} f_{\text{H}_2}})}{(1 + K_{\text{CO}_2} f_{\text{CO}_2} + K_{\text{H}_2\text{O}} f_{\text{H}_2\text{O}})^2} \quad (5)$$

Kubota 等^[16]以甲酸盐加氢为 CO₂ 加氢合成甲醇反应速率控制步骤、CO₂ 直接解离吸附为 RWGS 反应速率控制步骤, 推导出了动力学模型 2, 其中 r₁ 的计算方法同式(4), r₂ 如式(6)所示:

$$r_2 = \frac{k_2 f_{\text{CO}_2} (1 - \frac{f_{\text{CO}} f_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{f2} f_{\text{CO}_2} f_{\text{H}_2}})}{1 + K_{\text{CO}_2} f_{\text{CO}_2} + K_{\text{H}_2\text{O}} f_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (6)$$

其中 r 为反应速率, k 为反应速率常数, K 为吸附常数, f 为逸度, a 和 b 是系数, 下标 M 表示甲醇。模型中反应速率常数 k 和吸附常数 K 表示如下:

$$k_j = k_{0j} \exp(-\frac{E_j}{RT}), j = 1, 2$$

$$K_i = \exp\left[a_i - b_i \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T}\right)\right], i \text{ 为 } \text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}$$

其中 k_{0j} 表示频率因子, E 表示反应活化能, R 表示热

力学常数, K_{f1} 和 K_{f2} 分别是 CO₂ 加氢合成甲醇反应和 RWGS 反应以逸度表示的平衡常数, 计算方法如式(8)和(9)所示, 各组分的逸度用 SHBWR (Starling-Han 改进的 Benedict-Webb-Rubin) 状态方程计算^[17], \bar{T} 是实验平均温度。

$$K_{f1} = \exp\left(\frac{1.6654 + \frac{4553.34}{T} - 2.72613 \ln T - 1.422914 \times 10^{-2} T + 0.172060 \times 10^{-4} T^2 - 1.106294 \times 10^{-8} T^3 + 0.319698 \times 10^{-11} T^4}{(0.101325)^{-2}}\right) \quad (7)$$

$$K_{f2} = \exp\left(\frac{-11.4998 - \frac{4649.92}{T} + 3.2066 \ln T - 0.0107251 T + 0.697955 \times 10^{-5} T^2 - 0.336848 \times 10^{-8} T^3 + 0.811184 \times 10^{-12} T^4}{(0.101325)^{-2}}\right) \quad (8)$$

3.2 参数估值

选取 CO 和 CO₂ 为关键组分, 并以关键组分出口摩尔分数计算值和实际值的残差平方和为目标函数:

$$s = \sum_{i=1}^N [(y_{\text{CO}, \text{out}, i} - y_{\text{CO}, \text{out}, i, c})^2 + (y_{\text{CO}_2, \text{out}, i} - y_{\text{CO}_2, \text{out}, i, c})^2] \quad (9)$$

其中 $y_{\text{out}, i}$ 表示第 i 组实验的实际值, $y_{\text{out}, i, c}$ 表示第 i 组实验的计算值。

采用最大继承法(全局+局部搜索), 将 25 组实验数据分别代入模型 1 和模型 2 进行参数估值, 得到模型中的参数分别为:

模型 1:

$$k_1 = 3.3103 \times 10^3 \exp\left(-\frac{4.9211 \times 10^4}{RT}\right)$$

$$k_2 = 1.8406 \exp\left(-\frac{1.2211 \times 10^5}{RT}\right)$$

$$K_{\text{CO}_2} = \exp\left[-0.3137 + 7.7899 \times 10^3 \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T}\right)\right]$$

$$K_{\text{H}_2\text{O}} = \exp\left[0.2422 + 6.7555 \times 10^3 \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T}\right)\right]$$

