

浆态床甲醇合成反应过程数学模拟

任飞, 王金福

(清华大学化工系, 北京市绿色反应工程与工艺重点实验室, 北京 100084)

摘要: 在固定床等温积分反应器中回归了 LP201 催化剂上的甲醇合成反应动力学参数, 在液固拟均相、全混流、气相流动形式分别为全混流、平推流的基础上建立了浆态床搅拌反应器中甲醇合成反应的数学模型. 模拟结果显示, 根据所得动力学参数, 计算结果与实验结果吻合良好; 气相甲醇合成过程中气相流动形式明显影响反应效率; 在液相甲醇合成过程中, 气相的流动形式对反应影响不大; 气液传质阻力对反应有较显著的影响, 必须与反应过程同时加以考虑.

关键词: 甲醇; 浆态床; 动力学; 传质; 数学模拟

中图分类号: TQ223.12⁺¹

文献标识码: A

文章编号: 1009-606X(2006)01-0001-05

1 前言

甲醇是一种具有多种用途的基本有机化工产品, 除了在化工方面的多种应用外, 它还可以作为清洁燃料在汽车中代替汽油或与汽油掺混使用, 以甲醇为燃料的燃料电池也即将投入商业使用. 现行的工业化甲醇合成工艺基本上是气相合成法, 使用气-固相固定床反应器. 该工艺存在许多不足, 如温度控制难度大、因采用大量富氢合成气循环移出反应热而使单程转化率大大降低、出口气体中产物甲醇含量低、操作成本较高且催化剂失活较快. 1975 年美国 Chem Systems Inc 公司提出液相法甲醇合成工艺的概念, 采用导热性能优良的液体作为热载体, 又由于剧烈的扰动, 使床层温度均匀易控, 从而可提高原料气的单程转化率, 出口甲醇可达到 15%^(ω)^[1].

目前主要采用浆态床反应器合成液相甲醇, 由于液体溶剂的引入, 影响了气-液、液-固间的传质过程, 宏观反应过程将有可能受到传质和本征动力学的双重控制, 增加了体系的复杂性. 本工作对自行开发的高效甲醇合成催化剂 LP201^[2]进行了反应动力学研究, 在此基础上通过模拟计算研究了浆态床中反应动力学和传质过程对宏观反应过程的影响, 并在浆态搅拌釜中进行了实验验证.

2 固定床反应动力学

LP201 是由清华大学自行开发的一种高效的甲醇合成催化剂, 适用于固定床和浆态床多种反应体系. 为了对甲醇合成过程进行精确的模拟计算, 首先要研究 LP201 上的甲醇合成动力学. 文献^[3-5]对甲醇合成体系的动力学作了大量研究, 得到了各种动力学方程形式.

经过对各动力学方程的比较, 本实验选用 Graaf 等^[5]的动力学模型. 该模型推理严谨, 模型结果与实验值的相对误差也较其他模型小.

甲醇合成过程中的两个独立反应为

甲醇合成反应:



水煤气变换反应:



对应的反应速率分别为

$$r_1 = \frac{k_1 K_{\text{CO}} [f_{\text{CO}} f_{\text{H}_2}^{3/2} - f_{\text{CH}_3\text{OH}} / (f_{\text{H}_2}^{1/2} K_{f_1})]}{(1 + K_{\text{CO}} f_{\text{CO}} + K_{\text{CO}_2} f_{\text{CO}_2}) [f_{\text{H}_2}^{1/2} + (K_{\text{H}_2\text{O}} / K_{\text{H}_2}^{1/2}) f_{\text{H}_2\text{O}}]} \quad (3)$$

$$r_2 = \frac{k_2 K_{\text{CO}_2} (f_{\text{CO}_2} f_{\text{H}_2} - f_{\text{H}_2\text{O}} f_{\text{CO}} / K_{f_2})}{(1 + K_{\text{CO}} f_{\text{CO}} + K_{\text{CO}_2} f_{\text{CO}_2}) [f_{\text{H}_2}^{1/2} + (K_{\text{H}_2\text{O}} / K_{\text{H}_2}^{1/2}) f_{\text{H}_2\text{O}}]} \quad (4)$$

