

C307-M 催化剂上甲醇合成本征动力学研究

孙训¹, 李晓敏², 于昕瑶², 孙中华^{1*}, 陈海波², 钱俊峰¹, 陈群¹

(1. 常州大学石油化工学院, 江苏常州 213164; 2. 中石化南京化工研究院有限公司, 江苏南京 210048)

摘要: 利用等温积分反应器, 在压力 4~8 MPa、温度 473.15~553.15 K、空速 8 000~20 000 h⁻¹、进料组成为 $y_{\text{CO}} = 0.08 \sim 0.24$ 、 $y_{\text{CO}_2} = 0.03 \sim 0.12$ 、 $y_{\text{H}_2} = 0.64 \sim 0.75$ 、 $y_{\text{N}_2} = 0.05 \sim 0.13$ 的反应条件下, 对中石化南京化工研究院有限公司研制的 C307-M 催化剂进行本征动力学研究。基于 CO、CO₂ 竞争加氢合成甲醇的 Langmuir-Hinshelwood 型动力学模型, 根据所得实验数据, 采用遗传算法联合马夸特法优化动力学模型参数。数理统计检验表明, 所建立动力学模型是可信的。

关键词: C307-M 催化剂; 甲醇合成; 本征动力学; 高空速; 加氢

中图分类号: O643

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2025)09-0203-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2025.09.035

Intrinsic kinetics of methanol synthesis over C307-M catalyst

SUN Xun¹, LI Xiao-min², YU Xin-yao², SUN Zhong-hua^{1*}, CHEN Hai-bo²,
QIAN Jun-feng¹, CHEN Qun¹

(1. School of Petrochemical Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China;

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

Abstract: The intrinsic kinetics of C307-M catalyst, developed by Sinopec Nanjing Research Institute of Chemical Industry Co., Ltd., is studied through using an isothermal integral reactor under the reaction conditions that the pressure is 4~8 MPa, the temperature is 473.15~553.15 K, the space velocity is 8 000~20 000 h⁻¹, and the feed composition is as follows: $y_{\text{CO}} = 0.08 \sim 0.24$, $y_{\text{CO}_2} = 0.03 \sim 0.12$, $y_{\text{H}_2} = 0.64 \sim 0.75$ and $y_{\text{N}_2} = 0.05 \sim 0.13$. A Langmuir-Hinshelwood type kinetics model is employed to describe the competitive hydrogenation of CO and CO₂ to methanol. According to the experimental data, the kinetic model parameters are optimized by using a genetic algorithm combined with Levenberg-Marquardt method. Statistical tests confirm that the established kinetics model is reliable.

Key words: C307-M catalyst; methanol synthesis; intrinsic kinetics; high space velocity; hydrogenation

中国传统能源结构以煤炭为主, 造成了高碳排放。为了实现“双碳”目标, 中国需要大力推动清洁能源在现代化工领域的发展^[1]。甲醇作为一种重要的基础化学品和清洁燃料, 具有广泛的应用价值^[2]。它不仅是生产甲醛、乙酸、二甲醚等化工产品的关键原料, 还可直接作为燃料或燃料添加剂使用, 具备清洁、可再生的优势。甲醇的深加工与应用是各国竞相开发的重点领域之一, 推动甲醇生产装置向大型化发展已成为时代趋势^[3]。然而目前我国大型甲醇合成工艺包还依赖于进口, 这严重限制了我国的合成气制甲醇技术的发展^[4]。

近几十年来, 我国甲醇合成催化剂研究一直在不断进步^[5-8]。其中, 中石化南京化工研究院有限公司(南化研究院)和西南化工研究设计院有限公司(西南院)在甲醇合成催化剂制备技术及催化理论的研究方面成果显著^[9-13], 陆续开发出 C301 型^[14]、C302 型^[15]、NC306 型^[16]、XNC-98 型^[17]、

