

煤炭转化

Co-Fe 复合催化剂的 F-T 合成动力学研究

肖翠微^{1,2,3}

(1. 煤炭科学技术研究院有限公司,北京 100013;2. 煤炭资源高效开采与洁净利用国家重点实验室,北京 100013;
3. 国家能源煤炭高效利用与节能减排技术装备重点实验室,北京 100013)

摘要:为研究自制 Co-Fe/ZrO₂-SiO₂ 复合催化剂的反应动力学特性,进行了 Co-Fe 复合催化剂的 F-T 合成反应,建立了一定温度、压力、空速和 H₂/CO 范围内,固定床积分反应器内的 F-T 合成反应的动力学模型,求出 Co-Fe 复合催化剂上 F-T 合成反应的动力学模型参数。结果表明,反应为 1.5 级反应,该模型的计算值与试验值符合较好,可较准确预测合成气在催化剂床层的停留时间和 CO 转化率(误差小于±20%)。在试验温度范围内,Co-Fe 复合催化剂的 F-T 合成反应活化能为 157 kJ/mol,相对较高,说明催化剂对温度的变化反应较为敏感。

关键词:F-T 合成;Co-Fe 复合催化剂;反应动力学;活化能

中图分类号:0643.3 **文献标志码:**A **文章编号:**1006-6772(2015)06-0047-05

Kinetic characteristics of Co-Fe composite catalyst in Fischer-Tropsch synthesis

XIAO Cuiwei^{1,2,3}

(1. Coal Science and Technology Research Institute Co., Ltd., Beijing 100013, China; 2. State Key Laboratory of Coal Mining and Clean Utilization, Beijing 100013, China; 3. National Energy Technology and Equipment Laboratory of Coal Utilization and Emission Control, Beijing 100013, China)

Abstract: In order to investigate the reaction kinetics characteristics of self-made Co-Fe composite catalyst, a Fischer-Tropsch synthesis experiment was conducted. The kinetic model of F-T synthesis reaction over catalyst in a fixed bed integral reactor within a certain range of temperature, pressure, air speed, and H₂/CO ratio was explored. The kinetic model parameters were also gained. The results showed that, the reaction series was 1.5, the calculated value was close to the experimental value, the model could forecast residence time of synthesis gas in the catalyst bed and the CO conversion rate exactly, the error ranged from -20% to 20%. In the experimental temperature range, the activation energy of F-T synthesis reaction on the Co-Fe composite catalyst was 157 kJ/mol. The activation energy of reaction indicated that it was comparatively sensitive to the reaction temperature for the Co-Fe composite catalyst.

Key words: F-T synthesis; Co-Fe composite catalyst; reaction kinetics; activation energy

0 引 言

F-T 合成动力学研究是联系微观反应机理与宏观试验现象的桥梁,能够提供合成气消耗、F-T 合成产物生成的定量信息。F-T 合成反应的催化剂以铁基(高时空产率)和钴基催化剂(高选择性)为主要催化剂,关于单纯的钴基、铁基催化剂的动力学研究相对较多,尤其是铁基催化剂。通常,合成气的消耗速率与反应体系中 CO、H₂、H₂O 的浓度有关。关于

非均匀性催化剂的动力学模型研究较多。1956 年,Storch 等^[1]提出,在钴基催化剂上,CO 的消耗速率与在催化剂表面上进行链增长的碳氢链的解吸速率成正比,解吸速度较慢,使得碳链在催化剂表面继续进行链增长。因此解吸为整个反应的控速步骤,控制产物的平均碳链长度和产品分布。Huff 等^[2]对比研究了熔铁催化剂和钴基催化剂的 F-T 合成反应过程,并假设单体的形成过程为控速步骤,且其他基元反应快速达到平衡,该假设表明反应产品分

收稿日期:2014-10-18;责任编辑:白娅娜 DOI:10.13226/j.issn.1006-6772.2015.06.012

基金项目:煤炭科学研究总院技术创新基金资助项目(2011CX03)

作者简介:肖翠微(1973—),女,黑龙江海伦人,副研究员,博士,从事煤炭洁净利用方面的研究工作。E-mail:xcwei_2001@163.com

引用格式:肖翠微. Co-Fe 复合催化剂的 F-T 合成动力学研究[J]. 洁净煤技术,2015,21(6):47-51.

