

## 活性非均匀分布催化剂颗粒的 等温有效系数

袁权 黄彬莹 李京山

(中国科学院大连化学物理研究所)

### 提 要

本文比较了球形、圆柱形和片形的活性非均匀分布催化剂颗粒及相应的均匀分布催化剂颗粒的等温有效系数。当反应为零级、一级或二级时,活性分布趋向催化剂颗粒的外层,使有效系数增大,反之则减小。扩散效应很大时,有效系数和颗粒表面处的活性的平方根成正比。以当量有效层厚度修正西尔模数(Thiele Modulus)后,得到了适用于各种活性分布的有效系数——西尔模数曲线。据此,可以推算活性非均匀分布催化剂颗粒的有效系数。当扩散效应很大或很小时,最大偏差小于5%,在两者之间为10%。

### 一、前 言

在非均相催化中,催化活性组份在催化剂颗粒上,尤其在担体型金属催化剂上,往往呈不均匀分布。催化剂的制备步骤对活性分布的形成有很大影响。Chen和Anderson<sup>[1]</sup>研究了在 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 上浸渍时,担体吸附溶质的强弱和浸渍液用量对活性分布的影响。Harriott<sup>[2]</sup>, Kim<sup>[3]</sup>等报告了用共沉淀法和离子交换法制备担体金属催化剂时,接触时间对活性分布的影响。Juang等<sup>[4]</sup>认为活性组份扩散进入催化剂颗粒形成的浓度分布可近似为向中心递减的抛物型分布。在浸渍液中加入某些可被吸附的物质,可以有控制的使活性组份集中在催化剂颗粒的外壳或内核<sup>[5-7]</sup>。最近,有人报导:当担体孔表面上覆有可与活性组份起反应的物质时,活性组份的浓度沿催化剂颗粒的轴线形成双峰形的起伏。催化剂的失活也会造成活性不均匀分布<sup>[8]</sup>。

对活性非均匀分布催化剂的分析研究表明,当扩散限制存在时,这类催化剂的性能往往优于活性均匀分布的催化剂<sup>[10-16]</sup>。催化剂的有效利用率显著增高,金属的用量降低,反应的选择性也有改善。目前在诸如乙烯加氢精制,邻二甲苯氧化和汽车排气净化等过程中都已应用了活性非均匀分布催化剂。因此,系统地研究这类催化剂的性能是有意义的。但已有的研究结果都局限于对某一类反应或某种活性分布的探讨,缺乏催化剂性能和活性分布的关联,理论结果的表达式也较复杂,不便于应用。

本文研究了有效系数和活性分布的关系,有效系数和颗粒表面处活性的关系,以及在全部西尔模数范围内关联有效系数的方法。

1982年5月21日收到,1982年10月30日收到修改稿。

## 二、问题分析与处理

对于活性非均匀分布催化剂颗粒上扩散和反应的分析,作如下假定:

1. 催化剂颗粒是等温的,没有温度分布。

2. 流体和催化剂颗粒表面之间的传质阻力可忽略。

3. 物质在颗粒内的扩散服从费克定律,在颗粒内部各处有效扩散系数是相同的。表面扩散可忽略。

4. 反应为  $n$  级不可逆反应。没有体积变化。

物料平衡给出下述方程式

$$\frac{d^2C}{dx^2} + \frac{m}{x} \frac{dC}{dx} - \phi_0^2 f(x) C^n = 0 \quad (1)$$

