

· 研究论文 ·

C307-M型合成甲醇催化剂的性能与宏观动力学

于 杨

(中石化南京化工研究院有限公司, 江苏 南京 210048)

摘要: 大型装置用合成甲醇催化剂及反应器的开发对现代煤化工发展具有重要意义。对 C307-M 型合成甲醇催化剂的性能与国内外同类产品进行了对比,研究了催化剂的“构效关系”,并在 4~8 MPa, 200~280 °C, 气时空速 8000~20000 h⁻¹, 原料气体积分数分别为 $y_{\text{CO}}=0.04\sim 0.25$ 、 $y_{\text{CO}_2}=0.03\sim 0.12$ 、 $y_{\text{H}_2}=0.66\sim 0.75$ 、 $y_{\text{N}_2}=0.05\sim 0.13$ 反应条件下,在无梯度反应器上研究了 C307-M 型催化剂的宏观动力学。结果表明: C307-M 型催化剂具有较高的合成甲醇活性和选择性,这主要归因于其拥有较低的还原温度、大量的表面活性位和较高的 Cu2p 电子结合能,从而有利于 CO 的吸附与活化。基于 CO、CO₂ 竞争加氢合成甲醇的 Langmuir-hinshelwood 型动力学模型,结合实验结果,采用遗传算法联合 Levenberg-marquardt 方法估计了动力学模型参数。数理统计检验表明,所建立宏观动力学模型是可信的。

关键词: C307-M型催化剂; 合成甲醇; 高活性; 宏观动力学; 高空速

中图分类号: O643

文献标志码: A

DOI: 10.15952/j.cnki.cjsc.1005-1511.20250084

Performance and Macro Kinetics of C307-M Methanol Synthesis Catalyst

YU Yang

(Sinopec Nanjing Chemical Industry Research Institute Co., Ltd., Nanjing 210048, China)

Abstract: The development of methanol synthesis catalyst and corresponding reactor for large methanol production plants is of great significance to the progress of modern coal chemical industry. The C307-M methanol synthesis catalyst is compared with domestic and foreign industrial catalysts based on catalytic performance and structure-activity relationship. The apparent kinetic is studied in a gradientless reactor with the temperature range from 200 to 280 °C, the pressure from 4 to 8 MPa and gas hourly space velocity from 8000 to 20000 h⁻¹. The composition of feed gas varied in the range from 0.04 to 0.25 of CO, from 0.03 to 0.12 of CO₂, from 0.66 to 0.75 of H₂ and from 0.05 to 0.13 of N₂. The C307-M catalyst showed a higher activity and selectivity than other three industrial catalysts in the synthesis of methanol from syngas, C307-M catalyst has lower reduction temperature, more active sites and higher Cu2p electron binding energy, which are beneficial to adsorption and activation of CO molecules. The parameters of the apparent kinetic model are estimated by genetic algorithm combined with Levenberg-marquardt method, which is based on the Langmuir-hinshelwood kinetic model of methanol synthesis by competitive hydrogenation of CO and CO₂. The mathematical statistics test showed that the apparent kinetic model is reliable.

Keywords: C307-M catalyst; synthesis of methanol; high activity; macro kinetic; high space velocity

收稿日期: 2025-04-29; 修订日期: 2025-05-22。

基金项目: 中国石化资助项目(223139)。

第一作者: 于杨(1979-),男,汉族,吉林扶余人,博士,主要从事合成气催化转化和 CO₂ 化工利用方向研究, E-mail: yuyang_catal@163.com。

甲醇作为重要的碳基原料和氢能载体被广泛应用于化工和能源领域^[1-2]。在全球能源转型和绿色低碳革命的驱动下,甲醇市场呈现繁荣景象,加快了甲醇装置大型化的步伐。我国甲醇产能已突破 1 亿吨^[3],给国内外甲醇催化剂供应商带来了新的发展机遇和技术竞争。甲醇催化剂是甲醇技术创新的关键因素之一,国内外诸多研发机构都在致力于催化剂配方与制备方法的研究,如在传统 Cu/ZnO/Al₂O₃ 甲醇催化剂中引入助剂来提高催化剂性能(助剂包括 Ga、Mn、Zr、Cr 和 Mg 等^[3-6])。助剂通过提高还原态 Zn/还原态 Cu 协同作用^[3-4]、形成 ZrO₂/Cu₂O 的界面^[5]和增大活性 Cu 比表面积^[6],进而提升甲醇催化剂的活性、选择性和热稳定性。

在催化剂制备方面,陈海波等^[7]采用分步沉淀法,研究了铜-氧化锌交界面的调控对提高催化剂性能和热稳定性的影响,为催化剂性能提升提供了新的思路。叶晓东等^[8]研究了在催化剂前驱体洗涤过程中去离子水 pH 值对催化剂性能的影响。结果表明,工业催化剂生产过程的每一个环节都影响催化剂的性能。此外,李忠于^[9],武燕娟等^[10]分别对工业甲醇催化剂的“构效关系”和失活原因进行了研究,指出了不同工业甲醇催化剂的结构特点与催化剂性能指标之间的关系,揭示了不同甲醇装置生产工况对催化剂寿命的影响。这些结果对工业甲醇催化剂的升级换代和甲醇装置的稳定运行提供了较好的借鉴。近几十年来,我国工业甲醇催化剂开发一直在不断进步^[11-14]。国内甲醇催化剂主要研发机构围绕催化剂助剂和沉淀剂开展了深入研究^[15-16]。国内先后开发出 C301^[17]、C302^[18]、NC306^[19]、XNC-98^[20]和 NC309^[21]等一系列适用于中低压甲醇生产的催化剂,这些催化剂已建立了适宜的动力学模型,并成功应用于工业优化设计中。国产 C307-M 催化剂是一款新型甲醇催化剂,已在大型甲醇装置中得到成功应用。