XIAO Cuiwei. Kinetic characteristics of Co-Fe composite catalyst in Fischer-Tropsch synthesis[J]. Clean Coal Technology, 2015, 21(6): 47-51.

布受热力学控制。Hans Schulz 等^[3-4]基于聚合反应机理,假设单体 CH_2 活性物种的生成反应为整个反应的控速步骤。可见,对于 F-T 合成,由于反应机理众说不一,现在还没有一个普通方程来描述反应的宏观动力学。理想的催化剂在改变操作条件时应具有铁催化剂的高时空产率和钴基催化剂的高选择性和稳定性。笔者制备了一种 15% Co-2% Fe/ZrO₂-SiO₂ 复合催化剂,提高了钴基催化剂 F-T 合成产品中液态烃的时空产率,减少蜡类产物的生成。为了解该催化剂上反应的动力学特性,以该催化剂催化的合成反应为研究对象(由于催化剂组成中铁含量相对较少,将催化剂近似看作是单一的钴基催化剂进行研究),利用钴基催化剂的 F-T 合成动力学模型,对 Co-Fe 复合催化剂的 F-T 合成反应动力学进行研究,以期对催化剂的优化和反应器设计提供依据。

1 试验部分

1.1 试验原料及设备

高纯 CO 和 H₂ 气体,自制 Co-Fe/ZrO₂-SiO₂ 复合催化剂。

固定床积分反应器,内径 10 mm,程序升温。

1.2 试验方法

在常压和 723 K 条件下,以空速 1000 h⁻¹ 的纯 H₂ 还原催化剂 16 h 后,将等温积分反应器温度降至 430 K,切换引入合成气(H₂/CO 体积比为 2.0,空速为 2000 h⁻¹),升压至 2.0 MPa,然后升温至 503 K 进行反应。本文动力学研究试验中采用的空速为 1000~2600 h⁻¹,温度为 503~523 K。反应初期,催化剂进行 48 h 的稳定试验操作,待反应稳定后进行动力学数据的测定。

动力学试验设计是在单金属钴基催化剂工业操作条件(温度 $T = 473 \sim 503$ K,压力 $P = 1.5 \sim 4.0$ MPa, H₂/CO 体积比 = 1.5~2.5)的基础上,参考 L9(3³) 正交试验设计表进行,反应条件见表 1。各试验点均在稳定操作 12 h 后进行相应的动力学数据采集和产物收集,产物累积周期为 12 h。

在动力学数据采集阶段累积的水相、油相及蜡相产物分别收集称重,然后进行色谱分析,再与尾气分析结果归一得到反应结果。用于动力学分析的各试验点的物料平衡均处于 100% ± 5%。此外,在每个温度阶段的试验完成后,安排了条件重复试验,用来保证在动力学试验过程中催化剂具有一定的稳定性。

表 1 动力学试验反应条件

试验序号	T/K	H ₂ /CO 体积比	空速/h ⁻¹
1	503	2.3	750
2	503	2.0	1000
3	503	2.0	1400
4	503	1.7	1800
5	503	1.7	2500
重复试验	503	2.0	1000
6	513	1.7	2600
7	513	1.7	2000
8	513	2.0	750
9	513	2.0	1400
10	513	2.3	1800
11	513	2.3	1000
重复试验	513	2.0	1400
12	523	1.7	1400
13	523	2.0	1000
14	523	2.0	2200
15	523	2.3	2600
16	523	2.3	1800
重复试验	523	2.0	1000

注:反应压力均为 2 MPa。

2 结果与讨论

2.1 CO 消耗速率模型

Eric van Steen 等^[3]认为,在 F-T 合成反应过程中,有机物的生成过程具有聚合反应的特点。聚合反应的主要过程一般分为链引发、链增长和链终止 3 个步骤。在 F-T 合成反应中,链引发可定义为反应物 CO 和 H₂ 产生链引发剂的过程;链增长阶段是单体连接在增长的碳链上的过程,这里的单体是在催化剂表面上形成的;链终止阶段是碳链从催化剂表面解吸的过程。

聚合反应过程中链引发和链增长反应过程如图 1 所示。首先,CO 解离并形成催化剂表面上的活性物种,接着继续生成 CH_x 的表面活性物种,其中的 CH₂ 活性物种是构成有机烃产物的“结构单元”,CH₂ 活性物种的生成对整个反应至关重要。因而表面亚甲基物种被视为链引发剂。产品中氧化物(醇、酮等化合物)的形成可用 CO 插入机理得到很好的解释。