NC309 型^[18]等一系列适用于中低压的甲醇合成催化剂, 已针对这些催化剂建立了适宜的动力学模型, 并成功应用于工业优化设计中。而本次研究使用的 C307-M 型催化剂是一款新型高效的甲醇合成催化剂, 已在工业生产中得到应用, 且取得了显著的经济效益和社会效益^[19]。为了更好地满足 C307-M 型催化剂的工业生产应用, 此次实验所采用的温度范围为 473.15~553.15 K、压力范围 4~8 MPa、空速范围 8 000~20 000 h⁻¹。高空速的设计研究, 对提高设计大型甲醇合成装置有重大意义。

本研究依托于中国石油化工股份有限公司的“甲醇合成催化剂工业单管试验研究”项目。基于实验数据, 采用有效的动力学模型和算法进行优化与参数估计, 最终建立适合工业应用的本征动力学方程, 为国产大型甲醇装置的反应器设计和优化提供了技术依据。实现大型甲醇合成工艺包的自主开发, 不仅可以推动绿色甲醇合成催化材料制备技术

收稿日期: 2024-12-20; 修回日期: 2025-07-04

基金项目: 中石化技术开发课题(223139)

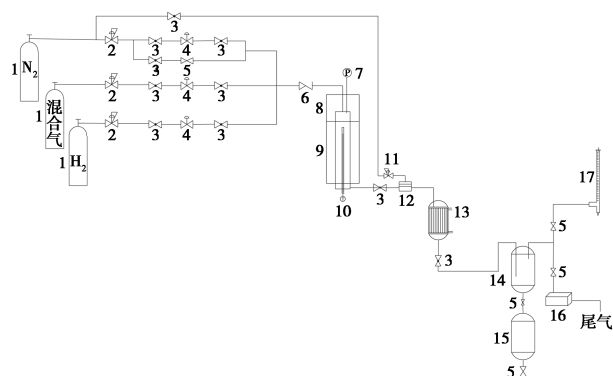
作者简介: 孙训(1998-), 男, 硕士生, 研究方向为工业催化, xunsun9988@163.com; 孙中华(1976-), 男, 本科, 副研究员, 研究方向为工业催化, 通讯联系人, sunzhonghua@cczu.edu.cn。

的发展,也能够促进现代煤化工产业的进步,有效缓解我国能源结构失衡的问题,对我国能源安全具有较好的保障。

1 实验

1.1 实验流程

实验流程如图 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,脱除尘粒后,通过压力表监测系统压力,再通过质量流量计控制一定流量进入等温积分反应器中反应。反应后的高温高压气体经背压阀和冷凝罐,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



1—气瓶;2—减压阀;3—球阀;4—流量计;5—针阀;6—单向阀;
7—压力表;8—预热炉;9—反应器;10—测温;11—背压阀;
12—双级控压;13—冷凝器;14—气液分离器;15—液体收集罐;
16—安捷伦气相色谱仪;17—皂膜流量计

图 1 实验流程图

行实时在线分析,采用皂膜流量计测其尾气流量,最终两路气体均放空。

1.2 实验条件

为了更好地适配 C307-M 型催化剂的工业生产与大型甲醇工艺包设计,确定了以下的实验条件:反应温度 473.15~553.15 K、压力 4~8 MPa,空速 8 000~20 000 h⁻¹,原料气气体组成: $y_{\text{CO}} = 0.08 \sim 0.24$ 、 $y_{\text{CO}_2} = 0.03 \sim 0.12$ 、 $y_{\text{H}_2} = 0.64 \sim 0.75$ 、 $y_{\text{N}_2} = 0.05 \sim 0.13$ 。装填 20~40 目 C307-M 型催化剂 1.134 g,与质量比为 1:1 的同目数石英砂均匀混合装填,由文献[20]可知,在此操作条件下,消除了内、外扩散对反应的影响。