本文采用 H₂-TPR 和 XPS 表征技术,对比分析了 C307-M 型催化剂在合成甲醇反应中的性能优势。同时基于催化剂在内循环无梯度反应器中的实验数据,使用先进的动力学模型与优化算法对动力学方程中的参数进行估计,构建出符合工业要求的动力学方程,为国产大型甲醇装置反应器的设计与工艺优化提供可靠的技术支持。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

101-0A 型电热恒温鼓风干燥箱(上海捷呈实验仪器有限公司); Agilent GC 7890A 型气相色谱仪(安捷伦科技有限公司, HP-INNOWax 型毛细管柱: 60 m×0.32 mm×0.05 μm; FID 检测器: 检测器温度 220 °C; 进样器温度 250 °C; 程序升温: 80 °C 维持 10 min, 以 5 °C·min⁻¹ 升至 210 °C; 外标法定量); PX200 型多功能化学吸附仪(南京皓而普分析设备有限公司); EscaLab 250Xi 型 X-射线光子能谱仪(赛默飞世尔科技公司)。

原粒度 C307-M 型催化剂(圆柱形, 截面直径 5 mm, 高 5 mm), 中石化南京化工研究院有限公司; 原粒度 MS1 和 MS2 分别为国外两家合成甲醇催化剂供应商产品(外形和尺寸与 C307-M 型催化剂相同); 原粒度 MS3 为国内合成甲醇催化剂供应商产品(外形和尺寸与 C307-M 型催化剂相同); 瓷球(球形, 直径 6 mm), 南翔化工有限公司; 5%(体积分数, 下同) H₂/N₂, 上海浦江特种气体有限公司; 2% N₂O/He, 上海浦江特种气体有限公司。

1.2 催化剂性能测试

合成甲醇反应在不锈钢固定床反应器(长 800 mm, 内径 35 mm) 中进行。量取 50 mL 原粒度催化剂(约 60 g) 置于反应器恒温段, 催化剂两端分别填充 20 mL 的瓷球。首先对催化剂进行还原, 还原气为 5% H₂/N₂, 以 5 °C·min⁻¹ 升温速率从室温升至 230 °C 并维持 6 h。合成甲醇反应温度为 230 °C, 压力为 5 MPa, 原料气体积组成为 V_{CO}/V_{CO₂}/V_{H₂}/V_{N₂}=20/5/60/15, 气时空速(GHSV) 为 1×10⁴ h⁻¹。反应 2 h 后, 放空液体收集器中的液体开始计时, 收集器循环冷却, 3 h 后收集液体(粗甲醇) 进行称重和色谱分析, 分析结果定义为初活性。然后, 将系统压力降至微正压, 原料 GHSV 调至 2000 h⁻¹, 温度升至 400 °C 维持 5 h, 对催化剂进行耐热处理后, 恢复系统压力, 温度为初活性测试条件。按照初活性测试方法, 此时的分析结果定义为耐热后活性^[8]。

1.3 催化剂动力学测试

为了更好地符合当前工业甲醇的生产现状, 根据内循环无梯度反应器的性能检验结果, 本次试

验采用原粒度催化剂,装填量 0.8 mL(约 7 粒)。为了消除内外扩散,设定气时空速为 $8000\sim 20000\text{ h}^{-1}$,无梯度浓度反应器转速设定为 $1500\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 。实验中采用 5 组不同氢碳比的原料气,在不同的温度($200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $220\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $240\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $260\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $280\text{ }^{\circ}\text{C}$)和压力(4 MPa 、 5 MPa 、 6 MPa 、 7 MPa 、 8 MPa)条件下采集数据。

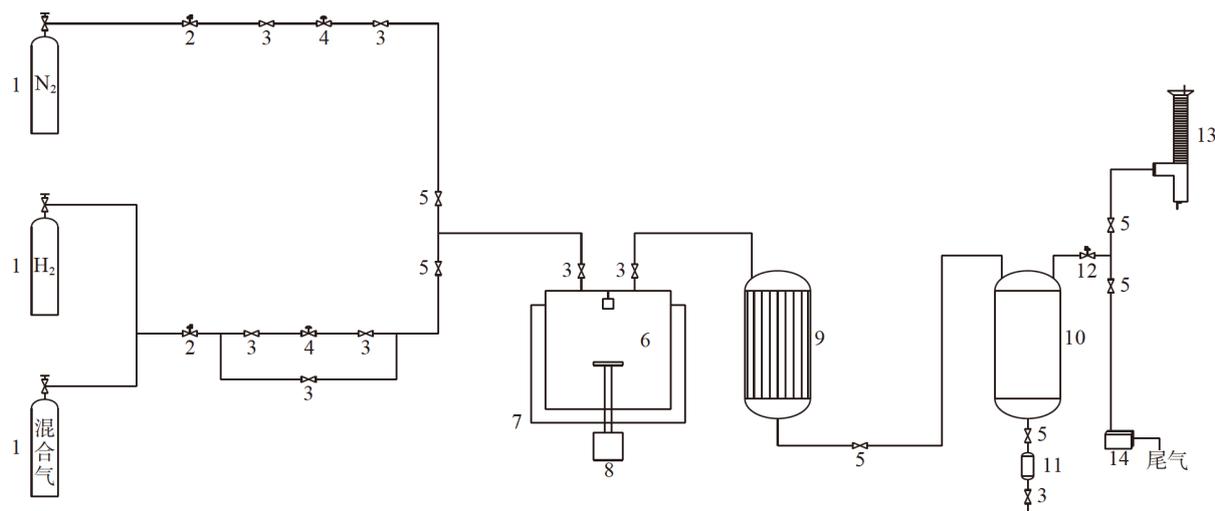
实验装置流程如图 1 所示。在反应开始前先用高纯氮气对反应装置进行吹扫,排尽空气及其他杂质,然后通过质量流量计控制一定比例的氢氮混合气对催化剂进行升温还原。在催化剂还原后,事先配制好的原料气经减压阀、截止阀、过滤器和单向阀,通过后脱除尘粒进入压力表测出其压力值,再通过质量流量计控制一定流量进入无梯度浓度反应器中反应。反应后的高温高压气体经过背压阀和冷凝罐后,进行气液分离,剩余气体分作两路控制,一路进入气相色谱仪进行实时在