Hans Schulz 等^[4]导出的 CO 消耗生成烃类化合物的速率为

$$-r(\text{CO}) = [KP^{1.5}(\text{H}_2)P(\text{CO})/P(\text{H}_2\text{O})]/[1 + bP(\text{H}_2)P(\text{CO})/P(\text{H}_2\text{O})]^2 \quad (1)$$

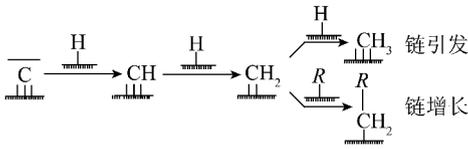


图 1 表面碳化物加氢的链引发和链增长反应过程

式中, K 为化学反应常数, $\text{mmol}/(\text{mL} \cdot \text{min} \cdot \text{MPa}^{3/2})$; $P(\text{H}_2)$ 、 $P(\text{CO})$ 、 $P(\text{H}_2\text{O})$ 分别为 H_2 、 CO 和 H_2O 分压, MPa ; b 为吸附常数, MPa^{-1} 。

Hans Schulz 等^[4]认为,导出的反应级数较高,说明催化剂表面上的活性氢具有双重功能,即加氢反应生成有机物以及脱除表面上的活性氧生成水。当水的分压较高时,表面碳化物的覆盖率将随着表面氧化物覆盖率的提高而降低,将抑制 CO 解离形成表面碳化物的过程。

Carlo 等^[5]在碳化物理论及 CH_2 插入烷基机理

的理论基础上导出钴基催化剂上 F-T 合成反应的动力学模型。该模型与上述动力学模型相似,不同的是模型中不包括水的分压,并可较准确预测 CO 的消耗速率及转化率,但模型推导过程中假设 CO 吸附在催化剂上形成表面碳化物的过程为反应的控速步骤。

2.2 模型的参数估算方法

对于钴基催化剂,前人研究的动力学模型在速率平衡的假设方面有所区别,但一些共同因素可作为动力学模型的基本理论^[6]。① F-T 合成是非平衡反应,因此,不需要计算相关的逆反应方程;② 水气变换反应的影响较小,因此可不考虑与其分压相关的外部条件;③ F-T 合成反应速率受 CO 浓度的制约,因此反应速率方程中,应包括 CO 的分压。

CO 和 H_2 消耗速率参考的动力学模型见表 2。

表 2 相关动力学模型

模型	速率方程
Power law ^[7]	$-r(\text{CO}+\text{H}_2) = k_0 \exp(-E/RT) P^m(\text{H}_2) P^n(\text{CO})$
Eric van Steen 等 ^[3]	$-r(\text{CO}) = [K P^{1.5}(\text{H}_2) P(\text{CO}) / P(\text{H}_2\text{O})] / [1 + b P(\text{H}_2) P(\text{CO}) / P(\text{H}_2\text{O})]^2$
Iglesia 等 ^[8]	$-r(\text{CO}+\text{H}_2) = k_0 \exp(-E/RT) P^m(\text{H}_2) P^n(\text{CO}) / [1 + b P(\text{CO})]$
Sarup 等 ^[9]	$-r(\text{CO}+\text{H}_2) = k_0 \exp(-E/RT) P^m(\text{H}_2) P^n(\text{CO}) / [1 + b P^n(\text{CO})]^2$
Rautavuoma 等 ^[10]	$-r(\text{CO}+\text{H}_2) = k_0 \exp(-E/RT) P^m(\text{H}_2) P^n(\text{CO}) / [1 + b P^n(\text{CO})]^3$
Storch 等 ^[1]	$-r(\text{CO}+\text{H}_2) = k_0 \exp(-E/RT) P^m(\text{H}_2) P^n(\text{CO}) / [1 + b P^m(\text{H}_2) P^n(\text{CO})]$

$$P(\text{CO}) = P_0(\text{CO}) [1 - x(\text{CO})] / [1 + y_0(\text{CO}) \delta(\text{CO}) x(\text{CO})] \quad (2)$$

$$P(\text{H}_2) = P_0(\text{H}_2) [1 - f P_0(\text{CO}) x(\text{CO})] / [1 + y_0(\text{CO}) \delta(\text{CO}) x(\text{CO})] \quad (3)$$