模型 2:

$$k_1 = 3.8864 \times 10^3 \exp\left(-\frac{4.1617 \times 10^4}{RT}\right)$$

$$k_2 = 3.9650 \exp\left(-\frac{1.2378 \times 10^5}{RT}\right)$$

$$K_{\text{CO}_2} = \exp\left[-0.2461 + 6.7521 \times 10^3 \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T}\right)\right]$$

$$K_{\text{H}_2\text{O}} = \exp\left[3.4508 + 6.1361 \times 10^3 \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T}\right)\right]$$

模型 1 和模型 2 中 \bar{T} 值均为 534.438 K。

3.3 模型检验

对两种动力学模型进行统计检验, 结果分别如表 2、3 所示。

表2 动力学模型1统计检验

Table 2 Statistical tests of kinetic model 1

Equation	<i>N</i>	<i>M_p</i>	ρ^2	<i>F</i>	<i>F</i> _{0.05(8,16)}
<i>y</i> _{CO}	25	8	0.999 0	2 142.5	2.59
<i>y</i> _{CO₂}	25	8	0.999 9	38 474.3	2.59

表3 动力学模型2统计检验

Table 3 Statistical tests of kinetic model 2

Equation	<i>N</i>	<i>M_p</i>	ρ^2	<i>F</i>	<i>F</i> _{0.05(8,16)}
<i>y</i> _{CO}	25	8	0.998 6	1 556.6	2.59
<i>y</i> _{CO₂}	25	8	0.999 9	32 533.2	2.59

表2和表3中决定性指标 ρ^2 越接近 1, 所得模型适用性越好, 其表达式如式(11)所示; *F* 为回归均方和与模型残差均方和之比, *N* 是实验次数, *M_p* 是参数个数, *F*_{0.05(8, 16)} 是置信度为 95% 时相应的 *F* 检验值, 其表达式如式(12)所示。

$$\rho^2 = 1 - \frac{\sum_i^N (y_i - y_{i,c})^2}{\sum_i^N y_i^2} \quad (10)$$

$$F = \frac{\left[\sum_i^N y_i^2 - \sum_i^N (y_i - y_{i,c})^2 \right] / M_p}{\sum_i^N (y_i - y_{i,c})^2 / (N - M_p)} \quad (11)$$

对于非线性回归, 一般要求 $F > 10F_{0.05}(M_p, N - M_p - 1)$, 模型才是适宜的。

此外, 还需要考虑到模型参数自身的物理化学意义以检验其值的合理性。常用的检验准则包括: (1) 所有频率因子 *k_{0j}* 和反应活化能 *E_i* 必须为正值; (2) 吸附常数 *b_i* (与吸附热相关) 必须为负值(吸附放热); (3) $0 < -\Delta S_{ads}^0 < S_{gas}^0$, 其中 ΔS_{ads}^0 和 S_{gas}^0 分别表示反

表4 动力学模型1的参数物理化学意义检验

Table 4 Physicochemical significance test results of the parameters in kinetic model 1

$\Delta H / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$		$\Delta S_{ads}^0 / (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$		$S_{gas}^0 / (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	
CO ₂	H ₂ O	CO ₂	H ₂ O	CO ₂	H ₂ O
-64.77	-56.17	-123.79	-103.08	213.65	188.72

表5 动力学模型2的参数物理化学意义检验

Table 5 Physicochemical significance test results of the parameters in kinetic model 2

$\Delta H / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$		$\Delta S_{ads}^0 / (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$		$S_{gas}^0 / (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	
CO ₂	H ₂ O	CO ₂	H ₂ O	CO ₂	H ₂ O
-56.14	-51.02	-107.09	-66.77	213.65	188.72

应物种的吸附熵和气相标准熵, 这一准则的意义是当气相分子吸附到催化剂表面后将损失一定的运动自由度, 因此是一个熵减的过程。另根据文献[3, 17-19], CO₂ 制备甲醇反应的活化能 *E₁* 范围为 30~70 kJ/mol, RWGS 反应的活化能 *E₂* 范围为 95~155 kJ/mol。两模型相应的物理参数值如表4和表5所示。其中 ΔH 是反应物的吸附焓, ΔS_{ads}^0 和 S_{gas}^0 分别表示反应物的吸附熵和气相标准熵, 表中数据为第3条检验准则的数据, 表中 $0 < \Delta S_{ads}^0 < S_{gas}^0$, 符合参数物理意义检验。模型1拟合参数中, *E₁* = 49.2 kJ/mol, *E₂* = 122.1 kJ/mol; 模型2拟合参数中, *E₁* = 41.6 kJ/mol, *E₂* = 123.8 kJ/mol, 这些值均在该理论值范围内, 且其他吸附项参数也均符合参数物理意义检验准则。