线分析;另一路进入皂膜流量计测其尾气流量,最终两路气体均放空。

2 结果与讨论

2.1 合成甲醇催化剂性能对比

表 1 为 C307-M 型催化剂与国内外同类产品的性能对比。从表 1 可以看出,与 3 种其它合成甲醇催化剂比较, C307-M 型催化剂具有较高的初活性和耐热后活性。采用 C307-M 型催化剂所合成粗甲醇中甲醇的含量最高,表明 C307-M 型催化剂对合成甲醇具有良好的抑制副反应作用。乙醇和甲酸甲酯是合成甲醇反应中 2 个主要副产物^[22], C307-M 型催化剂所合成的粗甲醇中乙醇的含量与 MS3 催化剂相当,低于 MS1 和 MS2 催化剂; C307-M 型催化剂甲酸甲酯的生成量均低于 3 种同类合成甲醇催化剂。因此可以得出, C307-M 型催化剂具有良好的催化活性、热稳定性和甲醇



1、气瓶; 2、减压阀; 3、针阀; 4、流量计; 5、球阀; 6、无梯度反应器; 7、加热炉; 8、磁力搅拌釜; 9、冷凝罐; 10、气体收集器; 11、液体收集器; 12、背压阀; 13、皂膜流量计; 14、安捷伦气相色谱

图 1 宏观动力学实验装置流程

Figure 1 Apparent kinetics experimental device flow

表 1 不同催化剂在合成甲醇反应中的性能

Table 1 Catalytic performance of different catalysts in methanol synthesis reaction

催化剂	甲醇的时空收率/($\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$)		粗醇中有机相组成/%*		
	初活性	耐热后活性	甲醇含量	乙醇含量	甲酸甲酯
C307-M	1.39	1.22	97.7800	0.1225	0.4271
MS1	1.35	1.09	97.4300	0.1301	0.4573
MS2	1.30	1.08	97.0600	0.1250	0.4314
MS3	1.31	1.05	96.2500	0.1221	0.4366

*物质的量分数。

选择性。

图 2 为 4 种催化剂 H₂-TPR 表征结果。从图 2 可以看出, 4 种催化剂 H₂-TPR 曲线顶点对应的温度从低到高依次为 C307-M 型催化剂 > MS2 > MS1 > MS3, 表明 C307-M 型催化剂具有较好的低温还原性能。由于金属铜具有较低的许蒂希温度和塔曼温度, 工业上使用的铜系催化剂容易发生热烧结失活^[23]。较低的还原温度能够抑制工业用铜系催化剂的热烧结, 有利于延长催化剂的使用寿命。

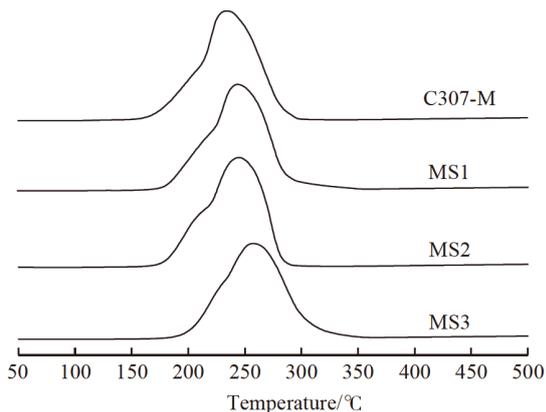


图 2 4 种催化剂的 H₂-TPR 表征

Figure 2 H₂-TPR characterization of four catalysts

图 3 为 4 种催化剂经过 230 °C 还原后的 XPS 谱图。从图 3 可以看出, 4 种催化剂 XPS 谱图中只有 Cu2p 结合能峰, 分别在 932 eV 和 952 eV 附近, 没有发现 942 eV 附近的 Cu²⁺ 卫星峰, 表明催化剂中的 Cu²⁺ 已被还原^[24]。此外, C307-M 型催化剂在 Cu2p_{3/2} 处的电子结合能最高。由于 CO 存在氧原子向碳原子的反馈键^[25], 所以 CO 分子中“C”呈“δ-”, 较高的电子结合能有利于 CO 分子“C”端

