

## 费托反应本征动力学中合成气分压对反应速率的影响

华新雷<sup>1,\*</sup>, 王立刚<sup>1</sup>, 徐勇华<sup>1</sup>, 王尤崎<sup>1</sup>, 高 滋<sup>2</sup><sup>1</sup>亚申科技研发中心(上海)有限公司, 上海 201203<sup>2</sup>复旦大学化学系, 上海 200433

**摘要:** 利用高通量动力学反应器测量了本征条件下钴基费托催化剂上反应物消耗速率  $r_{\text{CO}}$  和产物生成速率  $r_{\text{CH}_4}$  随固定床床层的分布, 并考察了它们在不同入口分压 ( $p_{\text{CO}}^0, p_{\text{H}_2}^0$ ) 条件下的变化. 结果表明, 入口氢碳比  $(\text{H/C})^0 = p_{\text{H}_2}^0/p_{\text{CO}}^0$  为影响速率的敏感外部变量, 反应速率随  $(\text{H/C})^0$  的增加而加快; 而合成气总压  $p_{\text{H}_2+\text{CO}}^0$  则为不敏感量. 由床层各点在不同 ( $p_{\text{H}_2}^0, p_{\text{CO}}^0$ ) 条件下的本征反应速率可以建立适用于催化剂颗粒的反应速率公式. 结果显示, 利用简单的原料气分压 ( $p_{\text{H}_2}, p_{\text{CO}}$ ) 作为表象空间, 所建立的费托反应动力学参数与床层内转化率有关. 提出了由测量本征速率建立反应器模型的方法.

**关键词:** 费托反应; 动力学; 速率公式; 高通量实验技术

**中图分类号:** O643      **文献标识码:** A

收稿日期: 2011-02-21. 接受日期: 2011-04-15.

\*通讯联系人. 电话: (021)61005808; 传真: (021)61005800; 电子信箱: xinlei\_hua@yashentech.com

## Effect of Syngas Partial Pressure on Fischer-Tropsch Reaction Rate

HUA Xinlei<sup>1,\*</sup>, WANG Ligang<sup>1</sup>, XU Yonghua<sup>1</sup>, WANG Youqi<sup>1</sup>, GAO Zi<sup>2</sup><sup>1</sup>Yashentech Corporation (Shanghai) Research Center, Shanghai 201203, China<sup>2</sup>Department of Chemistry, Fudan University, Shanghai 200433, China

**Abstract:** The syngas consumption rate  $r_{\text{CO}}$  and  $\text{CH}_4$  production rate  $r_{\text{CH}_4}$  along a fixed-bed reactor for Fischer-Tropsch synthesis were measured via a high-throughput kinetic reactor under different inlet pressure ( $p_{\text{H}_2}^0, p_{\text{CO}}^0$ ). The data showed that within non-diffusion limited regime the feed ratio  $p_{\text{H}_2}^0/p_{\text{CO}}^0$  is the determining variable while  $p_{\text{H}_2+\text{CO}}^0$  is non-sensitive. The bed-level intrinsic rate measured under various inlet pressure can be used to establish the pellet level rate-law. The results showed that for rate law using the simple ( $p_{\text{H}_2}, p_{\text{CO}}$ ) representation the parameters for CO consumption reaction are dependent on the local conversion at pellet position along the bed.

**Key words:** Fischer-Tropsch reaction; kinetics; rate law; high-throughput experimentation

Received 21 February 2011. Accepted 15 April 2011.

\*Corresponding author. Tel: +86-21-61005808; Fax: +86-21-61005800; E-mail: xinlei\_hua@yashentech.com

费托反应动力学一直是费托工艺研发中重要而具有挑战性的课题<sup>[1]</sup>. 通常按某种正交设计选几个工况 ( $T, p_{\text{H}_2}^0, p_{\text{CO}}^0$ ), 并用全混或积分固定床测量相应产物的变化, 同时基于经验或微观机理推导出带参数的速率公式, 代入质量-热量平衡方程计算对应工况的转化率及产物收率, 最后由计算值与实验值拟合得出相关参数<sup>[2-7]</sup>. 由于包含反应物及所有费托产物的速率公式过于复杂, 速率公式的表象空间通常仅由反应物分压 ( $p_{\text{H}_2}, p_{\text{CO}}$ ) 构成, 且假设