3.4 残差分析

模型1和模型2的CO与CO₂反应器出口浓度值(横坐标值)与模型计算值(纵坐标值)之间的差异分别如图5和图6所示。模型1的CO、CO₂相对误差绝对值的平均值分别为2.80%、0.62%, 模型2中的

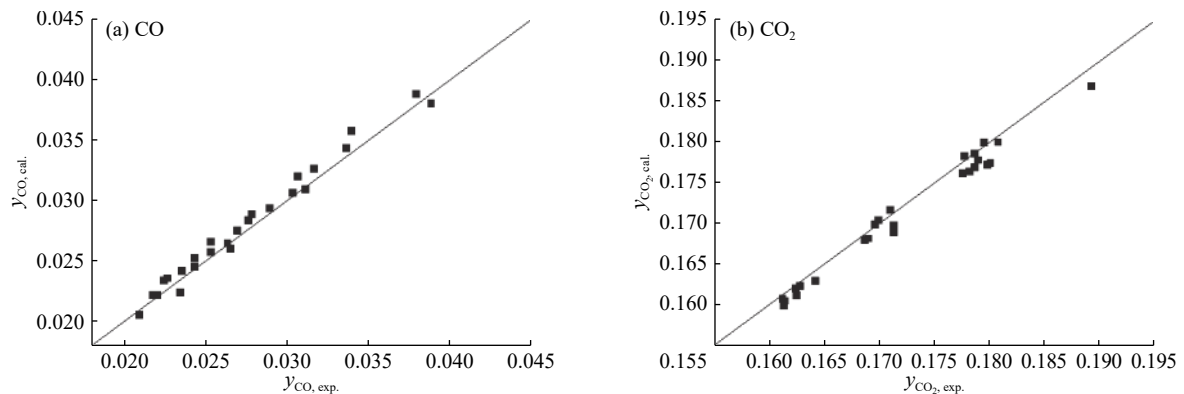


图5 反应器出口CO、CO₂摩尔分数实测值与模型1计算值

Fig. 5 Measured values of CO and CO₂ at the reactor outlet and calculated values of model 1

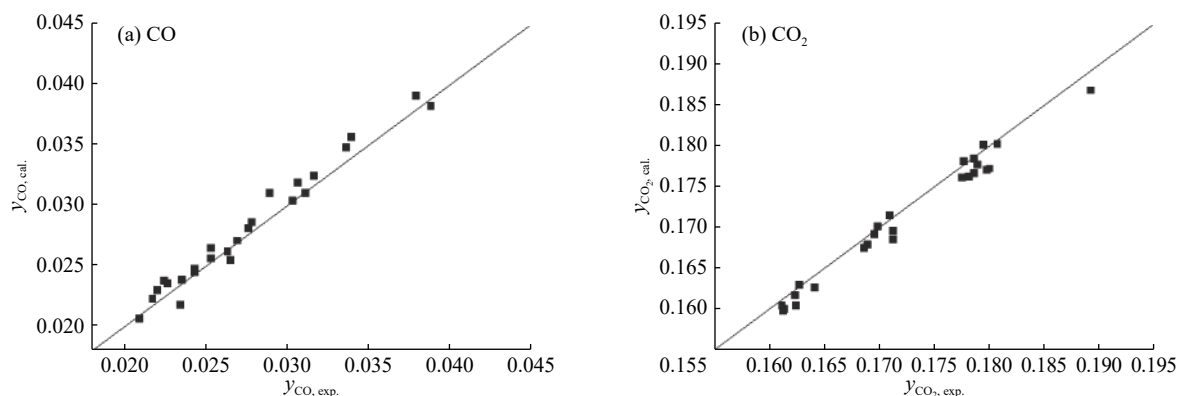


图6 反应器出口CO、CO₂摩尔分数实测值与模型2计算值

Fig. 6 Measured values of CO and CO₂ at the reactor outlet and calculated values of model 2

