

## F-T合成烃类产物分布随反应时间的变化

钟慧琼, 李明, 张丽珍, 杨骏

(暨南大学化学系, 广东广州510632)

**[摘要]** 在固定床反应器上,详细考察了反应时间对Fe-Mn催化剂F-T合成产物分布的影响. 分别研究了反应200和1 000 h后催化剂的F-T合成动力学,采用非线性遗传算法对实验数据进行回归,获取了不同反应期间的动力学参数. 结果发现,反应200和1 000 h的链增长活化能分别为60.6和75.5  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,表明随反应时间的增加,催化剂的链增长的能垒增大,这可以合理解释Fe催化剂随反应时间增加F-T合成产物向低分子烃变化的趋势.

**[关键词]** F-T合成; Fe-Mn催化剂; 烃类产物分布

**[中图分类号]** O643 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1 000-9965(2008)05-0487-04

## Effect of reaction time on the hydrocarbon product distribution of Fischer-Tropsch synthesis

ZHONG Hui-qiong, LI Ming, ZHANG Li-zhen, YANG Jun

(Department of Chemistry, Jinan University, Guangzhou 510632, China)

**[Abstract]** The effect of reaction time on the product distribution of Fischer-Tropsch synthesis over a Fe-Mn catalyst has been investigated in a fixed bed reactor. The kinetic experiments were carried out after 200 and 1 000 h time on stream, respectively. The kinetic parameters were obtained by regression the data using non-linear genetic algorithm method. The results show that the activation energies of chain growth are 60.6 and 75.5  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  after 200 and 1 000 h time on stream, respectively. The energy barrier of chain growth increases with the increasing of time on stream, and this can well explain the tendency of Fischer-Tropsch product to low molecular hydrocarbon with the increment of time on stream over Fe-based catalysts.

**[Key words]** Fischer-Tropsch synthesis; Fe-Mn catalyst; hydrocarbon Product distribution

F-T合成作为替代方法,可将煤、天然气、生物质等其它碳源经由合成气转化为马达燃料和化工原料,近年来再次成为研究的热点<sup>[1-3]</sup>. 由于所有含S和N的化合物在合成步骤前已被除去,因而F-T产物不含S,用作马达燃料也不会释放 $\text{NO}_x$ . 故从经济

和环境的角度,F-T合成都极具潜力. Fe因价廉易得,是F-T合成最重要的一类催化剂. 1976年Bussemeier等<sup>[4]</sup>首次报道了在Fe-Mn催化剂上可高选择性地获得低碳稀烃( $\text{C}_2\text{-C}_4$ ),这些烯烃既可直接作为化工原料,也可经叠合反应转化为马达燃料.

**[收稿日期]** 2008-05-28

**[基金项目]** 国家科技部863项目(2001AA523010);中科院重大知识创新项目(KGCX1-SW-02)

**[作者简介]** 钟慧琼(1983-),女,硕士研究生. 研究方向:多相催化. 通讯作者:杨骏, Tel: (020)-85220223, E-mail: tyangji@jnu.edu.com.

钟炳等<sup>[5]</sup>开发出一种新型高效 Fe-Mn 催化剂,并进行了 3 000 h 的合成油工单管模式试验. 吉媛媛等<sup>[6]</sup>随后对该催化剂的反应性能及产物分布进行了初步的考察. 白亮等<sup>[7]</sup>在浆态床反应器中考察了此催化剂的反应性能. 由于 Fe 催化剂在还原和运行过程中晶相不断变化<sup>[8-10]</sup>,不同运行期间的催化性能和产物分布会发生变化. 鉴于此,本研究小组<sup>[11-13]</sup>在固定床积分反应器上详细考察了该催化剂在稳定运行 200、900 和 1 800 h 的催化性能. 结果表明,随反应时间的增加,产物分布朝生成低分子烃方向变化,但导致这一趋势的原因还不清楚. 为此,我们拟分别获取催化剂稳定运行 200 和 1 000 h 后的动力学实验数据,并采用自建详细机理动力学模型进行参数回归,预期能了解催化剂在不同运行期间的动力学本质特征. F-T 合成反应产物是烃类和含氧化合物组成的复杂体系,过程开发的一个关键问题就是产物的控制,这与催化剂上的反应动力学及机理密切相关. 因而从基础理论和应用的角度,这一研究都非常必要.

## 1 实验部分

本实验所用 Fe-Mn 催化剂比表面积、孔容、孔直径和 Fe/Mn 原子比分别为:188 ~ 208 m<sup>2</sup>/g、0.29 ~ 0.31 cm<sup>3</sup>/g、6.0 nm 和 3.36. 实验过程中采用自行设计的固定床积分反应器对催化剂进行评价. 反应管为 1 000 mm × 20 mm × 3 mm 无缝不锈钢管,反应温度通过盐浴加热的方式进行控制.