$r_{\text{CO}} = f(T, p_{\text{H}_2}, p_{\text{CO}})$  中的参数不随床层变化. 然而, 我们最近发现, 由于产物烯烃参与二次反应, 不同转化率下有不同的反应速率<sup>[8-10]</sup>. 因此, 不存在上述与转化率无关的速率公式. 以某一温度下的等温固定床为例, 保持反应器入口氢碳比  $(\text{H/C})^0$  不变,  $p_{\text{H}_2}^0 = 1 \text{ MPa}$  时反应器入口处与  $p_{\text{H}_2}^0 = 2 \text{ MPa}$  时 CO 转化率为 50% 的床层点具有相近的 ( $T, p_{\text{H}_2}, p_{\text{CO}}$ ), 但两处的反应速率大不一样<sup>[10]</sup>. 此结果否定了  $r_{\text{CO}} = f(T, p_{\text{H}_2}, p_{\text{CO}})$  的存在性.

通常的方法是在积分反应器出口进行测量,然而动力学参数对累积量并不敏感. 由于拟合数据点中没有包含体系沿床层分布的动力学信息,通常方法所拟合模型的可重复性、模型参数的可移植性和预测力均受到较大限制<sup>[2-7]</sup>. 本文在不同入口分压( $p_{\text{H}_2}^0, p_{\text{CO}}^0$ )条件下利用最近发明的高通量动力学测量技术<sup>[10]</sup>考察了本征费托反应速率随床层的分布状况,建立了床层各点可用于催化剂颗粒内的费托反应速率公式.

## 1 实验部分

高通量动力学测量技术利用一簇催化剂装填量递增的平行积分固定床反应器,通过测量各反应器通道出口处反应物 A 的转化率  $X_A$  及碳数为  $n$  的物种  $p$  的收率  $Y_{n,p}$ ,由反应速率定义式对催化剂装填量直接求导,能够测得积分床沿床层各段的反应速率,即  $r_A = F_{\text{CO}}^0 dX_A/dW$  或  $r_{n,p} = F_{\text{CO}}^0 dY_{n,p}/dW$ <sup>[10]</sup>. 其中,  $W$  为催化剂装填量,  $F_{\text{CO}}^0$  为入口处 CO 流量.

本文采用亚申科技的 YS 系列 Co/SiO<sub>2</sub> 费托合成催化剂和高通量动力学反应器 PRS-K16<sup>[10]</sup>,在 16 通道反应器中取其中 2 个作为空白基准,其余通道装填 0.4~3.6 ml 不同量的催化剂,尽量使测量值在  $X$ - $\tau$  曲线上均匀分布,其中接触时间  $\tau = W/F_{\text{CO}}^0$ . 本文研究钴基催化剂的本征动力学,为了减少传质

和传热的影响,故催化剂平均颗粒大小选为 0.2 mm 以减小内扩散影响,并用 SiC 稀释催化剂以增强传热效果. 动力学反应器的等温性及外扩散影响的消除见文献<sup>[10]</sup>. 反应温度  $T = 200^\circ\text{C}$ ,总压  $p = p_{\text{合成气}} + p_{\text{惰气}} = 3 \text{ MPa}$ . 取 7 个具有代表性的 ( $p_{\text{H}_2}^0, p_{\text{CO}}^0$ ) 条件进行实验,见图 1.

每个工况下运行 100 h 以上,达稳态之后依次对各个通道进行测量,全部通道测量完成为一轮. 取 3 轮稳态测量数据的平均值作为该工况下的测量值. 3 轮稳态数据之间的涨落计为该条件下数据的测量误差. 条件 VII 与条件 I 完全相同,用以校正体系可能存在的时间漂移(例如催化剂的失活),确保在参数空间 ( $p_{\text{H}_2}^0, p_{\text{CO}}^0$ ) 测得的数据与测量时所选路径无关. 整个考察过程超过 800 h. 在此过程中,我们发现转化率在 15% 时每 100 h 下降 0.8%; 而在 50% 左右时每 100 h 下降 1.8% (均为绝对量),等等. 我们对条件 I 到条件 VI 中各个测量值按其发生时的在线时间线性地加以修正.