其中

$$C = C_A/C_{As} \quad (2)$$

$$x = r/R \quad (3)$$

$$\phi_0 = (k_s C_{As}^{n-1}/D_e)^{1/2} R \quad (4)$$

$f(x)$  是活性分布函数,即

$$\frac{k}{k_s} = f(x) \quad (5)$$

$f(x)$  满足

$$\int_0^1 (m+1) \cdot f(x) \cdot x^m dx = 1 \quad (6)$$

对均匀分布催化剂,  $f(x) \equiv 1$ 。当催化活性与活性组份的浓度成正比时,  $f(x)$  亦是催化剂颗粒中活性组份浓度的分布函数。

上述方程与相应的边界条件,描绘了所欲探讨的问题。

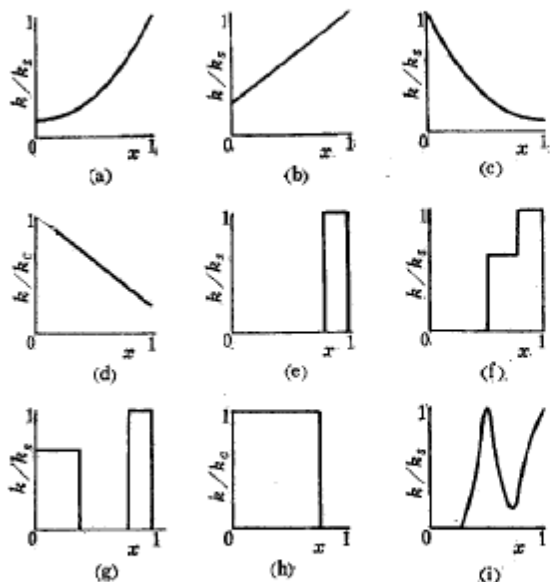


图 1 活性在颗粒内沿  $x$  轴的非均匀分布

按活性在颗粒内沿  $x$  轴的分布,可分类为:

1. 活性自颗粒表面向内部递减。这类分布可用指数,抛物线或直线等函数来描述。催化剂制备时活性组份在颗粒内的扩散或竞争吸附,可形成这类分布如图1(a)、(b)。

2. 活性自颗粒表面向内部递增。这类分布亦可用指数,抛物线或直线等函数来描述。活性组份的竞争吸附或均匀分布催化剂的失活,都可形成这类分布如图1(c)、(d)。

3. 活性在颗粒内呈阶梯形分布。这类系由竞争吸附或多次成型而形成,如图1(e)、(f)、(g)、(h)。

4. 活性呈双峰状的起伏分布。这类系由制备时活性成份的扩散及其与担体表面的反应等多种因素构成如图1(i)。

方程式(1)只有在个别情形下才有解析解或近似解<sup>[9,10,15]</sup>。最近, Grottifredi 等<sup>[10]</sup>的工作扩大了从方程式(1)得到可应用解答的范围。但在一般情况下仍要用数值解法。

本文中采用的数值方法是追赶法和四阶龙格-库塔法(Runge-Kutta method), 先求得反应物在催化剂颗粒中的浓度分布, 再计算有效系数。所考虑的反应级数为零级、一级或二级。颗粒形状为球形、圆柱形和片形。活性分布为

$$\text{指数分布} \quad f(x) = \left(1 + \frac{p}{m+1}\right)x^p, \quad 0 \leq x \leq 1 \quad (7)$$

$$\text{阶梯分布} \quad f(x) = \begin{cases} a, & x > x_2 \\ b, & x_1 \leq x \leq x_2 \\ c, & x < x_1 \end{cases} \quad (8)$$

$$\text{直线分布} \quad f(x) = ax + b, \quad 0 \leq x \leq 1 \quad (9)$$

$$\text{双峰分布} \quad f(x) = a(e^{-b(x-1)^2} + e^{-b(x-p)^2}), \quad 0 \leq x \leq 1 \quad (10)$$

按定义, 活性非均匀分布催化剂的有效系数 $\eta$ ,

$$\eta = \frac{(m+1) \left( \frac{dC}{dx} \right)_{x=1}}{\phi_0^2} \quad (11)$$

### 三、结果及讨论

按上述分析及处理方法计算了前述活性分布和几何形状的催化剂在不同反应级数时的有效系数和 $\phi$ 的关系, 共六十四组。代表性的结果列于图2, 3, 4, 5。活性分布趋向催化剂外层, 不论对零级、一级或二级反应都使有效系数增大; 反之, 则减小。活性分布愈不均匀, 增大或减小的幅度愈大, 而且活性分布对反应区域的划分亦有较大的影响。活性分布趋向表层, 扩散控制区(即扩散效应很大的区域)出现在 $\phi$ 值较大的地方。对同一类分布函数的活性非均匀分布催化剂, 分布愈不均匀, 表面处活性愈高, 扩散控制区愈移向 $\phi$ 值更大的地方。但是, 表面处活性相同的催化剂相比较, 则活性分布趋向内层使扩散控制区出现在 $\phi$ 值更大处。