(1) 1 000 h 动力学实验 催化剂装填量 3.58 g (3 cm<sup>3</sup>), 40 ~ 60 目. 催化剂还原后,在 270 ~ 280 °C 进行了 1 000 h 的稳定性实验. 然后在催化反应中

期,在 283 ~ 328 °C,反应压力 1.0 ~ 3.0 MPa,  $r_{H_2}/r_{CO} = 1.0 \sim 3.0$ ,按正交实验设计获取动力学数据. 每次改变反应条件后,均先稳定 12 h 左右,待催化剂完全稳定之后,将冷阱和热阱中的产物尽可能排净后,再进行 12 h 左右的反应,在此过程中收集的产物用于分析,即可保证操作过程数据的可靠性. 实验的详细描述见文献[13].

(2) 200 h 动力学实验 催化剂装填量 4.01 g (3 cm<sup>3</sup>), 60 ~ 80 目. 催化剂还原后,稳定反应 200 h 后,在 250 ~ 290 °C,反应压力 1.0 ~ 2.5 MPa,  $r_{H_2}/r_{CO} = 0.67 \sim 2.0$ ,采集动力学数据.

产物的收集和分析与文献[11-13]相同.

## 2 结果与讨论

### 2.1 反应时间对产物分布的影响

在 270 ~ 280 °C, 2.3 MPa、2 300 h<sup>-1</sup>和  $r_{H_2}/r_{CO} = 2.0$  进行了 960 h 的稳定性实验,反应最初在 270 °C 进行,反应 100 h 后,缓慢升温至 283 °C 反应,反应结果列于表 1 和表 2. 由表 1 可见,在整个反应期间,催化剂的 CO 转化率始终保持在 96% 左右, CO<sub>2</sub> 选择性在 36.7% ~ 40.3% 之间. 表 2 中,随着反应时间的增加,甲烷的选择性逐渐增大,由 13.3% 变至 16.9%; C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> 烷烃的选择性也逐渐增大, C<sub>5</sub><sup>+</sup> 的选择性逐渐减小,由 54.8% 降至 49.4%. 这一产物随反应时间增加有向低分子烃方向变化的趋势,有研究者<sup>[14-16]</sup>在其他 Fe 催化剂上也得到过相同的结果. Bukur 等<sup>[15]</sup>分别在固定床和浆态床反应器上考察了商业 Ruhrchemie 催化剂(Fe-Cu-K)的反应性能,在两种反应器上都得到产物分布随反应时间增加逐渐向低分子烃(CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>)移动,同时 C<sub>12</sub> 减

表 1 反应时间对催化剂性能的影响

反应时间 /h	温度 /°C	压力 /MPa	空速 /(10 <sup>-4</sup> Nm <sup>3</sup> kg <sup>-1</sup> ·cat <sup>-1</sup> ·s <sup>-1</sup> )	CO 转化率 /%	H <sub>2</sub> 转化率 /%	$r_{H_2}/r_{CO}$ (原料气)	$r_{H_2}/r_{CO}$ (尾气)	CO <sub>2</sub> 选择性 /%
34	270	2.30	5.10	94.80	43.70	2.00	21.55	36.09
83	270	2.30	5.10	94.60	40.10	2.00	22.13	40.88
180	283	2.30	5.10	96.10	44.30	2.00	28.33	8.71
273	283	2.30	5.10	96.90	47.60	2.00	34.35	39.13
404	283	2.30	5.10	95.90	41.70	2.00	28.61	36.73
516	283	2.30	5.10	96.40	44.60	2.00	30.43	39.27
641	283	2.30	5.10	96.00	47.40	2.00	25.95	40.37
845	283	2.30	5.10	96.10	45.80	2.00	27.25	38.70
960	283	2.30	5.10	96.00	44.80	2.00	28.21	38.80