所采用的实验装置为天津鹏翔科技有限公司生产的等温积分反应器,本装置装配有不锈钢内衬石英管反应器,不锈钢反应器尺寸为 $\Phi(25 \times 6 \times 600)$ mm,内衬 $\Phi(12 \times 2 \times 650)$ mm,整个加热炉炉长 480 mm,恒温区长度为 150 mm。为了保证反应器的控温精度,整个反应加热炉采用 3 段加热功率。在加热瓦最敏感区设置加热控制热电偶并由相应控制点进行控制。为了消除由于电加热炉瓦不均匀造成的传热温差,用反应器内温度值反馈控制炉瓦加热值。为了测定催化剂床层内真实反应温度,在反应器催化剂床层内插有 $\Phi(3 \times 0.5)$ mm 金属管,用于测量床层轴向温度分布。

1.3 实验数据与处理

根据实验要求,进行正交实验设计,测得在不同温度、压力、空速、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 1。

表 1 本征动力学实验结果

序号	T/K	P/MPa	$N_{\text{in}}/(\text{mol} \cdot \text{h}^{-1})$	y_{in}			y_{out}		
				$\text{H}_2/\%$	$\text{CO}/\%$	$\text{CO}_2/\%$	$\text{H}_2/\%$	$\text{CO}/\%$	$\text{CO}_2/\%$
1	473.15	7.94	0.6128	0.6663	0.2456	0.0280	0.6255	0.2209	0.0274
2	493.55	6.95	0.3574	0.6663	0.2456	0.0280	0.6226	0.2171	0.0287
3	513.65	5.97	0.7619	0.6663	0.2456	0.0280	0.6225	0.2188	0.0276
4	533.55	4.96	0.4590	0.6663	0.2456	0.0280	0.6030	0.2008	0.0312
5	553.65	4.03	0.8978	0.6663	0.2456	0.0280	0.6160	0.2093	0.0309
6	493.75	8.03	0.7821	0.7104	0.2003	0.0460	0.6669	0.1746	0.0419
7	534.05	5.99	0.4890	0.7104	0.2003	0.0460	0.6385	0.1284	0.0561
8	553.85	5.01	0.8948	0.7104	0.2003	0.0460	0.6587	0.1476	0.0538
9	473.65	4.02	0.6541	0.7104	0.2003	0.0460	0.6716	0.1769	0.0427
10	553.75	7.99	0.3431	0.6571	0.1578	0.0688	0.5888	0.1045	0.0735
11	473.65	7.04	0.5267	0.6571	0.1578	0.0688	0.6086	0.1377	0.0614

续表

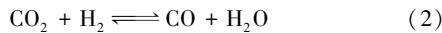
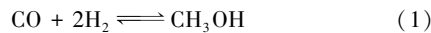
序号	T/K	P/MPa	$N_{in}/$ ($\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}$)	y_{in}			y_{out}		
				$\text{H}_2/\%$	$\text{CO}/\%$	$\text{CO}_2/\%$	$\text{H}_2/\%$	$\text{CO}/\%$	$\text{CO}_2/\%$
12	494.15	6.03	0.8889	0.6571	0.1578	0.0688	0.5739	0.1061	0.0666
13	534.25	4.00	0.6015	0.6571	0.1578	0.0688	0.6001	0.1096	0.0750
14	494.15	6.02	0.3215	0.7101	0.1027	0.0898	0.6680	0.0885	0.0787
15	513.85	4.99	0.7568	0.7101	0.1027	0.0898	0.6660	0.0875	0.0784
16	534.25	4.03	0.3077	0.7101	0.1027	0.0898	0.6748	0.0716	0.0911
17	513.95	8.02	0.7088	0.7623	0.0323	0.1170	0.6987	0.0254	0.0889
18	533.65	6.97	0.4765	0.7623	0.0323	0.1170	0.6952	0.0224	0.0886
19	474.45	4.97	0.9014	0.7623	0.0323	0.1170	0.7330	0.0279	0.1047
20	493.85	4.01	0.6081	0.7623	0.0323	0.1170	0.7227	0.0271	0.1000