## 2 结果与讨论

### 2.1 ( $\text{H/C}$ )<sup>0</sup> 不变时合成气分压 $p_{\text{H}_2+\text{CO}}^0$ 的影响

当 ( $\text{H/C}$ )<sup>0</sup> = 2.0,  $p_{\text{H}_2+\text{CO}}^0 = 1.8, 2.1$  和  $2.7 \text{ MPa}$  时,考察了床层各位置上反应速率  $r_{\text{CO}}$  随  $p_{\text{H}_2+\text{CO}}^0$  的变化情况(图 1 中工况 I→II→III→IV). 图 2(a)

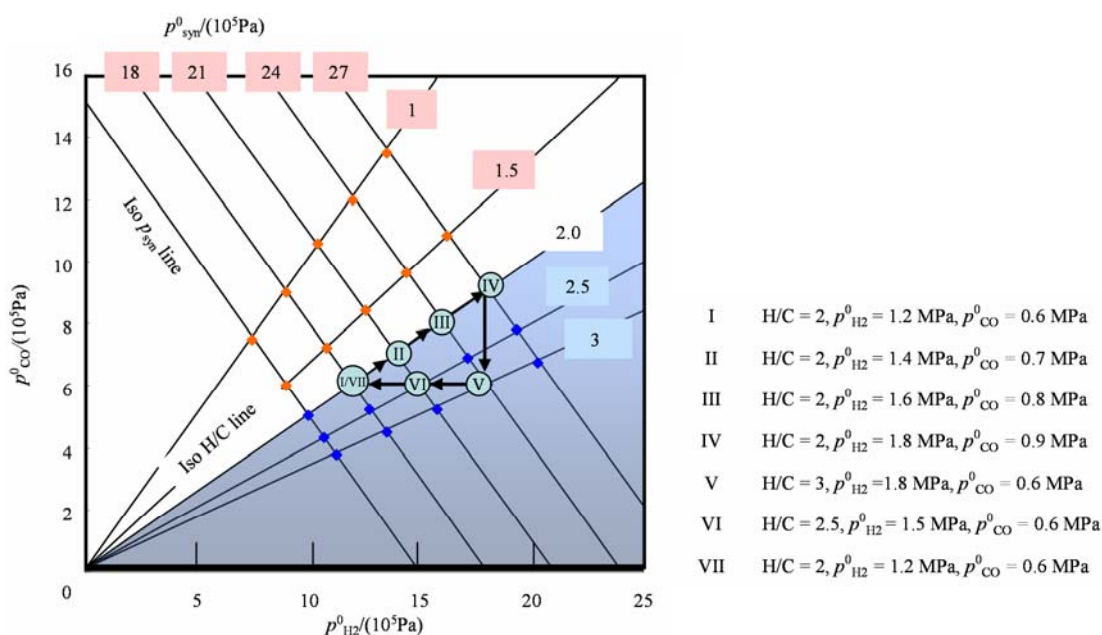


图 1 不同原料气分压 ( $p_{\text{H}_2}^0, p_{\text{CO}}^0$ ) 或 ( $p_{\text{H}_2+\text{CO}}^0, (\text{H/C})^0$ ) 对动力学影响的实验设计

Fig. 1. Experimental design of measurements in pressure space ( $p_{\text{H}_2}^0, p_{\text{CO}}^0$ ) or ( $p_{\text{H}_2+\text{CO}}^0, (\text{H/C})^0$ ).