表2 反应时间对烃类产物分布的影响

t/h	C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub> <sup>0</sup>	C <sub>2</sub> <sup>=</sup>	C <sub>3</sub> <sup>0</sup>	C <sub>3</sub> <sup>=</sup>	C <sub>4</sub> <sup>0</sup>	C <sub>4</sub> <sup>=</sup>	C <sub>2-4</sub> <sup>=</sup> /%	C <sub>2-4</sub> <sup>=</sup> /C <sub>2-4</sub> <sup>0</sup>	C <sub>5</sub> <sup>+</sup>
34	7.51	3	5.31	1.76	7.63	1.51	6.04	18.99	2.89	67.24
83	9.39	4.26	5.18	2.18	8.15	1.83	6.19	19.51	2.19	62.82
180	13.35	6.17	5.35	2.77	8.82	2.07	6.58	20.75	1.70	54.89
273	14.44	7.04	4.81	2.94	8.91	2.11	6.46	20.18	1.48	53.29
404	15.62	7.41	4.87	3.32	8.61	2.31	6.68	20.16	1.38	51.19
516	16.80	8.20	4.91	3.55	9.08	2.51	6.63	20.62	1.28	48.33
641	16.76	8.20	4.85	3.63	9.28	2.51	7.05	21.18	1.30	47.72
845	16.84	8.24	4.39	3.59	8.47	2.49	6.37	19.23	1.18	49.61
960	16.90	8.30	4.41	3.63	8.50	2.48	6.40	19.21	1.17	49.40

少的趋势。Donnelly 等<sup>[16]</sup>采用与前者同样的催化剂,浆态床反应器1 300 h的运行实验也观察到合成产物的平均分子质量随反应时间延长而降低的现象。但他们都未对此现象作进一步的解释。众所周知,即使是还原完全的Fe催化剂在F-T合成过程中晶相仍会不断变化<sup>[8-9]</sup>,不同运行期间的催化性能和产物分布均不同。但Fe催化剂的晶相组成复杂,且在反应过程中晶相仍不断的变化,对其组成原位进行准确分析极具难度,因而,关于催化剂晶相组成和反应性能的关联,目前仍没有明确的结论。

2.2 不同运行期间的动力学

我们分别收集了催化剂稳定运行200和1 000 h的动力学实验数据,并采用自建的详细机理动力学进行参数回归,预期能了解催化剂在不同运行期间的动力学本质特征。模型采用文献[13]筛选出的最优模型,亚烷基链增长为决速步骤,参数的回归方法同前。

表3中列出了两组不同运行期间的动力学的参数值。实验A和实验B分别为稳定运行200和1 000 h后实验。由表可见,实验A的链增长活化能

的估计值 $E_s$ 为60.6 kJ·mol<sup>-1</sup>大大低于实验B的75.5 kJ·mol<sup>-1</sup>。甲烷、烷烃和烯烃生成的活化能分别为100.0、118.2和103.2 kJ·mol<sup>-1</sup>与实验B略有不同(分别为97.4、111.5和97.4 kJ·mol<sup>-1</sup>)。实验A的甲烷、烷烃和烯烃生成速率比实验B快,表明反应1 000 h后催化剂活性有所降低。随反应时间增加而显著变大的链增长活化能,说明亚甲基插入到金属-烷基链中需克服更高的能垒,这可能就是为什么合成产物随反应时间增加而向低分子烃方向移动的原因。由于F-T合成反应产物是烃类和含氧化合物组成的复杂体系,过程开发的一个关键问题就是产物的控制。因而对催化剂不同运行期间的反应性能极其机理进行研究,从基础理论和工程应用的角度,都非常必要。

研究结果表明,随反应时间的增加,催化剂的链增长的能垒增大,反应200和1 000 h的链增长活化能分别为60.6和75.5 kJ·mol<sup>-1</sup>,这可以合理解释Fe催化剂随反应时间增加F-T合成产物向低分子烃变化的趋势。

表3 不同反应期间的动力学参数<sup>1)</sup>

参数	实验A	实验B	单位	参数	实验A	实验B	单位
$k_{s,0}$	$9.4 \times 10^2$	$7.9 \times 10^3$	mol·g <sup>-1</sup> ·s <sup>-1</sup> ·bar <sup>-1</sup>	$E_v$	65.9	58.4	kJ·mol <sup>-1</sup>
$E_s$	60.6	75.5	kJ·mol <sup>-1</sup>	$k_{-s}$	$5.5 \times 10^{-5}$	$2.8 \times 10^{-5}$	mol·g <sup>-1</sup> ·s <sup>-1</sup> ·bar <sup>-1</sup>
$k_{7M,0}$	$7.0 \times 10^6$	$2.0 \times 10^6$	mol·g <sup>-1</sup> ·s <sup>-1</sup> ·bar <sup>-1</sup>	$K_v$	$1.4 \times 10^{-2}$	$2.8 \times 10^{-2}$	bar <sup>-0.5</sup>
$E_{7M}$	100.0	97.4	kJ·mol <sup>-1</sup>	$K_1$	9.5	2.6	bar <sup>-1</sup>
$k_{7,0}$	$2.0 \times 10^7$	$1.1 \times 10^6$	mol·g <sup>-1</sup> ·s <sup>-1</sup> ·bar <sup>-1</sup>	$K_2$	$9.3 \times 10^{-4}$	$1.7 \times 10^{-3}$	bar <sup>-1</sup>
$E_7$	118.2	111.5	kJ·mol <sup>-1</sup>	$K_3$	0.26	$8.3 \times 10^{-2}$	
$k_{8,0}$	$6.5 \times 10^4$	$8.8 \times 10^3$	mol·g <sup>-1</sup> ·s <sup>-1</sup>	$K_4$	1.0	1.2	bar <sup>-1</sup>
$E_8$	103.2	97.4	kJ·mol <sup>-1</sup>	$K_6$	0.28	0.10	
$k_{v,0}$	5.2	3.4	mol·g <sup>-1</sup> ·s <sup>-1</sup> ·bar <sup>-1.5</sup>				