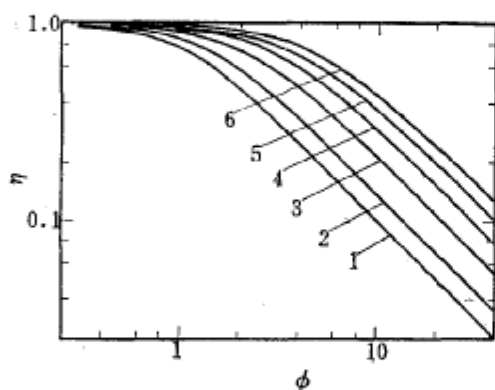


图2 有效系数和 $\phi$ 的关系(片状颗粒, 一级反应)

| $f(x)$    | $f(x)$        |
|-----------|---------------|
| 1—1       | 4— $10x^9$    |
| 2— $2x$   | 5— $17x^{16}$ |
| 3— $5x^4$ | 6— $26x^{25}$ |

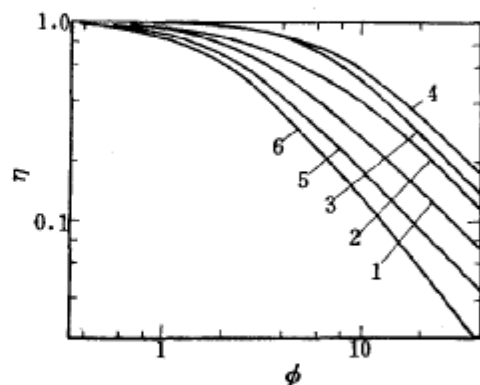
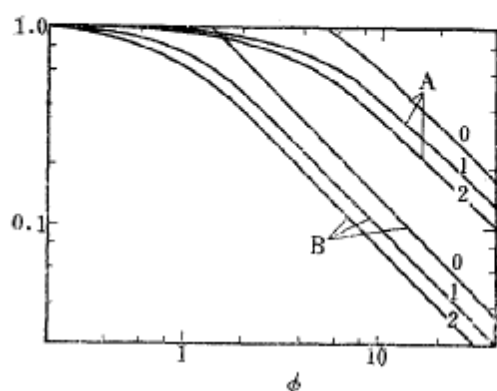
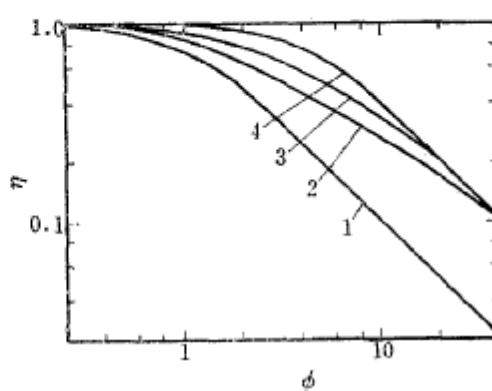


图3 有效系数和 $\phi$ 的关系(球状颗粒, 一级反应)

| $f(x)$                                         | $f(x)$          |
|------------------------------------------------|-----------------|
| 1—1                                            | 4— $6.33x^{16}$ |
| 2— $2.68(e^{-100(x-1)^2} + e^{-100(x-0.5)^2})$ | 5— $3-2.66x$    |
| 3— $3.69, x \geq 0.9$<br>$0, x < 0.9$          | 6— $4-4x$       |

图 4 有效系数和 $\phi$ 的关系 (片状颗粒, 指数分布)

A组— $f(x)=26x^{21}$ ; B组— $f(x)=1$   
0, 1, 2—反应级数

图 5 有效系数和 $\phi$ 的关系 (片状颗粒, 阶梯分布)

$f(x)=17, x>x_1; f(x)=1, x_1\geq x\geq x_0; f(x)=0, x<x_0$

|   | $x_1$  | $x_0$ |   | $x_1$ | $x_0$ |
|---|--------|-------|---|-------|-------|
| 1 | 1      | 0     | 3 | 0.975 | 0.4   |
| 2 | 0.9875 | 0.2   | 4 | 0.95  | 0.8   |