其中, K_{f_1} , K_{f_2} 为反应平衡常数, 可采用基础热力学数据通过计算求得^[6], K_{CO} , K_{CO_2} , $K_{\text{H}_2\text{O}}/K_{\text{H}_2}^{1/2}$ 为吸附平衡常数, k_1 , k_2 为反应速率常数, 逸度 $f(\text{atm})$ 根据相关的热力学公式计算^[6]. 在本研究涉及的实验条件范围内, 各组分的逸度系数基本都接近 1, 因此将气体视为理想气体、以分压代替逸度是可行的. 反应速率常数和吸附平衡常数按 Arrhenius 方程计算.

在固定床等温积分反应器中对 LP201 催化剂甲醇合成反应动力学进行了研究. 反应器内径 10 mm, 催化剂装填量为 1 g, 平均粒度 0.125 mm, 催化剂床层高 30 mm, 催化剂的制备方法见文献[2]. 反应前采用 $\text{N}_2\text{-H}_2$ 混合气 (H_2 8%, φ) 对催化剂进行程序升温还原. 动力学

实验为气固相催化反应, 条件为: 温度 210~270 °C, 压力 3~7 MPa, 以单位质量催化剂计的合成气空速为 3000~9000 mL/(g·h), 合成气氢/碳比 0.5~6.0, 合成气中初始 CO₂ 含量为 CO₂/(CO+CO₂)=4.2%. 对反应器建立平推流宏观流动模型, 结合 34 组实验结果回归可得到反应动力学参数. 具体步骤为: 首先输入反应条件并给定一组动力学参数的初值, 根据式(3), (4)可求出 2 个反应的速率, 用四阶龙格库塔法积分求解反应器模型, 得到反应器出口处的 CO 转化率, 再以 $F = \sum_{j=1}^J (X_{CO,exp} - X_{CO,cal})^2$ 为目标函数进行优化计算, 采用单纯形法对目标函数进行优化计算, 得到反应动力学参数如表 1 所示.

表 1 动力学参数拟合结果

Table 1 The results for the parameters of the kinetic model		
Parameter	A_i	B_i or $-E_i$
K_{CO}	7.9900×10^{-7}	5.8100×10^4
K_{CO_2}	1.0200×10^{-7}	6.7400×10^4
$K_{H_2O} / K_{H_2}^{1/2}$	4.1300×10^{-11}	1.0450×10^5
k_1	4.5753	-7.1007×10^4
k_2	7.6021×10^4	-9.3127×10^4

Note: $K_i = A_i \exp(B_i/RT)$, $k_i = A_i \exp(-E_i/RT)$.

图 1 为 CO 转化率的实验值与模型预测值之间的偏差. 由图可以看出, 理论与实验值吻合良好, 且误差分布均匀, 说明所采用的反应器模型与宏观动力学模型可以很好地预测反应结果.

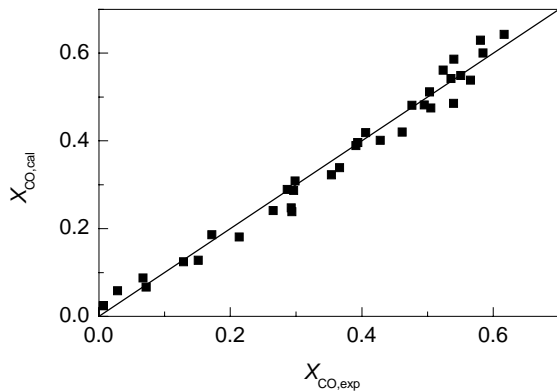


图 1 CO 转化率的实验值与计算值的比较

Fig.1 Comparison of the experimental and calculated values for CO conversion

3 浆态床搅拌反应器的数学模型

在得到反应动力学参数的基础上, 对浆态床搅拌反应器中甲醇合成过程进行了模拟计算, 同时与实验结果进行了对比. 实验采用容积为 1 L 的高压搅拌釜 (EZE-Seal, Autoclave Engineers), 内径为 76 mm, 采用喷嘴式气体分布器, 涡轮式搅拌桨直径 32 mm, 转速 1000 r/min, 搅拌桨安装位置距釜底 30 mm, 距液面(常温条件下) 62 mm. 用于悬浮催化剂的惰性溶剂为液体