1) 实验A的反应条件:温度:523~563 K,  $r_{H_2}/r_{CO}$ :0.67~2.0,压力:1.0~2.5 MPa,空速:2.2~8.6 l/g Cat h,反应时间为200 h。实验B的反应条件:温度:553~601 K,  $r_{H_2}/r_{CO}$ :1.0~3.0,压力:1.0~3.0 MPa,空速:5.9~15.4 l/g Cat h,反应时间为1 000 h。

## [参考文献]

- [1] DRY M E. The Fischer-Tropsch process: 1950 - 2000 [J]. Catal Today, 2002, 71: 227 - 241.
- [2] VAN DER LAAN G P, BEENACKERS A A C M. Kinetics and selectivity of the Fischer-Tropsch synthesis: a literature review[J]. Catal Rev Sci Eng, 1999, 41(3 - 4): 255 - 318.
- [3] LIU Zhi-pan, HU P. A new sight into Fischer-Tropsch synthesis[J]. J Am Chem Soc, 2002, 124(39): 11568 - 11569.
- [4] BUSSEMIER B, FROHNING C D, CORNILS B. Lower olefins via Fischer-Tropsch [J]. Hydrocarbon Process, 1976, 55(11): 105 - 112.
- [5] 钟炳, 王琴, 彭少逸. 由合成气经烯烃合成汽油的方法[P]. 中国专利: 95106 156. 9: 1996, 12.
- [6] JI Yuan-yuan, XIANG Hong-wei, YANG Ji-li, et al. Effect of reaction conditions on the product distribution during Fischer-Tropsch synthesis over an industrial Fe-Mn catalyst[J]. Appl Catal A-Gen, 2001, 214(1): 77 - 86.
- [7] BAI Liang, XIANG Hong-wei, LI Yong-wang, et al. Slurry phase Fischer-Tropsch synthesis over a manganese-promoted iron ultradine particle catalyst[J]. Fuel, 2002, 81: 1577 - 1581.
- [8] BUKUR D B, LANG Xiao-su, DING Yun-jie. Pretreatment effect studies with a precipitated iron Fischer-Tropsch catalyst in a slurry reactor[J]. Appl Catal A-Gen, 1999, 186: 255 - 275.
- [9] JIN Ya-ming, DAYTE A K. Phase transformation in iron Fischer-Tropsch catalysts during temperature-programmed reduction[J]. J Catal, 2000, 196(1): 8 - 17.
- [10] SAULT A G, DAYTE A K. An auger electron spectroscopy study of the activation of iron Fischer-Tropsch catalysts: II. carbon monoxide activation[J]. J Catal, 1993, 140(1): 136 - 149.
- [11] 刘颖, 杨骏, 白亮, 等. Fe-Mn 催化剂对 F-T 合成催化性能 I. 初期反应性能[J]. 催化学报, 2003, 24(4): 299 - 304.
- [12] 杨骏, 刘颖, 李苑, 等. Fe-Mn 催化剂对 F-T 合成催化性能 II. 中后期反应性能[J]. 催化学报, 2003, 24(5): 343 - 349.
- [13] YANG Jun, LIU Ying, CHANG Jie, et al. Detailed kinetics of Fischer-Tropsch synthesis on an industrial Fe-Mn catalyst[J]. Ind Eng Chem Res, 2003, 42(21): 5066 - 5090.
- [14] DRY M E. Catalysis-Science and Technology[M]. New York: Springer, 1981: 159 - 319.
- [15] BUKUR D B, PATEL S A, LANG Xiao-su. Fixed bed and slurry reactor studies of Fischer-Tropsch synthesis on precipitated iron catalyst[J]. Appl Catal, 1990, 61(1): 329 - 349.
- [16] DONNELLY T J, SATTERFIELD C N. Product distributions of the Fischer-Tropsch synthesis on precipitated iron catalysts[J]. Appl Catal, 1989, 52(1): 93 - 114.

[责任编辑: 黄建军]