注: T 为温度, K ; P 为压力, MPa ; y 为摩尔分数; in 为反应器进口; out 为反应器出口。

2 动力学模型及参数估计

2.1 动力学模型

根据参考文献[21], 可知含有 CO 、 CO_2 、 H_2 的原料气在甲醇合成催化剂上进行了以下 3 个主要反应:



整个反应体系中, 选取 CO 、 CO_2 为关键组分, CO 、 CO_2 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, 用气相中的各组分的逸度来表示反应速率:

$$r_{\text{CO}} = \frac{dN_{\text{CO}}/dW}{(1 + K_{\text{CO}}f_{\text{CO}} + K_{\text{CO}_2}f_{\text{CO}_2} + K_{\text{H}_2}f_{\text{H}_2})^3} = [k_1 f_{\text{CO}} f_{\text{H}_2}^2 (1 - \beta_1)] / \quad (4)$$

$$r_{\text{CO}_2} = \frac{dN_{\text{CO}_2}/dW}{(1 + K_{\text{CO}}f_{\text{CO}} + K_{\text{CO}_2}f_{\text{CO}_2} + K_{\text{H}_2}f_{\text{H}_2})^4} = [k_2 f_{\text{CO}_2} f_{\text{H}_2}^3 (1 - \beta_2)] / \quad (5)$$

式中: $\beta_1 = f_m / (K_{f_1} f_{\text{CO}} f_{\text{H}_2}^2)$, $\beta_2 = (f_m f_{\text{H}_2\text{O}}) / (K_{f_2} f_{\text{CO}_2} f_{\text{H}_2}^3)$ 。

式(1)、(3)反应用逸度来表示其平衡常数, 分别用符号 K_{f_1} 、 K_{f_2} 代表, 各组分的逸度是用 SHBWR 状态方程进行计算得到的。

式(4)、(5)中反应速率常数 k 和吸附常数 K 表示如下:

$$k_1 = k_{0,1} \exp(-E_1/RT) \quad (6)$$

$$k_2 = k_{0,2} \exp(-E_2/RT) \quad (7)$$

$$K_{\text{CO}} = \exp[a_{\text{CO}} - b_{\text{CO}}(1/T - 1/\bar{T})] \quad (8)$$

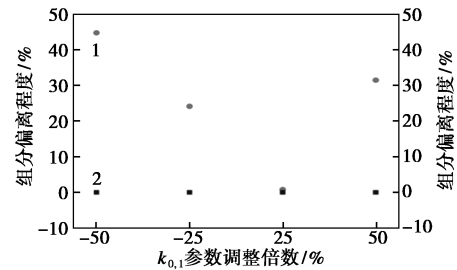
$$K_{\text{CO}_2} = \exp[a_{\text{CO}_2} - b_{\text{CO}_2}(1/T - 1/\bar{T})] \quad (9)$$

$$K_{\text{H}_2} = \exp[a_{\text{H}_2} - b_{\text{H}_2}(1/T - 1/\bar{T})] \quad (10)$$

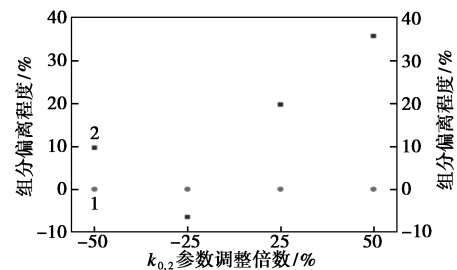
式中: $\bar{T} = 513.75 \text{ K}$, 表示实验的平均温度。