相应值分别为3.15%、0.68%。由此可见,模型1中反应器出口CO、CO₂摩尔分数的计算值与实验值的误差比模型2中的相应值更小,拟合效果更好。

4 结论

(1)采用Cu/ZnO/Al₂O₃型改性催化剂,对CO₂加氢制甲醇反应进行了研究。结果表明,CO₂转化率随反应温度的升高而增加,甲醇选择性随反应温度的升高而降低,甲醇收率在240.0℃附近达到最大值;反应压力的提高有利于甲醇合成反应的进行;随 $n(\text{H}_2)/n(\text{CO}_2)$ 的增加,CO₂转化率和甲醇选择性均有所上升。

(2)以LHHW(Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson)动力学为理论依据,推导出形式较为简洁的纯CO₂加氢制甲醇的本征动力学双速率模型。在原料气各组分(摩尔分数)分别为H₂(69%~71%)、CO₂(20%~23%)、N₂(剩余),实验压力4.00~8.00 MPa,反应温度240.0~280.0℃,空速9 000 h⁻¹的条件下,于等温积分反应器中考察了以甲酸盐加氢为速率控制步骤的模型1及以甲酸盐加氢为主反应速率控制步骤和CO₂直接解离吸附生成CO为RWGS反应速率控制步骤的模型2的可行性。通过参数估值获得了动力学模型参数,统计检验、物理化学意义分析和残差分析结果表明,两种动力学模型均是适宜的,模型1误差值更小,拟合效果更佳。

参考文献:

[1] 程金燮,凌华招,王科,等. CO₂催化加氢制甲醇进展[J]. *工业催化*, 2016, 24(6): 19-24.
[2] LEDAKOWICZ S, NOWICKI L, PETERA J, *et al.* Kinetic characterisation of catalysts for methanol synthesis[J].

Chemical and Process Engineering, 2013, 34(4): 497-506.

- [3] KOBL K, THOMAS S, ZIMMERMANN Y, *et al.* Power-law kinetics of methanol synthesis from carbon dioxide and hydrogen on copper-zinc oxide catalysts with alumina or zirconia supports[J]. *Catalysis Today*, 2016, 270: 31-42.
[4] 陈光文,袁权. 硅橡胶/陶瓷复合膜反应器中CO₂合成甲醇(I)反应动力学[J]. *化工学报*, 2002, 53(1): 17-22.
[5] RASMUSSEN P B, HOLMBLAD P M, ASKGAARD T, *et al.* Methanol synthesis on Cu(100) from a binary gas mixture of CO₂ and H₂[J]. *Catalysis Letters*, 1994, 26: 373-381.
[6] PORTHA J F, PARKHOMENKO K, KOBL K, *et al.* Kinetics of methanol synthesis from carbon dioxide hydrogenation over copper-zinc oxide catalysts[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2017, 56(45): 13133-13145.
[7] GRAAF G, STAMHUIS E, BEENACKERS A. Kinetics of low-pressure methanol synthesis[J]. *Chemical Engineering Science*, 1988, 43(12): 3185-3195.
[8] MEYER J J, TAN P, APFELBACHER A, *et al.* Modeling of a methanol synthesis reactor for storage of renewable energy and conversion of CO₂: Comparison of two kinetic models[J]. *Chemical Engineering & Technology*, 2016, 39(2): 233-245.
[9] BUSSCHE V K M, FROMENT G F. A steady-state kinetic model for methanol synthesis and the water gas shift reaction on a commercial Cu/ZnO/Al₂O₃ catalyst[J]. *Journal of Catalysis*, 1996, 161(1): 1-10.
[10] 韩晖,王弘轼,杨先忠,等. 甲醇合成催化剂XNC-98的本征动力学[J]. *华东理工大学学报(自然科学版)*, 2003, 29(5): 433-436.
[11] KATTEL S, RAMÍREZ P J, CHEN J G, *et al.* Active sites for CO₂ hydrogenation to methanol on Cu/ZnO catalysts[J]. *Science*, 2017, 355(6331): 1296-1299.
[12] WU P, YANG B. Significance of surface formate coverage on the reaction kinetics of methanol synthesis from CO₂ hydrogenation over Cu[J]. *Acs Catalysis*, 2017, 7(10): 7187-7195.