式中, $r(\text{H}_2+\text{CO})$ 为消耗速率, $\text{mmol}/(\text{mL} \cdot \text{min})$; k_0 为指前因子, $\text{mmol}/(\text{mL} \cdot \text{min} \cdot \text{MPa}^{3/2})$; E 为反应活化能, kJ/mol ; R 为气体常数, $\text{kJ}/(\text{mol} \cdot \text{K})$; m 、 n 为反应级数; $P_0(\text{CO})$ 、 $P_0(\text{H}_2)$ 为 CO 和 H_2 起始分压, MPa ; $x(\text{CO})$ 为 CO 转化率, %; $y_0(\text{CO})$ 为 CO 起始摩尔分率; $\delta(\text{CO})$ 为以 CO 为基准的反应气体膨胀因子; f 为 H_2 与 CO 转化率间比例系数。

由于本文所用反应器的长径比大于 30,并在恒温条件下操作,所以,在给定条件下可将固定床反应器近似看作平推流反应器,则

$$\tau = C_0(\text{CO}) \int \frac{dx(\text{CO})}{-r(\text{H}_2 + \text{CO})} \quad (4)$$

式中, τ 为停留时间, min ; $C_0(\text{CO})$ 为 CO 的起始浓度, mmol/mL 。

将速率方程与式 2 ~ 4 联立,利用数值积分

可求出停留时间 τ 。在参数估算过程中,以停留时间 τ 的残差平方和建立目标函数,利用规划求解的方法使上述目标函数最小化,可获得最优的模型参数。

$$Q = \sum (\tau_{\text{ex}} - \tau_{\text{cal}})^2 \quad (5)$$

式中, Q 为目标函数; τ_{ex} 为停留时间的试验值, min ; τ_{cal} 为停留时间的估算值, min 。

2.3 模型的确定

动力学反应试验结果见表 3。重复试验表明,动力学试验过程中所用催化剂未发生明显失活。

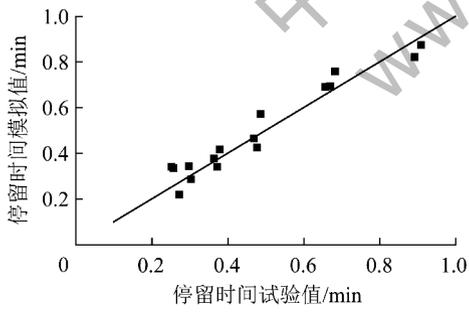
利用表 2 模型计算的转化率与表 3 实际转化率进行对比,发现模型 3 的结果最为合理,所得动力学参数见表 4。模型 3 对停留时间和 CO 转化率的模拟结果如图 2 所示。由图 2 可知,反应气体在催化剂床层的停留时间的试验值与计算值的误差较小,同时 CO 转化率的试验值与计算值的误差不超过 20%,可见该动力学模型可以较准确地描述合成气在催化剂床层的停留时间和 CO 转化率。

表3 动力学反应试验结果

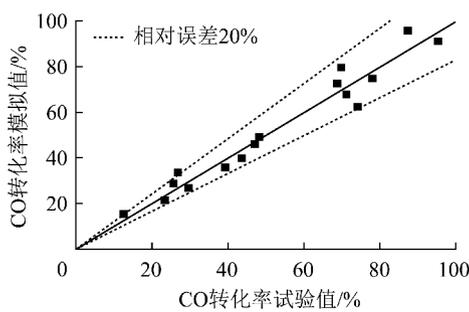
试验序号	转化率/%		选择性/%					
	CO	H ₂	CO ₂	CH ₄	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅ ⁺
1	47.2	50.5	1.1	9.0	2.2	3.9	4.4	79.4
2	39.6	34.0	0.8	10.8	2.4	4.0	6.6	75.4
3	29.8	24.0	0.8	11.6	2.6	4.6	7.2	73.2
4	23.5	15.2	0.9	14.9	3.0	5.1	8.0	68.2
5	12.6	8.9	0.8	18.6	4.1	6.2	9.1	61.2
6	25.9	19.0	0.9	11.5	2.4	5.0	7.1	73.1
7	27.0	23.1	1.1	12.8	2.6	5.6	6.0	71.9
8	78.2	77.6	1.1	10.5	2.4	4.4	4.8	79.2
9	48.4	43.8	1.2	11.4	2.6	5.6	6.1	73.1
10	43.8	33.4	1.2	15.9	3.0	6.2	7.3	66.4
11	74.4	66.2	1.3	14.2	2.2	3.9	4.5	74.1
12	71.4	78.3	2.8	11.2	2.6	5.5	6.0	71.9
13	95.7	92.9	4.2	8.9	1.1	1.9	2.8	81.1
14	72.7	71.4	2.3	11.0	2.1	4.4	5.4	74.8
15	75.5	66.9	1.8	13.9	2.9	5.2	6.0	70.2
16	79.8	72.1	2.8	9.1	1.8	4.9	6.2	78.0