非均匀分布催化剂的 $\eta\sim\phi$ 图, 除表面处活性为零的催化剂之外, 在对数坐标纸上斜率都接近-1。

#### 1. 扩散控制区有效系数和表面处活性的关系。

活性均匀分布催化剂, 在扩散控制区, 有效系数和活性的平方根成反比。活性不均匀分布, 改变了催化剂颗粒表面处的活性。在扩散控制的条件下, 反应速率正比于颗粒表面处的活性, 因此, 可以推想, 有效系数将与表面的活性的平方根成正比。作者把非均匀分布催化剂与均匀分布催化剂的有效系数的比值 $\eta/\eta_0$ 对相应的表面处活性的比值 $k_s/k_v$ 作图, 在对数坐标上得到了一条很好的直线, 见图 6。这条线关联了除表面活性为零以外的全部数据。 $k_s/k_v$ 的范围为1.03—26。图中直线的斜率为0.489, 截距为0.007, 相关系数为0.9996。因此, 可以合理的认为, 方程式

$$\frac{\eta}{\eta_0} = \left( \frac{k_s}{k_v} \right)^{1/2} = f(x)_{x=1}^{1/2} \quad (12)$$

此式在扩散控制区一般正确。已知:

$$\eta_0 = \frac{S}{\phi} \quad (13)$$

$S$  值见表 1。由式 (12)(13) 和表 1, 可以推算非均匀分布催化剂的有效系数。

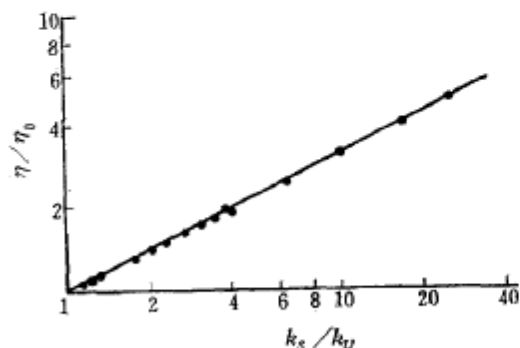


图 6 扩散控制时, 有效系数和颗粒外表面活性的关系

表 1 式(13)中 $S$ 的值

| 催化剂形状 | 反应级数 |   |      |
|-------|------|---|------|
|       | 0    | 1 | 2    |
| 片 形   | 1.41 | 1 | 0.79 |
| 圆柱形   | 2.82 | 2 | 1.58 |
| 球 形   | 4.24 | 3 | 2.38 |

Kasaoka和Sakata<sup>[9]</sup>曾用 $k_s/k_e$ 关联一级反应时指数分布的片形催化剂的有效系数。而式(12)适用于各种活性分布、各种形状催化剂上的零级、一级和二级反应。式(12)说明了当反应速率很快,在催化剂的表层进行时,活性分布对有效系数的影响不因催化剂形状及反应的不同而异,也说明了催化剂形状和反应级数对活性非均匀分布催化剂的影响是和对均匀分布催化剂的影响一致的。

对于平均活性相同、表面处活性相同而活性分布有所不同的催化剂,从(12)式来看,应该有相同的有效系数。此时,活性分布对催化剂性能的影响表现为以不同的 $\phi$ 值进入扩散控制区。图5描绘了一组阶梯形分布,表面活性为平均活性的17倍的催化剂的 $\eta \sim \phi$ 曲线,进入扩散控制区的 $\phi$ 值相差10倍以上。

## 2. 在全部 $\phi$ 值的范围内,有效系数和活性分布的关系。

由于扩散对反应速率的影响随 $\phi$ 值的改变而改变,活性分布方式又是多种多样,因而,在全部 $\phi$ 值的范围内,建立有效系数和活性分布的关系是很不容易的。目前,一个可取的途径是寻找一个由活性分布去修正西尔模数 $\phi$ 的方法,使活性非均匀分布催化剂的有效系数和修正后西尔模数的关系曲线与均匀催化剂的 $\eta \sim \phi$ 曲线相重合。Nystrom<sup>[15]</sup>提出了由颗粒表面至分割催化剂颗粒为具有相同活性总量的两部分的位置之间的距离来计算修正系数的方法,用于关联一级反应球形催化剂的有效系数(以下简称半总活性法)。这个方法在扩散控制区偏差较大,且偏差随 $\phi$ 增大而增大。