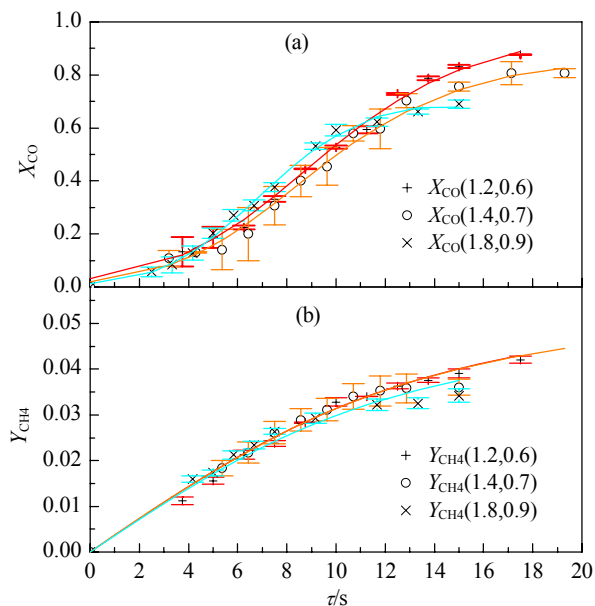


图 2  $(\text{H}/\text{C})^0 = 2$  时入口合成气分压  $p_{\text{H}_2+\text{CO}}^0$  对  $X_{\text{CO}}$  和  $Y_{\text{CH}_4}$  沿床层分布的影响

Fig. 2. The impact of inlet syngas pressure ( $p_{\text{H}_2+\text{CO}}^0$ ) on  $X_{\text{CO}}-\tau$  (a) and  $Y_{\text{CH}_4}-\tau$  (b) when  $(\text{H}/\text{C})^0 = 2$ .

和 (b) 分别为合成气分压对 CO 转化率  $X_{\text{CO}}(\tau)$  和  $\text{CH}_4$  收率  $Y_{\text{CH}_4}(\tau)$  沿床层分布的影响. 在不同  $p_{\text{H}_2+\text{CO}}^0$  下分别用解析式对  $(X_{\text{CO}}, \tau)$  和  $(Y_{\text{CH}_4}, \tau)$  的测量值进行拟合, 可得到这些条件下  $X-\tau$  曲线的解析表达式. 例如, 我们可以采用下式进行拟合:

$$X_{\text{CO}} = \frac{1}{1 + e^{a\tau^2 + b\tau + c}} \quad (1)$$

$$Y_{\text{CH}_4} = Y_{\text{CH}_4}^0 \frac{1 - e^{-a\tau}}{1 + e^{-a\tau}} \quad (2)$$

其中  $(a, b, c)$  和  $(Y_{\text{CH}_4}^0, a)$  分别为  $X_{\text{CO}}$  和  $Y_{\text{CH}_4}$  的拟合参数.

通过对该解析式求导, 可得出不同  $\tau$  时 CO 的消耗速率  $r_{\text{CO}}$  (或  $\text{CH}_4$  的生成速率  $r_{\text{CH}_4}$ ). 图 3(a) 和 (b) 为  $p_{\text{H}_2+\text{CO}}^0$  对  $r_{\text{CO}}-X_{\text{CO}}$  和  $r_{\text{CH}_4}-X_{\text{CO}}$  的影响. 采用不同解析式对数据进行拟合所得速率结果相同. 由此可见, 保持入口  $(\text{H}/\text{C})^0$  不变时, 反应器入口合成气分压对本征反应速率的影响很小. 因此, 在本征反应区,  $p_{\text{H}_2+\text{CO}}^0$  在一定范围内为不敏感外部变量.

## 2.2 $p_{\text{H}_2+\text{CO}}^0$ 不变时 $(\text{H}/\text{C})^0$ 的影响

保持合成气分压  $p_{\text{H}_2+\text{CO}}^0 = 2.1 \text{ MPa}$ , 当  $(\text{H}/\text{C})^0$  由 2 增至 2.5 时 (图 1 中工况 II  $\rightarrow$  VI) 反应的变化结果见图 4. 数据表明, 随着  $(\text{H}/\text{C})^0$  的增加,  $r_{\text{CH}_4}$  沿整