2.2 灵敏度分析

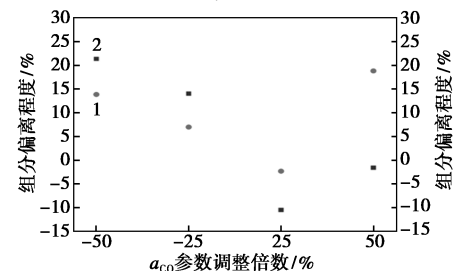
为了更好的研究动力学模型中各参数对整体的影响, 对现有模型进行了灵敏度分析^[22], 分别对其其中 10 个参数 $k_{0,1}$ 、 $k_{0,2}$ 、 a_{CO} 、 a_{CO_2} 、 a_{H_2} 、 b_{CO} 、 b_{CO_2} 、 b_{H_2} 、 E_1 、 E_2 进行增大减小 25%、50%。对比出口 CO 、 CO_2 组分变化偏差。经分析可知, 活化能对 E_1 、 E_2 拟合数据影响最大, 氢气吸附常数的指前因子 a_{H_2} 也有较大影响, 具体结果如图 2。



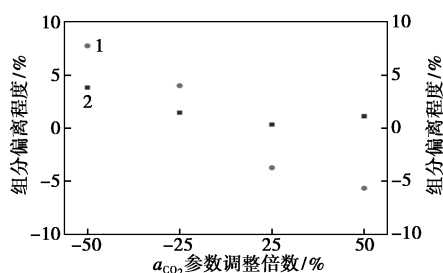
(a) 参数 $k_{0,1}$ 灵敏度分析图



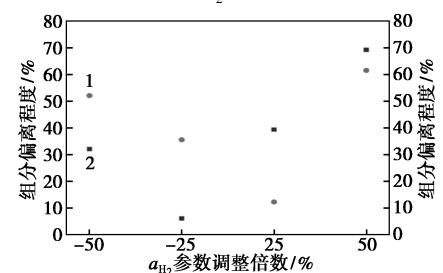
(b) 参数 $k_{0,2}$ 灵敏度分析图



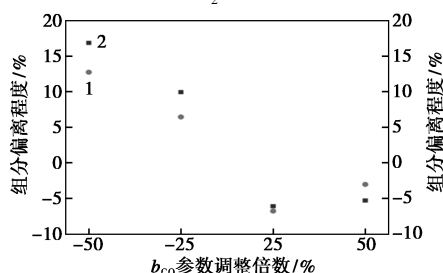
(c) 参数 a_{CO} 灵敏度分析图



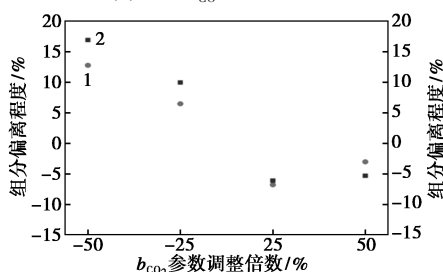
(d) 参数 a_{CO_2} 灵敏度分析图



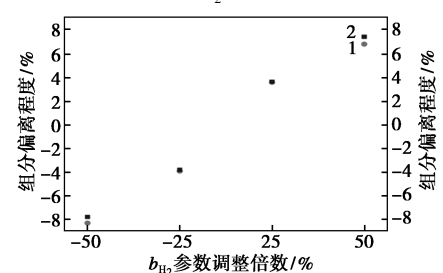
(e) 参数 a_{H_2} 灵敏度分析图



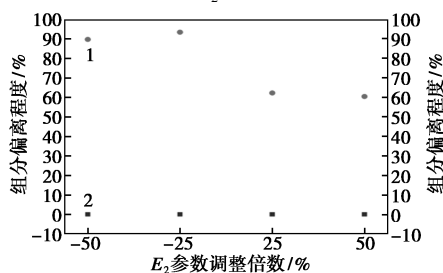
(f) 参数 b_{CO} 灵敏度分析图



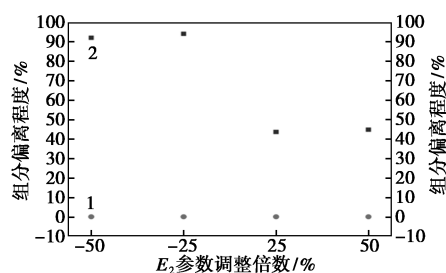
(g) 参数 b_{CO_2} 灵敏度分析图



(h) 参数 b_{H_2} 灵敏度分析图



(i) 参数 E_1 灵敏度分析图



(j) 参数 E_2 灵敏度分析图

1—CO;2—CO₂

图 2 参数灵敏度分析图

2.3 参数估计

对于本征动力学模型,得到实验所测得的数据后,以关键组分 CO、CO₂ 摩尔分数的实验值与模型计算值的残差平方和为参数估值的目标函数,如式(11)所示:

$$F_{obj} = \sum_{j=1}^M [(y_{CO_2,out,j} - y_{CO_2,out,j,c})^2 + (y_{CO,out,j} - y_{CO,out,j,c})^2] \quad (11)$$

用编程对动力学方程式中的参数进行估值。然后对模型进行检验,最终确定结果是否可靠。

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。

基于本征动力学实验的原始数据,结合改进的遗传算法和马夸特法,求得本征动力学方程参数。