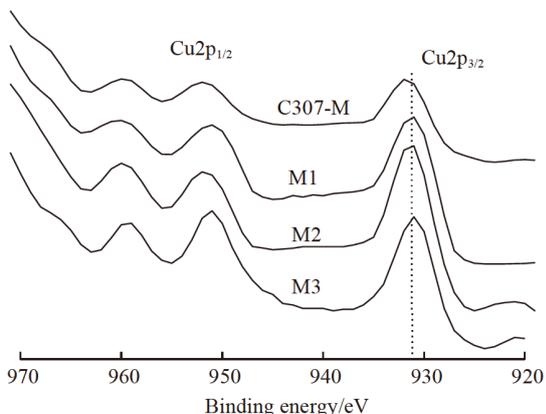


图 3 4 种还原态催化剂表面 XPS 谱图

Figure 3 XPS spectra of four reduced catalysts

在催化剂活性位上的吸附, 这解释了 C307-M 型催化剂在合成甲醇反应中的高活性。

甲醇合成属于气固催化反应, 反应主要发生在催化剂的表面。为了获得催化剂表面 Cu 物种的信息, 将图 2 经过彻底还原后的 4 种催化剂用 N₂O 进行表面氧化, 然后再进行 H₂-TPR 分析。首先在 60 °C 条件下, 用气时空速 1500 h⁻¹、2% N₂O/He 气体处理还原后的催化剂, 使催化剂表面金属 Cu 被氧化为 Cu₂O^[26]。然后在 N₂ 下吹扫, 再用 5% H₂/N₂ 进行表面 H₂-TPR 表征, 结果如图 4 所示。从图 4 可以看出, 4 种催化剂表面都存在 2 种铜物种 (α 和 β)。其中, 处于较低温度的 α 峰应归属于相对“独立”的铜物种的还原, 而较难还原的 β 峰则归属于与助剂 ZnO 具有较强相互作用的铜物种的还原^[27]。KATTEL 等^[28]认为 Cu-ZnO 界面为 Cu/ZnO/Al₂O₃ 催化剂上合成甲醇的活性位。而 C307-M 型催化剂表面具有更加丰富的且与助剂有强相互作用的铜物种, 这也解释了 C307-M 型催化剂具有较高催化活性的原因。

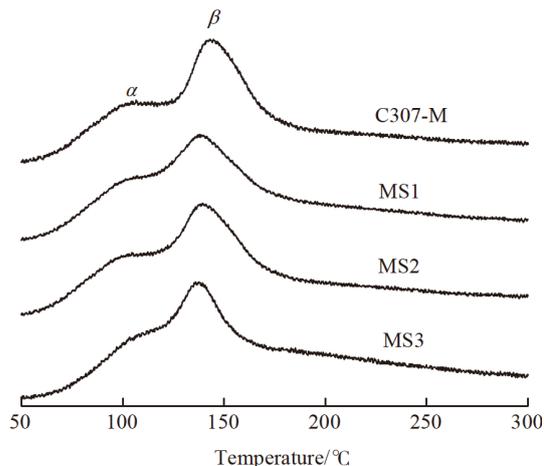


图 4 4 种催化剂表面铜物种的 H₂-TPR 表征

Figure 4 H₂-TPR characterization of copper species on the surface of four catalysts

2.2 C307-M 型催化剂动力学分析

(1) 实验数据分析

根据实验要求, 进行正交实验设计, 测得在不同温度、压力、摩尔流量和原料气组成条件下干基出口的各组分及尾气流量。通过物料衡算得到反应器出口的气体湿基组成, 实验结果见表 2。以进口原料气组成 $y_{i, in}$ 可以将表 2 分为 5 个区, 分别为 I 区: 序号 1~5, II 区: 序号 6~9, III 区: 序号