石蜡, 常压条件下沸点高于 300 °C, 装填量为 300 g. 催化剂为自行开发的 LP201 甲醇合成催化剂, 装填量为 15 g, 平均粒度 0.125 mm. 反应温度 230~270 °C, 压力 3~7 MPa. 催化剂和惰性溶剂构成拟均相, 在实验前装入反应釜, 实验结束后卸出, 实验过程中不随气相带出反应器.

在浆态床搅拌反应器中, 由于液相的引入, 传质过程成为一个不可忽视的因素. 根据双膜理论, 在液相中进行的气固反应必须经过若干传递过程. 在强烈搅拌的机械搅拌反应器中, 可假定: (1) 液相为全混流, 床层内催化剂颗粒均匀分布, 并与液相一起构成拟均相; (2) 气液相界面按双膜模型描述, 气液界面处两相达到平衡, 且忽略气液界面处气膜传质阻力, 只考虑气液界面处液膜传质阻力; (3) 组分在气液界面处的气液平衡关系服从 Henry 定律; (4) 气体假定为理想状态; (5) 催化剂颗粒粒径很小 (<100 μm), 催化剂的外表面面积非常大, 与气液传质阻力相比, 液固界面处液膜传质阻力可不考虑, 催化剂表面的反应速率为气固反应的速率; (6) 反应器内等温, 气液固三相不存在温度梯度; (7) 反应器内各处压力相等, 没有压力梯度.

对于气相的流动形式, 分别考虑两种极端的情况: 全混流和平推流.

当气相为全混流时, 模型方程为

$$\text{液相作物料衡算} \quad k_{L,i} a (C_{L,i}^* - C_{L,i}) V_r = -R_i W_{cat} \quad (5)$$

$$\text{气相作物料衡算} \quad F_{G,i}^0 = F_{G,i} + k_{L,i} a (C_{L,i}^* - C_{L,i}) V_r \quad (6)$$

当气相为平推流时, 模型方程为

气相物料衡算方程(令 $z=L/L$)

$$\frac{dF_{G,i}(z)}{dz} + k_{L,i} a [C_{L,i}^*(z) - C_{L,i}] V_r = 0 \quad (7)$$

$$\text{边界条件为} \quad z=0, F_{G,i}(z) = F_{G,i}^0 \quad (8)$$

$$\text{反应器总物料衡算方程} \quad F_{G,i}(z=1) = F_{G,i}^0 + R_i W_{cat} \quad (9)$$

当气相为全混流时, $C_{L,i}^*$ 对应于出口气体中各组分的平衡溶解度; 当气相为平推流时, 各组分气相浓度沿轴向是有变化的, 而液相为全混流时各组分液相浓度在整个反应器中是恒定的, 因此式(7)中的液相浓度 $C_{L,i}$ 为全床轴向气液传质效果在空间平均的结果.

以上各式中 $k_{L,i} a$ 采用文献[7]中的无因次关联式确定. R_i 与 r_i ($i=1\sim 5$) 的关系为 $R_1 = -2r_1 - r_2$, $R_2 = -r_1 + r_2$, $R_3 = -r_2$, $R_4 = r_2$, $R_5 = r_1$, $C_{L,i}^*$ 采用亨利定律描述, 亨利系数用文献[8]中的关联式计算. 相关计算中液体石蜡的密度、粘度和

表面张力采用文献[9]中的关联式, 各组分在液体石蜡中的扩散系数由文献[10]提供的关联式计算. 相关计算的

关联式和数据在表 2 和 3 中列出.