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 其结果如表 2 所示。

表 2 参数模拟结果

参数	数值	参数	数值
$k_{0,1}$	210.568	a_{CO_2}	-23.843
$k_{0,2}$	83.231	a_{H_2}	-19.896
$E_1/(J \cdot mol^{-1})$	5.239×10^4	b_{CO}	-4.697×10^4
$E_2/(J \cdot mol^{-1})$	9.427×10^4	b_{CO_2}	6.222×10^4
a_{CO}	-12.235	b_{H_2}	1.0005×10^4

各反应速率常数 k 和吸附常数 K 表示如下:

$$k_1 = 210.568 \exp(-5.239 \times 10^4 / RT) \quad (12)$$

$$k_2 = 83.231 \exp(-9.427 \times 10^4 / RT) \quad (13)$$

$$K_{CO} = \exp[-12.235 + 4.697 \times 10^4 (1/T - 1/\bar{T})] \quad (14)$$

$$K_{CO_2} = \exp[-23.843 - 6.222 \times 10^4 (1/T - 1/\bar{T})] \quad (15)$$

$$K_{H_2} = \exp[-19.896 - 1.0005 \times 10^5 (1/T - 1/\bar{T})] \quad (16)$$

2.4 动力学方程检验

由文献[23]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。

$$\rho^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^M (y_{i,\text{exp}} - y_{i,\text{cat}})^2}{\sum_{i=1}^M y_{i,\text{exp}}^2} \quad (17)$$

$$F = \frac{\left\{ \sum_{i=1}^M y_{i,\text{exp}}^2 - \left[\sum_{i=1}^M (y_{i,\text{exp}} - y_{i,\text{cat}})^2 \right] \right\} / M_P}{\left[\sum_{i=1}^M (y_{i,\text{exp}} - y_{i,\text{cat}})^2 / (M - M_P) \right]} \quad (18)$$

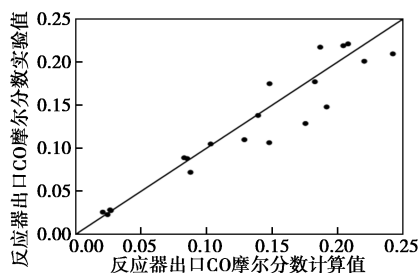
式中: ρ^2 为决定性指标; F 为回归均方和与模型残差均方和的比; $F_{0.05}$ 为显著水平 5% 相应自由度下的 F 值, 由查表可知。