表2 宏观动力学实验数据

Table 2 Apparent kinetics experimental data

序号	$T/^\circ\text{C}$	p/MPa	$N_{\text{in}}^{\text{a}}/(\text{mol}\cdot\text{h}^{-1})$	$y_{i,\text{in}}^{\text{a}}$			H/C ratio ^b	$y_{i,\text{out}}^{\text{a}}$				MeOH/tC ^c /%
				H ₂	CO	CO ₂		H ₂	CO	CO ₂	CH ₃ OH	
1	200.2	8.06	0.515	0.6593	0.2556	0.0294	2.21	0.6217	0.2345	0.0289	0.0503	16.03
2	220.6	7.04	0.289	0.6593	0.2556	0.0294	2.21	0.6217	0.2363	0.0278	0.0487	15.57
3	240.7	5.99	0.597	0.6593	0.2556	0.0294	2.21	0.6207	0.2344	0.0287	0.0512	16.29
4	260.6	5.04	0.415	0.6593	0.2556	0.0294	2.21	0.6190	0.2342	0.0281	0.0528	16.76
5	280.7	4.02	0.745	0.6593	0.2556	0.0294	2.21	0.6252	0.2318	0.0319	0.0496	15.83
6	240.5	7.04	0.388	0.6898	0.2161	0.0525	2.37	0.6192	0.1602	0.0591	0.1065	32.69
7	260.4	6.06	0.686	0.6898	0.2161	0.0525	2.37	0.6399	0.1782	0.0561	0.0739	23.98
8	280.2	5.04	0.507	0.6898	0.2161	0.0525	2.37	0.6428	0.1744	0.0596	0.0747	24.20
9	200.0	4.03	0.312	0.6898	0.2161	0.0525	2.37	0.6506	0.1892	0.0536	0.0557	18.66
10	200.2	7.04	0.687	0.6603	0.1649	0.0713	2.49	0.6069	0.1146	0.0811	0.0768	28.18
11	260.8	4.01	0.608	0.6603	0.1649	0.0713	2.49	0.6214	0.1370	0.0731	0.0495	19.07
12	200.2	7.05	0.640	0.7021	0.1152	0.0906	2.97	0.6488	0.0722	0.0921	0.0706	30.06
13	220.7	6.06	0.408	0.7021	0.1152	0.0906	2.97	0.6567	0.0717	0.0957	0.0651	28.00
14	240.4	5.03	0.721	0.7021	0.1152	0.0906	2.97	0.6682	0.0738	0.0995	0.0551	24.12
15	260.8	4.01	0.502	0.7021	0.1152	0.0906	2.97	0.6597	0.0717	0.0970	0.0629	27.16
16	240.6	8.01	0.721	0.7497	0.0458	0.1196	3.81	0.6544	0.0286	0.0833	0.0799	41.66
17	260.3	6.93	0.518	0.7497	0.0458	0.1196	3.81	0.7088	0.0255	0.1107	0.0434	24.16
18	280.5	6.06	0.311	0.7497	0.0458	0.1196	3.81	0.7033	0.0407	0.1002	0.0366	20.62
19	201.1	5.03	0.605	0.7497	0.0458	0.1196	3.81	0.7312	0.0340	0.1170	0.0215	12.46
20	220.5	4.01	0.425	0.7497	0.0458	0.1196	3.81	0.7255	0.0337	0.1144	0.0258	14.84

^a N_{in} :原料气在反应器进口处的总流量(物质的量); $y_{i,\text{in}}$:组分*i*在反应器进口处的物质的量分数; $y_{i,\text{out}}$:组分*i*在反应器出口处的物质的量分数;^b H/C ratio:氢碳物质的量之比,通过如下公示计算: $(y_{\text{H}_2,\text{in}}-y_{\text{CO}_2,\text{in}})/(y_{\text{CO},\text{in}}+y_{\text{CO}_2,\text{in}})$ ^[22]; ^cMeOH/tC:出口甲醇占总含碳物质的比例(物质的量分数)。

10~11, IV区; 序号 12~15, V区; 16~20, 从 I 区到 V 区, 进口原料气的氢碳比逐渐升高。通过计算可知, 随着反应温度、压力和入口原料气摩尔流量的变化, 从 I 区到 V 区, 出口甲醇占总含碳物质的物质的量分数的平均值分别为 16.10%、24.88%、23.63%、27.33% 和 22.75%, 呈现了先升高后降低的趋势。这主要是因为氢碳物质的量之比的升高有利于碳氧化物加氢合成甲醇, 比值越高, 出口气中甲醇占总含碳物质的百分含量越高。然而, 由于在催化剂表面存在氢气与碳氧化物的竞争吸附, 当氢碳物质的量之比升高到一定程度后, 抑制了碳氧化物在催化剂表面的吸附, 从而出现了甲醇含量占总碳物质的量降低的趋势。

(2) 动力学模型

根据参考文献^[29]可知, 含有 CO、CO₂、H₂ 的原料气在甲醇合成催化剂上进行了 3 个主要的反应: (1) $\text{CO}+\text{H}_2\rightarrow\text{CH}_3\text{OH}$; (2) $\text{CO}_2+\text{H}_2\rightarrow\text{CO}+\text{H}_2\text{O}$;

(3) $\text{CO}_2+3\text{H}_2\rightarrow\text{CH}_3\text{OH}+\text{H}_2\text{O}$ 。整个反应体系中, 选取 CO 和 CO₂ 为关键组分, CO、CO₂ 加氢合成甲醇的反应是平行反应, 可作为两个独立反应, 动力学模型选用 L-H 模型, 用气相中的各组分逸度来表示反应速率。式(1)、(3)反应用逸度来表示其平衡常数, 各组分的逸度是用 SHBWR 状态方程进行计算得到的。

(3) 参数估计

对于宏观动力学模型也是以关键组分 CO 和 CO₂ 摩尔分率的实验值与模型计算值的残差平方和为参数估计的目标函数。不同的地方是对于无梯度反应器, 催化床层内达到理想全混流状态, 出口的气体组成即为反应器内的组成, 所以在编程时无需对床层进行积分^[30]。

根据参考文献^[31], 将 CO 加氢合成甲醇和 CO₂ 加氢合成甲醇作为两个独立反应, 获得实验数据后, 以关键组分 CO 与 CO₂ 的物质的量分数

表 3 参数模拟结果*

Table 3 Parameter simulation result

参数	$k_{0,1}$	$k_{0,2}$	E_1	E_2	a_{CO}	a_{CO_2}	a_{H_2}	b_{CO}	b_{CO_2}	b_{H_2}
数值	292.282	0.061	9.677×10^4	7.028×10^4	1.182	-19.580	3.172	-9.991×10^4	2.133×10^4	-6.090×10^3

* $k_{0,1}$: CO 加氢合成甲醇反应速率常数指前因子, $k_{0,2}$: CO₂ 加氢合成甲醇反应速率常数指前因子, E_1 : CO 加氢合成甲醇反应活化能(J·mol⁻¹), E_2 : CO₂ 加氢合成甲醇反应活化能(J·mol⁻¹), a, b : 吸附常数中的常数。