表 2 相关计算关联式

Table 2 Correlations for related calculations

Item	Correlation	Reference
Volumetric mass-transfer coefficient	$k_{L,i} a D_i^2 / D_{L,i} = 1.054 \times 10^{-6} (N_m D_i^2 \rho_L / \mu_L)^{1.42} [\mu_L / (\rho_L D_{L,i})]^{0.5} (\mu_L u_G / \sigma_L)^{-0.38} (T/510.15)^{11.15}$	[7]
Henry's constant	$H_i = A_i \exp(B_i / RT)$	[8]
Density of liquid paraffin	$\rho_L = 171.0 \times 0.1677^{-(1-T_r)^{2.7}}, T_r = T/916.18$	[9]
Viscosity of liquid paraffin	$\ln \mu_L = -3.0912 + 1.7038 \times 10^3 / T$	[9]
Surface tension of liquid paraffin	$\sigma_L = 50.7657 - 0.0737 T$	[9]
Diffusion coefficient	$D_{L,i} = 7.4 \times 10^{-8} (\phi M_s)^{0.5} T / (\mu_L v_i^{0.6}), \phi = 1, M_s = 345$	[10]

表 3 各组分相关参数

Table 3 Relevant parameters of each component

Parameter	H ₂	CO	CO ₂	H ₂ O	CH ₃ OH
A _i (atm·m ³ /mol)	0.0782	0.175	0.402	0.33	1.49
B _i (J/mol)	4875	638	-6947	-8633	-17235
v _i (m ³ /mol)	14.3	30.7	34	14.8	37

4 模拟结果与讨论

4.1 固定床内气相返混的影响

在得到 LP201 催化剂的甲醇合成反应动力学方程的基础上, 首先考察了反应器形式对反应的影响. 实验用的固定床等温积分反应器内的流动形式可看作平推流, 不存在返混的影响. 当气相完全返混时, 反应器内变成了全混流. 由于在浆态床搅拌反应器内液相的流动形式可以看作全混流, 而气相反应的全混流反应器相当于没有传质影响的全混浆态搅拌反应器, 因此, 对气相反应的全混流进行模拟计算对浆态床搅拌反应器的计算有一定指导作用.

图 2 为以单位质量催化剂计的空速为 3000 mL/(g·h), V_{H₂}/V_{CO+CO₂}=2 条件下, 不同温度和压力对气相反应的全混流甲醇合成过程影响的计算结果, 同时将其与平推流反应器的实验结果进行了对比. 可以看出, 平推流的计算结果与实验结果吻合很好; 随着压力的增大, 无论是平推流还是全混流, CO 的转化率都随之增大, 这是由于甲醇合成反应为减分子反应, 压力增大对甲醇合成有利. 随着温度的提高, CO 转化率呈先增大后减小的趋势, 在 250 °C 左右达到最大值. 这是由于温度较低时, 反应速率较低, 因此, 随着温度的升高, CO 的转化率增大, 但由于甲醇合成反应和水煤气变换反应都是放热反应, 从热力学角度来说, 温度升高对 CO 的转化不利, 因此在温度较高的条件下, 随着温度的升高, 热力学限制开始变得明显, 表现为 CO 的转化率下降. 从图还可以看出, 当反应器内气体的流动形式为全混流时, CO 转化率比平推流有明显的下降(平均下降了

7.3%), 这说明在气相甲醇合成反应过程中, 反应器内的流动形式对 CO 转化率有较大影响, 在实际操作过程中应尽量减少反应器内的返混.

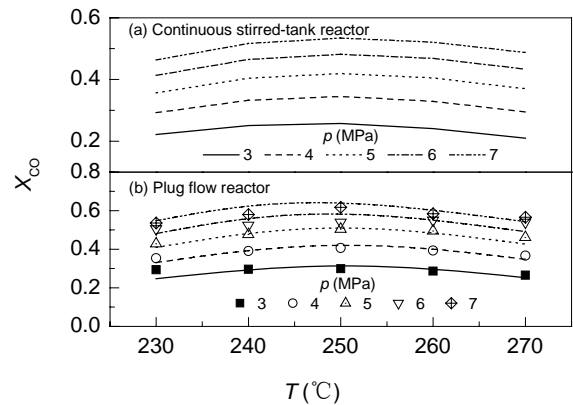


图 2 反应器内流动形式对气相甲醇合成反应的影响
Fig.2 Effect of flow pattern on gas phase methanol synthesis