作者建议用当量有效层的厚度来校正。它的概念是:对均匀分布催化剂,有效系数 $\eta_0$ 小于1,相当于反应只是在一层反应物浓度为颗粒表面处浓度的外壳中进行。这层外壳的无因次厚度为 $\delta_1$ 。对活性非均匀分布催化剂,具有和上述催化剂的有效层 $\delta_1$ 中相同总活性的壳层的无因次厚度为 $\delta_2$ 。有效系数随活性分布的增减应和这两个当量有效层厚度 $\delta_1$ 、 $\delta_2$ 有直接的关系。图7是这个概念的示意图。显然, $\delta_1$ 和 $\delta_2$ 应满足

$$\int_{1-\delta_1}^1 k_e x^m dx = \int_{1-\delta_2}^1 k_e x^m dx \quad (14)$$

令

$$\phi_m = \phi_0 (\delta_2 / \delta_1)^{1/2} \quad (15)$$

图8、9中示出了用当量有效层厚度校正后的35组数据的 $\eta \sim \phi_m$ 关系。图中实线代表活性均匀

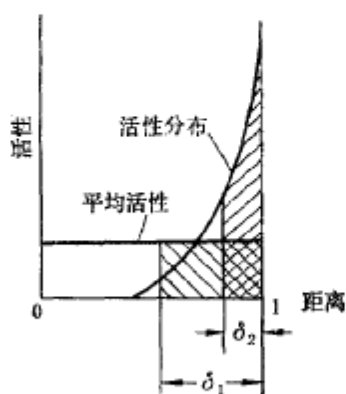


图7 当量有效层厚度示意图

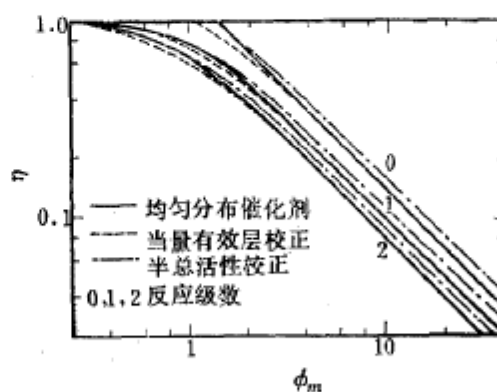
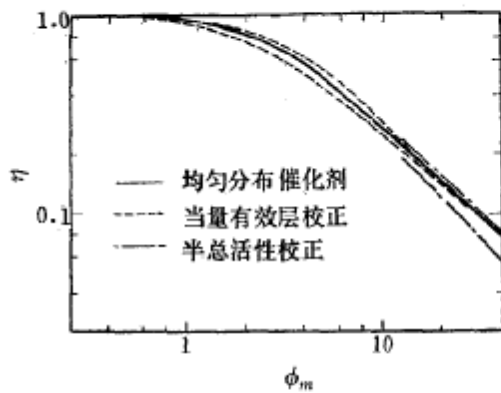


图8 有效系数和 $\phi_m$ 的关系（片状颗粒）

图9 有效系数和 $\phi_m$ 的关系(球状颗粒)

分布催化剂的 $\eta \sim \phi$ 关系。活性非均匀分布催化剂的有效系数对校正后的西尔模数标绘的点落在点线和实线之间。从图可见关联的结果令人满意。在扩散控制区或动力学控制区,最大偏差小于5%,并随 $\phi$ 值增大或减小而迅速减小。在两者之间的过渡区偏差稍大,为10%。图中还绘出了半总活性法关联的结果。显然偏差较大,且随 $\phi$ 的增大而迅速增大。

当量有效层厚度法推算活性非均匀分布催化剂的有效系数的步骤如下:

(1) 求平均活性 $k_v$

(2) 由 $R, D_e, k_v$ 求得 $\phi_0, \eta_0$ ;

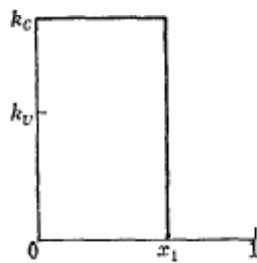
(3) 由 $\eta_0$ 得 $\delta_1$ ;