实验值和模型计算值之间的残差平方和作为目标函数进行参数估计。依据宏观动力学原始实验数据计算得到的数据,使用改进的全局优化方法(遗传算法)结合马夸特法来求解宏观动力学方程中的未知参数。

本研究结合改进的遗传算法与马夸特法,对动力学参数进行了有效估计。研究先利用改进的遗传算法进行全局搜索以获得初步解,然后将该解作为初值,通过马夸特法进一步局部优化,从而得到精确的模型参数。基于宏观动力学实验的原始数据,结合改进的遗传算法和马夸特法,求得宏观动力学方程中 10 个未知参数 $k_{0,1}$ 、 $k_{0,2}$ 、 a_{CO} 、 a_{CO_2} 、 a_{H_2} 、 b_{CO} 、 b_{CO_2} 、 b_{H_2} 、 E_1 、 E_2 ,其结果见表 3。

根据表 3 结果,可以得到动力学反应速率常数 k 和吸附常数 K ,结果见表 4。当给定某组成的原料气在一定温度下合成甲醇反应,则可以求出 CO 和 CO₂ 加氢合成甲醇的两个独立反应的动力学参数,进而求解动力学方程。

(4) 动力学方程检验

由文献^[30]可知,对动力学方程模型检验时,当 $\rho^2 > 0.9$ 、 $F > 10F_{0.05}$,则证明该模型在所设计的实验条件下是适宜的。根据参考文献^[31]对所求动力学方程进行检验,结果如表 5 所示。由表 5 可以看

表 4 动力学反应速率常数和吸附常数表达式*

Table 4 Kinetic reaction rate constant and adsorption constant expression

动力学方程参数	表达式
k_1	$292.282 \times \exp(-9.677 \times 10^4 / RT)$
k_2	$0.061 \times \exp(-7.028 \times 10^4 / RT)$
K_{CO}	$\exp[1.182 + 9.991 \times 10^4 (1/T - 1/T^*)]$
K_{CO_2}	$\exp[-19.580 - 2.133 \times 10^4 (1/T - 1/T^*)]$
K_{H_2}	$\exp[3.172 + 6.090 \times 10^3 (1/T - 1/T^*)]$

* T^* : 实验平均温度(K)。

表 5 动力学模型统计检验结果*

Table 5 Statistic results of the kinetic models

Entry	M	M_p	ρ^2	F	$F_{0.05}$
1	20	8	0.9639	40.08	255
2	20	8	0.9879	123.35	255

* M : 试验次数, M_p : 参数个数, ρ^2 : 决定性指标, F : 回归均方和与模型残差均方和之比, $F_{0.05}$: 显著水平为 5% 相应自由度下 F 数值。

出, $\rho^2 > 0.9$ 、 $F > 10F_{0.05}$,证明该模型在所设计的实验条件下是适宜的,所得到的宏观动力学方程也是适宜的。反应器出口 CO 和 CO₂ 计算值($y_{i,out,c}$)和实验值($y_{i,out}$) 的比较如图 5 所示,实验点分布两侧,偏差较小。

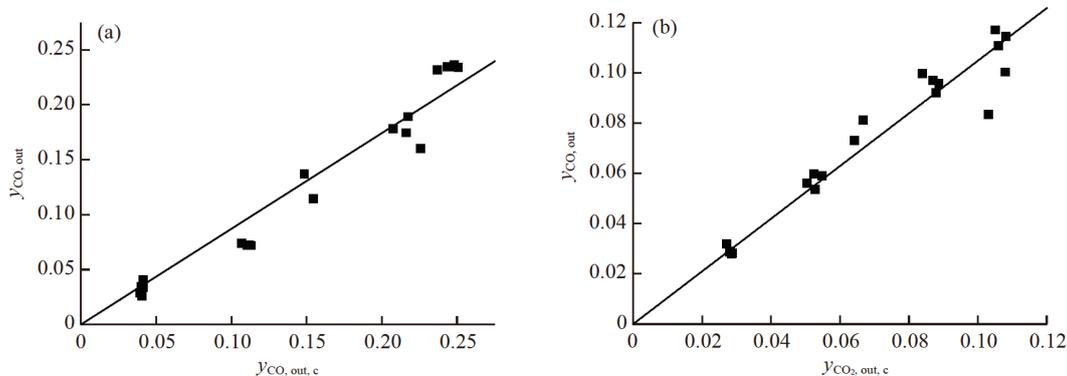


图 5 反应器出口 CO 物质的量分率计算值与实验值比较(a);反应器出口 CO₂ 物质的量分率计算值与实验值比较(b)
Figure 5 Comparison of calculated and experimental values of CO(a) molar fraction at the reactor outlet and of CO₂(b)