4.2 相际传质阻力的影响

在浆态床反应器中, 由于液相溶剂的加入, 不可避免地引入了气液传质过程, 但是气液传质阻力与反应速率相比对整个过程的影响有多大, 是大到成为速率限制步骤还是小到可以忽略? 为了进一步比较反应和传质的速率关系, 本实验分别通过比较初始的传质和反应速率, 明确在浆态床甲醇合成过程中两个速率的大小关系, 以确定速率限制步骤, 并确定是否可以忽略其中的一项. 所谓初始传质速率, 就是将液相中各组分的浓度按 0 计算、气相浓度按照反应器入口浓度计算得到的传质速率, 即 $k_{L,i} a C_{L,i}^* V_r$. 初始反应速率就是按照反应器入口浓度直接计算得到的反应速率, 即 $R_i W_{cat}$. 在入口气体摩尔组成为 H₂:CO=1:1、不含其余组分的条件下, 计算了不同温度下各组分初始传质与反应速率, 结果如图 3 所示. 从图可以看出, 反应物 H₂ 和 CO 的初始传质速率高于其初始反应速率, 但在实验条件下它们相差并不是很大, 没有数量级上的差别, 如果忽略其中之一势必

造成较大的误差. 因此, 在考虑实际问题时, 二者都不能忽略, 必须同时考虑.

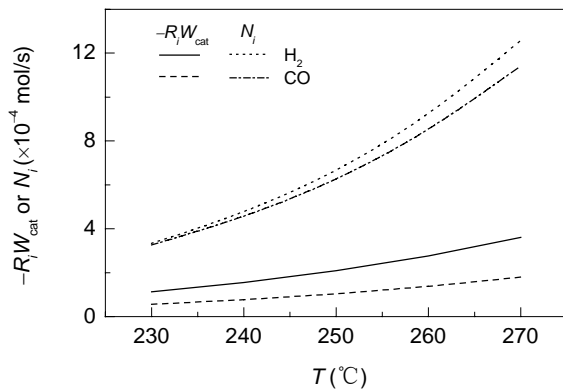


图3 初始反应速率和初始传质速率的比较
Fig.3 Comparison of the initial reaction rate and mass transfer rate

图4 为以单位质量催化剂计的空速为 3000 mL/(g·h), $V_{H_2}/V_{CO+CO_2}=2$ 条件下, 不同温度和压力对浆态床搅拌反应器中甲醇合成过程影响的计算结果与实验结果的对比. 图中的数据点为实验结果, 曲线为模拟计算结果, 各条件下都有对应的 2 条曲线, 分别对应气相采用平推流和全混流的计算结果, 其中高的为平推流, 低的为全混流. 可以看出, 平推流与全混流的计算结果相差甚小, 这表明在浆态床搅拌反应器中, 由于液相的全混流动使气相的流动形式对反应的影响比没有液相存在时小得多, 因为决定总体反应速率的是液相中各组分的浓度, 而气相的流动形式对全混流的液相浓度影响不大, 造成了最终 CO 出口转化率相差不大. 因此在其他计算过程中, 气相流动形式全部选用全混流. 同时从图还可以看出, 计算值和实验值吻合较好, 说明计算结果是可信的. 温度和压力对 CO 转化率的影响规律与固定床反应器类似, 也存在最佳的操作温度, 压力的增大

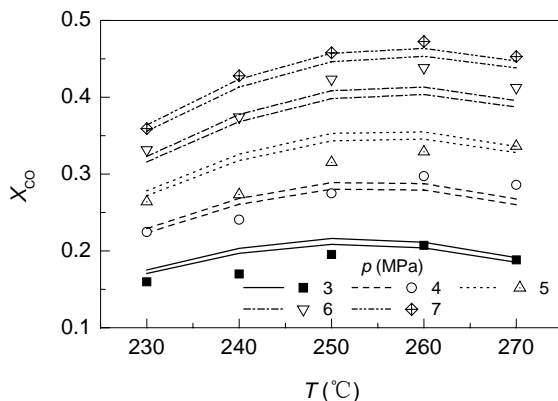


图4 浆态搅拌反应器中温度和压力对甲醇合成的影响
Fig.4 Effects of temperature and pressure on methanol synthesis in the slurry reactor