(4) 由非均匀分布函数 $f(x)$ 求具有相等总活性的有效层厚度;

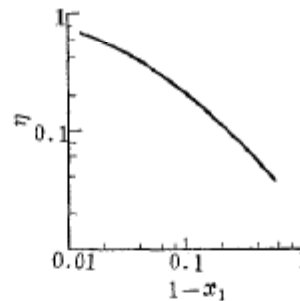
(5) 按均匀分布催化剂的有效系数与西尔模数的关系,求 $\phi_m = \phi_0(\delta_1/\delta_2)^{1/2}$ 时的有效系数。

### 3. 有表面惰性层存在时的有效系数。

活性均匀分布催化剂上裹一层惰性层,也是一种非均匀分布催化剂。惰性层的存在,加



(a) 活性分布



(b) 有效系数和惰性厚度的关系

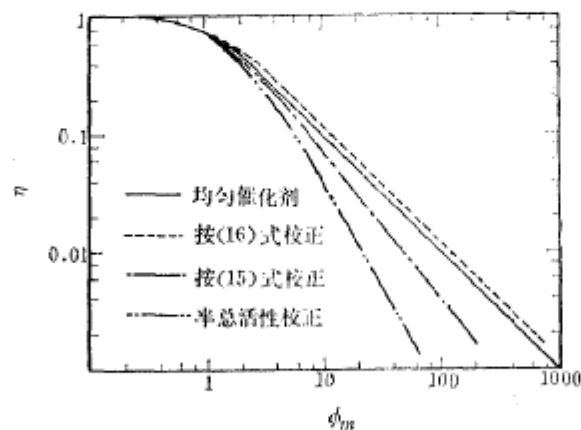
(c) 有效系数和 $\phi_m$ 的关系

图10 表面惰性层对有效系数的影响(片状颗粒)

长了扩散距离,使有效系数急剧减小。此时,表面处活性为零,显然(12)式不再适用。上节所述的当量有效层校正也不成功。但作者发现,如果不用(15)式的校正,而改为

$$\phi_m = \phi_0(\delta_2/\delta_1) \quad (16)$$

则可得到如图10的满意结果。

## 四、结 论

1. 求得了在下述条件下

催化剂形状:球形、圆柱形、片形;

反应级数:零级、一级、二级;

活性分布:指数分布、直线分布、阶梯分布(包括表面惰性层)、双峰分布;

活性非均匀分布催化剂颗粒的等温有效系数和西尔模数的关系,共64组。结果表明,活性分布趋向催化剂表层,使有效系数增大,反之则降低。

2. 在扩散控制区内,活性非均匀分布催化剂颗粒的有效系数和颗粒表面处的活性的平方根成正比。有效系数 $\eta_{非均匀}$ /有效系数 $\eta_{均匀}$ 的值只与活性分布函数有关,而与催化剂的形状和反应级数无关。

3. 以非均匀催化剂的当量有效层厚度 $\delta_2$ 与均匀催化剂的当量有效层厚度 $\delta_1$ 之比作为西尔模数的校正系数,则活性非均匀分布催化剂的有效系数和校正后西尔模数的关系曲线与均匀分布催化剂的有效系数和西尔模数的关系曲线相重合。对各种活性分布,校正系数都是 $(\delta_2/\delta_1)^{1/2}$ ,只有在有表面惰性层存在时,校正系数是 $\delta_2/\delta_1$ 。关联的最大偏差在扩散控制和动力学控制区小于5%,在过渡区为10%。