3 结论

以大型甲醇生产装置用 C307-M 型催化剂为对象,与国内外同类催化剂进行了对比分析。在 230 ℃、5 MPa、原料气体积组成为 $V_{\text{CO}}/V_{\text{CO}_2}/V_{\text{H}_2}/V_{\text{N}_2}=20/5/60/15$ 及气时空速(GHSV) 为 $1 \times 10^4 \text{ h}^{-1}$ 的反应条件下, C307-M 型催化剂上甲醇的时空收率达到 $1.39 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$,粗甲醇中乙醇含量仅为 0.1225%,甲酸甲酯含量为 0.4271%,性能明显优于考察的其他同类催化剂。构效关系结果表明: C307-M 型催化剂的优越性能得益于表面较多的活性位和较高的 Cu2p 电子结合能。在压力为 4~8 MPa,温度为 200~280 ℃,原料气组成为 $y_{\text{CO}}=0.04\sim 0.25$ 、 $y_{\text{CO}_2}=0.03\sim 0.12$ 、 $y_{\text{H}_2}=0.66\sim 0.75$ 、 $y_{\text{N}_2}=0.05\sim 0.13$,气时空速为 8000~20000 h^{-1} 的条件下,设计正交实验,使用 L-H 双速率动力学模型,通过全局算法结合马夸特法,模拟获得了 C307-M 型催化剂在合成甲醇反应中的宏观动力学方程和模型参数。由统计结果检验和残差分析可知,所得到的宏观动力学方程可较好地描述反应状态。

参考文献

- [1] WAGNER N, WEN L X, FRAZÃO C J R, *et al.* Next-generation feedstocks methanol and ethylene glycol and their potential in industrial biotechnology [J]. *Biotechnology Advances*, 2023, **69**: 108276.
- [2] SÁNCHEZ A, BLANCO E C, MARTÍN M. Comparative assessment of methanol and ammonia: Green fuels vs. hydrogen carriers in fuel cell power generation[J]. *Applied Energy*, 2024, **374**: 124009.
- [3] MOCKENHAUPT B, GIESER J, NAJAFSHIRTARI S, *et al.* On the secondary promotion effect of Al and Ga on Cu/ZnO methanol synthesis catalysts [J]. *Journal of Catalysis*, 2024, **439**: 115785.
- [4] ZHANG Z Z, CHENG S F, LIU W Q, *et al.* Unraveling the regulation of Mn in Cu-ZnO_x formation during methanol synthesis from syngas over Cu/ZnO/Al₂O₃-Mn catalysts[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2023, **338**: 122985.
- [5] LIU Y C Z, LIU L G, LIU C, *et al.* Enhanced CO₂ hydrogenation to methanol over Cu-ZnO-Al₂O₃ catalyst modified with zirconium: Experimental and theoretical insights[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2025, **511**: 162221.
- [6] AY S, OZDEMIR M, MELIKOGLU M. Effects of metal promotion on the performance, catalytic activity, selectivity and deactivation rates of Cu/ZnO/Al₂O₃ catalysts for methanol synthesis[J]. *Chemical Engineering Research and Design*, 2021, **175**: 146-160.
- [7] 陈海波, 刘明, 李晓敏, 等. 分步沉淀法制备铜锌基甲醇合成催化剂及其性能研究[J]. *低碳化学与化工*, 2024, **49**(5): 8-14.
(CHEN H B, LIU M, LI X M, *et al.* Preparation of copper-zinc based methanol catalysts synthesized by stepwise precipitation method and their performance study[J]. *Low-Carbon Chemistry and Chemical Engineering*, 2024, **49**(5): 8-14.)
- [8] 叶晓东, 于杨, 邱祥海, 等. 铜锌沉淀洗涤对甲醇合成催化剂性能的影响[J]. *石油化工*, 2022, **51**(12): 1381-1387.
(YE X D, YU Y, QIU X H, *et al.* Effect of washing of Cu-Zn precipitate on performance of methanol synthesis catalyst[J]. *Petrochemical Technology*, 2022, **51**(12): 1381-1387.)
- [9] 李忠于. 工业甲醇合成催化剂性能与结构的研究[J]. *低碳化学与化工*, 2021, **46**(2): 31-38.
(LI Z Y. Study on performance and structure of industrial methanol synthesis catalyst[J]. *Low-Carbon Chemistry and Chemical Engineering*, 2021, **46**(2): 31-38.)
- [10] 武燕娟, 张凡, 雍晓静, 等. 两种工业甲醇合成催化剂失活原因对比分析[J]. *低碳化学与化工*, 2024, **49**(6): 17-23.
(WU Y J, ZHANG F, YONG X J, *et al.* Comparative analysis of deactivation causes of two industrial methanol synthesis catalysts[J]. *Low-Carbon Chemistry and Chemical Engineering*, 2024, **49**(6): 17-23.)
- [11] 惠武卫, 郑珩, 杜勇, 等. 甲醇合成催化剂失活典型案例剖析[J]. *低碳化学与化工*, 2024, **49**(8): 138-142.
(HUI W W, ZHENG H, DU Y, *et al.* Analysis of typical cases of methanol synthesis catalyst deactivation[J]. *Low-Carbon Chemistry and Chemical Engineering*, 2024, **49**(8): 138-142.)
- [12] CHEN K, YU J, LIU B, *et al.* Simple strategy synthesizing stable CuZnO/SiO₂ methanol synthesis catalyst[J]. *Journal of catalysis*, 2019, **372**: 163-173.
- [13] XU C, YAN Z, YU J, *et al.* Development of stable water-resistant Cu-based catalyst for methanol synthesis[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2021, **623**: 118299.
- [14] CHEN F, ZHANG P, ZENG Y, *et al.* Vapor-phase low-temperature methanol synthesis from CO₂-containing syngas via self-catalysis of methanol and Cu/ZnO catalysts prepared by solid-state method[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2020, **279**: 119382.