有利于 CO 的转化. 对比图4与2可以发现, 在浆态床搅拌反应器内的 CO 转化率比气相反应的全混流反应器平均低了 6.6%, 这完全是由于气液传质阻力造成的, 如果逐步降低传质阻力到一定程度, 二者将得到完全一致的结果.

由上述实验发现, 在本实验条件下传质阻力对反应过程存在不可忽略的影响, 因此进一步考察了将各组分的传质系数放大或缩小一定倍数对 CO 转化率的影响, 结果如图5所示. 体积传质系数的变化范围为 0.1~5 倍. 其他条件为压力 4 MPa, 温度 250°C, 以单位质量催化剂计的空速为 3000 mL/(g·h). 从图可以看出, 当前的体积传质系数位置正处于一个使转化率从上升较快到上升趋缓的过渡区域内, 在当前条件下 CO 转化率为 28.02%, 当体积传质系数减小到目前的 10%时, 转化率将急剧下降到 10.2%, 当传质系数扩大到 5 倍时, 转化率达到 32.97%, 而其极限值(气相全混)为 34.46%. 因此, 在实际反应器设计过程中, 应适当考虑采取有效措施以增大传质系数, 避免传质阻力成为速率控制步骤而影响总的转化率.

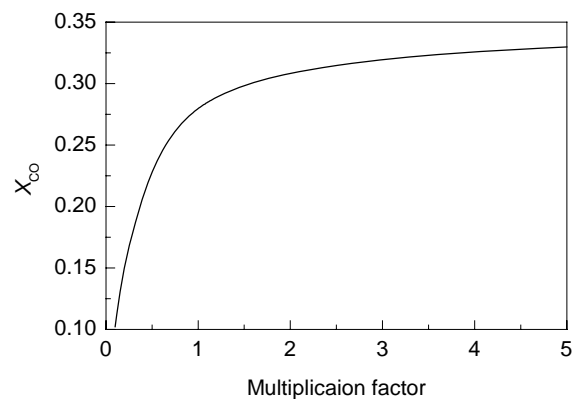


图5 体积传质系数对 CO 转化率的影响
Fig.5 Effect of k_La on CO conversion

5 结论

本实验建立了浆态床搅拌反应器的数学模型, 在固定床等温积分反应器中进行了反应动力学实验, 回归的动力学方程可以较好地用于浆态床搅拌反应器的计算, 计算值与实验值吻合较好. 在固定床气相反应过程中, 反应器内气相的流动形式对 CO 的转化率有较大影响, 全混流比平推流有明显的下降. 而在浆态床搅拌反应器中, 由于液相呈全混流动, 气相的流动形式对反应的影响不大. 由于液相的引入, 浆态床搅拌反应器中的 CO 转化率比固定床气相全混反应器有明显下降, 气液传质阻力在浆态床中是一个不可忽略的重要因素.

符号表:

A	指前因子	B	吸附热 (J/mol)
C	浓度 (mol/m ³)		
$D_{L,i}$	各组分在液相中的扩散系数 (m ² ·s)		
D_r	反应器直径 (m)	E	活化能 (J/mol)
f	逸度 (atm)	F	摩尔流量 (mol/s)
H	亨利常数 (atm·m/mol)	I, j	实验点数
k_1, k_2	反应速率常数	$K_{CO}, K_{CO_2}, K_{H_2O}/K_{H_2}^{1/2}$	吸附平衡常数
K_{f_1}, K_{f_2}	反应平衡常数	$k_L a$	体积传质系数 (s ⁻¹)
l	反应器轴向高度 (m)	L	反应器床层高度 (m)
M_s	溶剂分子量 (g/mol)	N	传质速率 (mol/s)
N_m	搅拌转速 (s ⁻¹)	p	压力 (Pa)
r_1, r_2	以单位催化剂质量计的反应速率 [mol/(kg·s)]		
R	气体常数 [8.314 J/(mol·K)]		
R_i	以单位催化剂质量计的 i 组分的生成速率 [mol/(kg·s)]		
T	温度 (K)	u	速度 (m/s)
V	体积 (m ³)	W	质量 (kg)
X	转化率	z	无因次长度
ϕ	溶剂关联因子	μ	粘度 (Pa·s)
v	正常沸点下摩尔体积 (m ³ /mol)		
ρ	密度 (kg/m ³)	σ	表面张力 (N/m)
上、下标			
cal	计算	cat	催化剂
exp	实验	G	气相
i	组分 H ₂ , CO, CO ₂ , H ₂ O, CH ₃ OH		
L	液相	r	反应器
s	溶剂	0	入口
*	平衡		