- [13] ZHANG R G, WANG B J, LIU H Y, *et al.* Effect of surface hydroxyls on CO₂ hydrogenation over Cu/ γ -Al₂O₃ catalyst: A theoretical study[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2011, 115(40): 19811-19818.
- [14] 储政, 侯梦溪, 王琼, 等. 新型催化剂上甲醇合成反应本征动力学[J]. *化学反应工程与工艺*, 2009, 25(3): 233-238.
- [15] LARMIER K, LIAO W C, TADA S, *et al.* CO₂-to-methanol hydrogenation on zirconia-supported copper nanoparticles: Reaction intermediates and the role of the metal-support interface[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2017, 56(9): 2318-2323.
- [16] KUBOTA T, HAYAKAWA I, MABUSE H, *et al.* Kinetic study of methanol synthesis from carbon dioxide and hydrogen[J]. *Applied Organometallic Chemistry*, 2010, 15(2): 121-126.
- [17] 谢克昌, 房鼎业. 甲醇工艺学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2010.
- [18] KARELOVIC A, RUIZ P. The role of copper particle size in low pressure methanol synthesis via CO₂ hydrogenation over Cu/ZnO catalysts[J]. *Catalysis Science & Technology*, 2015, 5(2): 869-881.
- [19] 张香玲, 马清祥, 赵天生, 等. CO₂催化加氢制备甲醇的研究进展[J]. *石油化工*, 2017, 46(5): 637-642.

Intrinsic Kinetics of Hydrogenation of CO₂ towards Methanol on a Cu/ZnO/Al₂O₃ Modified Catalyst

CHE Yifei, LI Tao, ZHANG Haitao

(Engineering Research Center of the Large Scale Reactor Engineering and Technology, Ministry of Education, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

Abstract: Since the industrial revolution, the use of fossil fuels has led to a sharp increase in CO₂ emissions, which has caused a series of environmental problems. Therefore, the conversion and utilization of CO₂ have become one of the most important green chemistry research topics. Among them, the preparation of methanol from CO₂ is considered as a promising resource utilization way. The effects of operating conditions on the hydrogenation of CO₂ towards methanol were investigated in an isothermal integral reactor. The experimental results show that under the experimental conditions, higher conversion of CO₂ and yield of methanol can be obtained at a reaction temperature of 240.0 °C, higher reaction pressure and ratio of hydrogen to CO₂. Meanwhile, the intrinsic kinetics of hydrogenation of CO₂ towards methanol was studied on a Cu/ZnO/Al₂O₃ modified catalyst with 80—100 meshes (150—180 μm) under the condition of 240.0—280.0 °C, 4.00—8.00 MPa and 3.0—3.4 of feed gas $n(\text{H}_2)/n(\text{CO}_2)$. Orthogonal method was used to design experiments and measure the kinetic data. A double-rate intrinsic kinetic model expressed by the fugacity of each component was deduced by taking the hydrogenation of formate as the rate control step, and its kinetic parameters were estimated by the maximum inheritance method. The statistical test, physicochemical meaning analysis and residual analysis results of the models show that both the kinetic models are applicable, and the relative error of the proposed double-rate kinetic model is smaller than that of the model of CO generation by direct dissociation and adsorption of CO₂ in the literature.

Key words: carbon dioxide; hydrogenation; methanol synthesis; kinetic modeling; parameter estimation