- [15] 仇冬. 助剂锆对甲醇合成催化剂性能的影响[J]. 能源化工, 2021, **42**(6): 26-31.
(QIU D. Effect of zirconium promoter on performance of methanol synthesis catalysts[J]. Energy Chemical Industry, 2021, **42**(6): 26-31.)
- [16] 张可羨, 蔡洪城, 张勇, 等. 沉淀剂对Cu-Zn-Al-Mg甲醇合成催化剂性能的影响[J]. 工业催化, 2021, **29**(3): 55-60.
(ZHANG K Q, CAI H C, ZHANG Y, *et al.* Effect of precipitation on catalytic properties of Cu-Zn-Al-Mg methanol synthesis catalyst[J]. Industrial Catalysis, 2021, **29**(3): 55-60.)
- [17] 宋维端, 朱炳辰, 王弘轼, 等. C301铜基催化剂甲醇合成反应动力学——(I) 本征动力学模型[J]. 化工学报, 1988, (4): 401-408.
(SONG W D, ZHU B C, WANG H S, *et al.* Reaction kinetics of methanol synthesis in the presence of C301 Cu-based catalyst(I) model of intrinsic kinetics [J]. Journal of Chemical Industry and Engineering, 1988, (4): 401-408.)
- [18] 吴思东, 于振东, 王伟, 等. C302型催化剂在甲醇生产装置中的应用[J]. 天然气化工, 2000, **25**(4): 34-36.
(WU S D, YU Z D, WANG W, *et al.* Application of C302 methanol synthesis catalyst in industrial plant[J]. Natural Gas Chemical Industry, 2000, **25**(4): 34-36.)
- [19] 严世成, 李建伟. NC306铜基催化剂上甲醇合成的本征动力学研究[J]. 河南大学学报(自然科学版), 2007, **37**(3): 258-262.
(YAN S C, LI J W. Reaction kinetics of methanol synthesis over Cu-based catalyst NC306[J]. Journal of Henan University(Natural Science), 2007, **37**(3): 258-262.)
- [20] 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, 2003, **29**(5): 433-436, 440.
(HAN H, WANG H S, YANG X Z, *et al.* Intrinsic kinetics of methanol synthesis by catalyst XNC-98 [J]. Journal of East China University of Science and Technology, 2003, **29**(5): 433-436, 440.)
- [21] 柳祥伟. NC309型甲醇合成催化剂的动力学研究[D]. 上海: 华东理工大学, 2011.
(LIU X W. Study on methanol synthesis kinetics of catalyst NC309[D]. Shanghai: East China University of Science and Technology, 2011.)
- [22] 谢克昌, 房鼎业. 甲醇工艺学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2010: 735.
(XIE K C, FANG D Y. Methanol Technology[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2010: 735.)
- [23] CHU Z, CHEN H B, YU Y, *et al.* Surfactant-assisted preparation of Cu/ZnO/Al₂O₃ catalyst for methanol synthesis from syngas[J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2013, **366**: 48-53.
- [24] YU Y, LIN G B, SONG W Y, *et al.* Strong Cu/ZnO interfacial interaction induced by ZrO₂ promoter suppressing the ethanol formation in industrial methanol synthesis[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2024, **63**: 12459-12467.
- [25] 郝爱香, 于杨, 陈海波, 等. 表面助剂改性对Cu/ZnO/Al₂O₃甲醇合成催化剂性能的影响[J]. 物理化学学报, 2013, **29**(9): 2047-2055.
(HAO A X, YU Y, CHEN H B, *et al.* Effect of surface promoters-modifying on catalytic performance of Cu/ZnO/Al₂O₃ methanol synthesis catalyst[J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 2013, **29**(9): 2047-2055.)
- [26] YU Y, ZHAN W C, GUO Y, *et al.* Gas-phase hydrogenation of maleic anhydride to γ -butyrolactone over Cu-CeO₂-Al₂O₃ catalyst at atmospheric pressure: Effects of the residual sodium and water in the catalyst precursor[J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2014, **395**: 392-397.
- [27] CHANG F W, YANG H C, ROSELIN Y L, *et al.* Ethanol dehydrogenation over copper catalysts on rich husk ash prepared by ion exchange[J]. Applied Catalysis A-General, 2006, **304**(1-2): 30-39.
- [28] 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.
- [29] 张俊豪. NC309新型合成甲醇催化剂宏观动力学及内扩散效率因子的研究[D]. 上海: 华东理工大学, 2013.
(ZHANG J H. Study of the apparent-kinetics and intra-particle diffusion efficiency factor of a new methanol synthesis catalyst NC309[D]. Shanghai: East China University of Science and Technology, 2013.)
- [30] 王佳静, 王建文, 李茂帅, 等. CO₂催化加氢合成甲醇研究进展[J]. 石油炼制与化工, 2024, **55**(2): 75-83.
(WANG J J, WANG J W, LI M S, *et al.* Progress in methanol synthesis by CO₂ catalytic hydrogenation [J]. Petroleum Processing and Petrochemicals, 2024, **55**(2): 75-83.)
- [31] 储政, 张俊豪, 陈海波, 等. 新型甲醇合成催化剂的宏观动力学[J]. 华东理工大学学报(自然科学版), 2012, **38**(3): 277-284.
(CHU Z, ZHANG J H, CHEN H B, *et al.* Apparent kinetics of methanol synthesis with new catalyst[J]. Journal of East China University of Science and Technology(Natural Science Edition). 2012, **38**(3): 277-284.)