表4 计算所得动力学参数

项目	$k_0 / (\text{mmol} \cdot \text{mL}^{-1} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{MPa}^{-3/2})$	$E / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	n	m	b / MPa^{-1}
数值	1.504×10^{16}	157	0.5	1	0.6243



a) 停留时间



b) CO转化率

图2 模型3对停留时间和CO转化率的模拟结果

2.4 模型统计检验

在F-T合成反应中,反应物CO的消耗是一个单事件反应。因而,对描述CO消耗的动力学模型进行F检验时,可依下式进行^[11]

$$F_\alpha = \frac{\sum_{i=1}^v (x(\text{CO})_{\text{cal},i} - \bar{x}(\text{CO}))^2 / u}{\sum_{i=1}^v (x(\text{CO})_{\text{ex},i} - x(\text{CO})_{\text{cal},i})^2 / (v - u - 1)} \sim F(u, v - u - 1) \quad (6)$$

式中, F_α 为F检验计算值; v 为试验点数; $x(\text{CO})_{\text{ex}}$ 、 $x(\text{CO})_{\text{cal}}$ 和 $\bar{x}(\text{CO})$ 分别为CO转化率的试验值、计算值和平均值; u 为变量数; $F(u, v - u - 1)$ 为F检验列表值。

检验过程中,取显著性水平 α 等于0.05。在该显著水平条件下,模型的计算值 F_α (42.26) 大于 $F_{0.05}(5, 10)$ 的值 3.33^[12], 说明模型在置信度为95%的区域内,具有统计显著性。

从表4中所列出的动力学模型参数来看,求得

的反应级数与文献[6]一致,反应为 1.5 级反应。本文计算所得反应活化能高于文献[13-14]计算所得单一钴基或铁基催化剂催化条件下的 F-T 合成反应活化能,说明制备的 Co-Fe 复合催化剂对温度的变化反应较为敏感,这就要求应用该种催化剂的反应器要有良好的传热功能,浆态床反应器具有较大优势。

3 结 论

1)建立了在一定温度、压力、空速和 H_2/CO 范围内,自制 Co-Fe/ZrO₂-SiO₂ 复合催化剂在固定床积分反应器内的 F-T 合成反应的动力学模型。利用数值积分和规划求解的方法求出该 Co-Fe 复合催化剂上 F-T 合成反应的动力学模型参数,反应为 1.5 级反应。

2)经校验该模型可较准确预测合成气在催化剂床层的停留时间和 CO 转化率。

3)从动力学参数来看,在试验温度范围内,该 Co-Fe 复合催化剂上 F-T 合成反应的活化能为 157.0 kJ/mol,相对较高,因此,该 Co-Fe 复合催化剂对温度的变化反应较为敏感。

参考文献:

[1] Storch H, Golumbic N, Anderson R B. Fischer-Tropsch and related synthesis[M]. New York: Wiley, 1951: 60-68.

[2] Huff G A, Satterfield C N. Some kinetic design consideration in the Fischer-Tropsch synthesis on a reduced Fused-Magnetite catalyst[J]. Industrial and Engineering Chemistry Research, 1984, 23(2): 851-855.

[3] Eric van Steen, Hans Schulz. Polymerisation kinetics of the Fischer-Tropsch CO hydrogenation using iron and cobalt based catalysts

[J]. Applied Catalysis A: General, 1999, 186(1/2): 309-320.

[4] Hans Schulz, Michael Claeys. Kinetic modelling of Fischer-Tropsch product distributions[J]. Applied Catalysis A: General, 1999, 186(1/2): 91-107.