对所求动力学方程进行检验, 结果如表 3 所示。

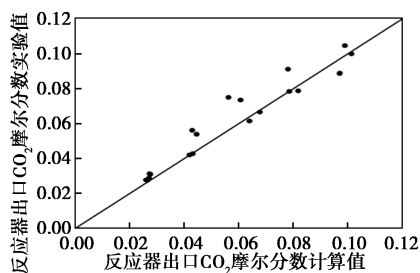
表 3 动力学模型统计检验结果

E_q	M	M_P	ρ^2	F	$F_{0.05} \times 10$
(4)	20	8	0.9749	58.17	25.5
(5)	20	8	0.9873	116.15	25.5

由表 3 可以看出, $\rho^2 > 0.9$ 、 $F > 10F_{0.05}$, 证明该模型在所设计的实验条件下是适宜的, 所得到的本征动力学方程也是适宜的。反应器出口 CO、CO₂ 计算值和实验值的比较如图 3 所示, 实验点分布两侧, 偏差较小。



(a) 反应器出口 CO 摩尔分数计算值与实验值比较



(b) 反应器出口 CO₂ 摩尔分数计算值与实验值比较

图 3 反应器出口组分计算值与实验值比较

3 结论

在压力为 4~8 MPa, 温度为 473.15~553.15 K, 空速为 8 000~20 000 h⁻¹, 原料气组成为 $y_{\text{CO}} = 0.08 \sim 0.24$ 、 $y_{\text{CO}_2} = 0.03 \sim 0.12$ 、 $y_{\text{H}_2} = 0.64 \sim 0.75$ 、 $y_{\text{N}_2} = 0.05 \sim 0.13$ 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 甲醇合成催化剂的本征动力学方程和模型参数。由统计结果检验和残差分析可知, 所得到的本征动力学方程可较好的描述反应状态。

参考文献

- [1] 张臻烨, 胡山鹰, 金涌. 2060 中国碳中和——化石能源转向化石资源时代[J]. 现代化工, 2021, 41(6): 1-5.
- [2] 于昕瑶, 杨杰, 檀结东, 等. 甲醇合成技术现状及其发展趋势[J]. 能源化工, 2024, 45(3): 12-20.
- [3] 靳杰, 陈艳, 靳政莹. “双碳”目标下发展甲醇经济的思考[J]. 现代工业经济和信息化, 2023, 13(9): 190-192.
- [4] 雷少成. 180×10⁴ t/a 甲醇装置合成催化剂国产化应用探析[J]. 低碳化学与化工, 2024, 49(5): 15-20.
- [5] 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.
- [6] 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.
- [7] 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.
- [8] 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.
- [9] 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.
- [10] 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.
- [11] 李忠于. 工业甲醇合成催化剂性能与结构的研究[J]. 天然气化工(C1 化学与化工), 2021, 46(2): 31-38.
- [12] 蔡洪城, 周菊发, 孙晨, 等. 工艺条件对甲醇合成催化剂性能的影响[J]. 工业催化, 2022, 30(7): 49-55.
- [13] 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.
- [14] 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.
- [15] 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, (4): 34-36.
- [16] 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, (3): 258-262.
- [17] 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, (5): 433-436, 440.
- [18] 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.
- [19] 陈海波. 大型甲醇装置用 C307-M 型催化剂的开发与应用[R]. 南京: 中石化南京化工研究院有限公司, 2017.
- [20] 陈闽松, 姚佩芳, 房鼎业, 等. 加压铜基催化剂上 CO-H₂ 合成甲醇本征动力学[J]. 天然气化工(C1 化学与化工), 1989, (6): 23-28.
- [21] 李建伟, 李成岳, 蒋小川, 等. C302 铜基催化剂上甲醇合成的动力学研究 I. 动力学模型[J]. 催化学报, 2000, (6): 551-555.
- [22] 张均利, 宋维端, 王弘轼, 等. C301 铜基催化剂甲醇合成反应动力学(II) 宏观动力学模型[J]. 化工学报, 1988, (4): 409-415.
- [23] 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. ■