参考文献:

- [1] 汪宇伟, 王志良, 王金福, 等. 浆态床甲醇合成过程工艺研究 [J]. 石油化工, 2002, 31(8): 597-601.
- [2] Wang Z Q, Pan W X, Li J L, et al. An Active and Stable Methanol Synthesis Catalyst for the Three-phase Process [J]. 催化学报, 2003, 24(7): 485-486.
- [3] Chinchin G C, Denny P J, Jennings J R. Review: Synthesis of Methanol — Part 1: Catalyst and Kinetics [J]. Appl. Catal., 1988, 36: 1-65.
- [4] Cybulski A. Liquid-phase Methanol Synthesis: Catalysts, Mechanism, Kinetics, Chemical Equilibria, Vapor-Liquid Equilibria, and Modeling — A Review [J]. Catal. Rev. Sci. Eng., 1994, 36(4): 557-615.
- [5] Graaf G H, Stamhuis E J, Beenackers A A C M. Kinetics of Low-pressure Methanol Synthesis [J]. Chem. Eng. Sci., 1988, 43(12): 3185-3195.
- [6] Wang Z L, Wang J F, Ren F, et al. Thermodynamics of the Single-step Synthesis of Dimethyl Ether from Syngas [J]. Tsinghua Sci. Technol., 2004, 9(2):168-176.
- [7] Parameswaran V R, Gogate M R, Lee B G, et al. Mass Transfer in the Liquid Phase Methanol Synthesis Process [J]. Fuel Sci. Technol. Int., 1991, 9(6): 695-744.
- [8] Graaf G H, Winkelmann J G M, Stamhuis E J, et al. Kinetics of the Three Phase Methanol Synthesis [J]. Chem. Eng. Sci., 1988, 43(8): 2161-2168.
- [9] 秦惠芳, 王世容, 丁百全, 等. 医用液体石蜡油的物性数据测定及估算 [J]. 天然气化工, 1999, 24(3): 56-58.
- [10] Reid R C, Prausnitz J M, Poling B E. The Properties of Gases and Liquids, 4th Ed. [M]. New York: McGraw-Hill Book Company, 1977. 567.

Mathematical Simulation of Methanol Synthesis in a Slurry Reactor

REN Fei, WANG Jin-fu

(Dept. Chem. Eng., Beijing Key Lab. Green Reaction Eng. & Technol., Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: A mathematical model for methanol synthesis in a mechanically stirred slurry reactor based on treating the liquid and solid phases as a completely mixed pseudo-homogeneous phase, and with the gas phase in the two cases of (1) complete mixing, and (2) plug flow was developed. The kinetic parameters used were obtained by regression from methanol synthesis on LP201 catalyst developed by Tsinghua University in an isothermal fixed bed integral reactor. The simulated results showed good agreement with the experimental results. For methanol synthesis in the gas phase, the influence of the gas phase flow pattern on the reaction was large. However, the influence of the gas phase flow pattern was small for liquid phase methanol synthesis. The influence of gas-liquid mass transfer resistance was important on liquid phase methanol synthesis, and it should be included with the reaction kinetics in a simulation.

Key words: methanol; slurry reactor; kinetics; mass transfer; mathematical simulation