[5] Carlo G V, Enrico Tronconia, Luca Liettia, et al. Development of a complete kinetic model for the Fischer-Tropsch synthesis over Co/Al₂O₃ catalysts[J]. Chemical Engineering Science, 2007, 87(1): 1-6.

[6] Peluso E, Galarraga C, De Lasa H. Eggshell catalyst in Fischer-Tropsch synthesis Intrinsic reaction kinetics[J]. Chemical Engineering Science, 2001, 56(4): 1239-1245.

[7] Galarraga C, Peluso E, De Lasa H. Eggshell catalysts for Fischer-Tropsch synthesis modeling catalyst impregnation[J]. Chemical Engineering Journal, 2001, 82(1/3): 13-20.

[8] Iglesia E, Reyes S C, Madon R J, et al. Selectivity control and catalysts design in the Fischer-Tropsch synthesis: sites, pellets, and reactors[J]. Advances in Catalysis, 1993, 39(4): 221-302.

[9] Sarup B, Wojciechowski B W. Studies of the Fischer-Tropsch synthesis on a cobalt catalyst II: kinetics of carbon monoxide conversion to methane and to higher hydrocarbons[J]. The Canadian Journal of Chemical Engineering, 1989, 67(1): 62-74.

[10] Rautavuoma A O I, Van der Baan H S. Kinetics and mechanism of the Fischer-Tropsch hydrocarbon synthesis on a cobalt on alumina catalyst[J]. Applied Catalysis, 1981, 1(5): 247-272.

[11] Froment G F, Bischoff K B. Chemical reactor analysis and design[M]. 2nd ed. New York: John Wiley and Sons Incorporated Company, 1990: 96-100.

[12] 汪荣鑫. 数理统计[M]. 西安: 西安交通大学出版社, 1986.

[13] 马向东, 孙启文, 曹发海, 等. Fe-Co-K/SiO₂ 催化剂催化 F-T 合成成本征动力学研究[J]. 石油化工, 2007, 36(6): 591-594.

[14] Fabiano A N, Fernandes. Modeling and product grade optimization of Fischer-Tropsch synthesis in a slurry reactor[J]. Industrial and Engineering Chemistry Research, 2006, 45(3): 1047-1057.

[20] 姜信敏, 冯丽梅, 于丹. 红外吸收法测定煤中氢方法探讨[J]. 煤质技术, 2011(S1): 64-65.

[21] 杨运德, 张静, 张伟才, 等. 5E-MACIII 红外快速煤质分析仪恒温时间的探讨[J]. 泸天化科技, 2010(1): 32-35.

[22] 李凤瑞, 唐玉国, 肖宝兰. 近红外光谱分析技术预测煤质挥发分含量模型的研究[J]. 热能动力工程, 2003, 18(6): 582-583.

[23] 李凤瑞, 唐玉国, 肖宝兰. 应用近红外光谱分析技术测量煤质发热量[J]. 电力系统工程, 2004, 20(3): 19-20.

[24] ISO 19579—2006, Solid mineral fuels—determination of sulfur by IR spectrometry[S].

[25] ASTM D 5373—2008, Standard test methods for instrumental determination of carbon, hydrogen, and nitrogen in laboratory samples of coal[S].

(上接第 42 页)

分析中的应用研究[J]. 工矿自动化, 2010(2): 41-43.

[14] 皮中原, 尹杨林. 红外吸收法测定煤中全硫[J]. 煤炭学报, 2008, 33(10): 1173-1177.

[15] 武玉霞, 石景燕. 红外法测定灰渣中硫的可行性研究[J]. 粉煤灰综合利用, 2005(6): 10-11.

[16] 郑迅燕, 何玉田, 李致清. 红外吸收法测定焦炭中的全硫[J]. 光谱实验室, 2006, 23(3): 523-525.

[17] 郑忠. 运用近红外光谱分析煤质硫含量[J]. 洁净煤技术, 2014, 20(6): 74-75.

[18] 刘长江, 李学时. 红外碳氢仪测定煤中碳、氢元素的技术探讨[J]. 煤质技术, 2007(6): 21-23.

[19] 徐辉. 煤炭红外测氢的几个问题[J]. 煤炭科技, 2010(2): 66-67.