4. 由上述的2,3,已知活性分布就可以推算活性非均匀分布催化剂的有效系数。

## 符 号 说 明

|                                                         |                                      |
|---------------------------------------------------------|--------------------------------------|
| $a$ ——参数                                                | $P$ ——参数                             |
| $b$ ——参数                                                | $R$ ——颗粒的特性长度, L                     |
| $c$ ——参数                                                | $r$ ——距离, L                          |
| $C$ ——无因次浓度, $C = C_A/C_{AS}$                           | $S$ ——系数                             |
| $C_A$ ——颗粒内物质A的浓度, $ML^{-3}$                            | $x$ ——无因次距离, $x = r/R$               |
| $C_{AS}$ ——颗粒表面处物质A的浓度, $ML^{-3}$                       | $x_1$ ——无因次距离参数, $x_1 = r_1/R$       |
| $D_e$ ——有效扩散系数, $L^2T^{-1}$                             | $x_2$ ——无因次距离参数, $x_2 = r_2/R$       |
| $f(x)$ ——速率常数的分布函数                                      | $\delta_1$ ——均匀分布催化剂的有效层无因次厚度        |
| $k$ ——体积反应速率常数, $M^{(1-n)} \cdot T^{-1} \cdot L^3(n-1)$ | $\delta_2$ ——非均匀分布催化剂的有效层无因次厚度       |
| $k_c$ ——颗粒中心处的体积反应速率常数                                  | $\eta$ ——有效系数                        |
| $k_s$ ——颗粒外表面处的体积反应速率常数                                 | $\eta_0$ ——速率常数为 $k_0$ 的均匀分布催化剂的有效系数 |
| $k_p$ ——按颗粒平均的体积反应速率常数                                  | $\phi$ ——西尔模数 (Thiele Modulus)       |
| $m$ ——催化剂颗粒的形状因素。片状、圆柱形、球形分别为0,1,2                      | $\phi_0$ ——均匀分布催化剂的西尔模数              |
| $n$ ——以幂函数表示的动力学表达式中的反应级数                               | $\phi_m$ ——修正后西尔模数                   |

## 参 考 文 献

- [1] Chen, H. & Anderson, R. B., *J. Catalysis*, 43, 200 (1976).
- [2] Harriott, P., *J. Catalysis*, 14, 43 (1969).
- [3] Kim, K. S. & Kim, Y. G., Proc. 2nd World Chem. Engrg. Conference, 122 (1981).
- [4] Juang, H. D., Weng, H. S. & Wang, C. C., Proc. 7th Interntl. Congress on Catalysis, 866 (1980).
- [5] Komiyama, M., Morrill, R. P. & Harnsberger, H. F., *J. Catalysis*, 63, 35 (1980).
- [6] Shyr, Y. S. & Ernst, W. R., *J. Catalysis*, 63, 425 (1980).
- [7] 王建国、张嘉郁、庞礼, 中国化学会催化与动力学学术交流会议论文摘要汇编, DII (1981).
- [8] McAuthor, D. P., *Advan. Chem. Ser.*, 143, 85 (1975).
- [9] Kasaoka, S. & Sakata, Y., *J. Chem. Engrg. Japan*, 1, 138 (1968).
- [10] Shadman-Yazdi, F. & Peterson, E. E., *Chem. Engrg. Sci.*, 27, 227 (1972).
- [11] Corbett, W. E. & Luss, D., *Chem. Engrg. Sci.*, 29, 1473 (1974).
- [12] Villadsen, J., *Chem. Engrg. Sci.*, 31, 1212 (1976).
- [13] Becker, E. R. & Wei, J., *J. Catalysis*, 46, 365 (1977).
- [14] Becker, E. R. & Wei, J., *J. Catalysis*, 46, 372 (1977).
- [15] Nystrom, M., *Chem. Engrg. Sci.*, 33, 379 (1978).
- [16] Cottifredi, J. C., Genzo, E. E. & Quiroga, O. D., *Chem. Engrg. Sci.*, 36, 713 (1981).

## Isothermal Effectiveness Factors for Nonuniform Active Catalyst

Yuan Quan, Huang Binkun and Li Jingshan

*Dalian Institute of Chemical Physics Academia Sinica*

### (Abstract)

Isothermal effectiveness factors for slab, cylinder and sphere shaped catalysts with uniform or nonuniform intrinsic activity profiles have been investigated. In the case of zero-, first- and second-order kinetics, the effectiveness factors of pellets with increasing activity towards the pellet surface are larger than that of uniform active catalyst, and they are proportional to the square root of the activity at the pellet surface with significant diffusion effect. The effectiveness factor-Thiele modulus curves which are valid for both uniform and nonuniform catalysts have been obtained with the Thiele modulus modified by equivalent thickness of effective layer of the catalyst. Thus, the effectiveness factor for nonuniform active catalyst could be predicted with a maximum deviation of 5% in the case of significant or insignificant diffusion effect, but 10% in general.