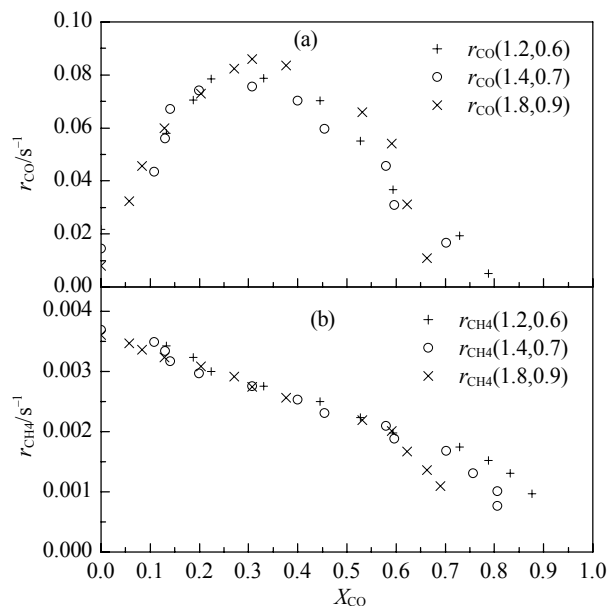


图 3  $(\text{H}/\text{C})^0 = 2$  时入口合成气分压  $p_{\text{H}_2+\text{CO}}^0$  对  $r_{\text{CO}}-X_{\text{CO}}$  和  $r_{\text{CH}_4}-X_{\text{CO}}$  的影响

Fig. 3. The impact of inlet syngas pressure ( $p_{\text{H}_2+\text{CO}}^0$ ) on  $r_{\text{CO}}-X_{\text{CO}}$  (a) and  $r_{\text{CH}_4}-X_{\text{CO}}$  (b) when  $(\text{H}/\text{C})^0 = 2$ .

个床层明显加快, 而  $r_{\text{CO}}$  在  $X_{\text{CO}} > 20\%$  时也显著加快, 且  $r_{\text{CO}}$  的加快远大于因  $r_{\text{CH}_4}$  导致的加快, 表明反应生成  $\text{C}_{2+}$  产物的速率亦加快了. 因此,  $(\text{H}/\text{C})^0$  为一敏感外部变量. 当  $p_{\text{H}_2+\text{CO}}^0 = 2.4 \text{ MPa}$ ,  $(\text{H}/\text{C})^0$  由 2 增加至 3 时 (图 1 中工况 III  $\rightarrow$  V), 实验给出同样的结果.

## 2.3 $p_{\text{H}_2}^0$ 不变时 $p_{\text{CO}}^0$ 的影响

当  $p_{\text{H}_2}^0 = 1.8 \text{ MPa}$  时, 将  $p_{\text{CO}}^0$  从 0.9 降至 0.6 MPa (图 1 中工况 IV  $\rightarrow$  V) 时, CO 转化率和  $\text{CH}_4$  收率随床层接触时间的分布变化如图 5(a) 和 (b) 所示. 床层各点 CO 消耗速率和  $\text{CH}_4$  生成速率的变化见图 5(c) 和 (d). 可以看出,  $r_{\text{CH}_4}$  随着  $p_{\text{CO}}^0$  的降低而明显加快; 而当  $X_{\text{CO}} \geq 30\%$  时  $r_{\text{CO}}$  也随着  $p_{\text{CO}}^0$  的降低而明显加快.

## 2.4 $p_{\text{CO}}^0$ 不变时 $p_{\text{H}_2}^0$ 的影响

当  $p_{\text{CO}}^0 = 0.6 \text{ MPa}$ ,  $p_{\text{H}_2}^0 = 1.2, 1.5$  或  $1.8 \text{ MPa}$  时 (图 1 中工况 I  $\rightarrow$  VI  $\rightarrow$  V), CO 转化率和  $\text{CH}_4$  收率随床层接触时间的分布见图 6(a) 和 (b). 床层各点 CO 消耗速率和  $\text{CH}_4$  生成速率的变化由图 6(c) 和 (d) 所示. 可以看出, 保持  $p_{\text{CO}}^0$  不变时,  $p_{\text{H}_2}^0$  的增加使得床层各处的稳态反应速率  $r_{\text{CO}}$  和  $r_{\text{CH}_4}$  加快.

综上所述, 在床层给定位置上进行观测, 体系外

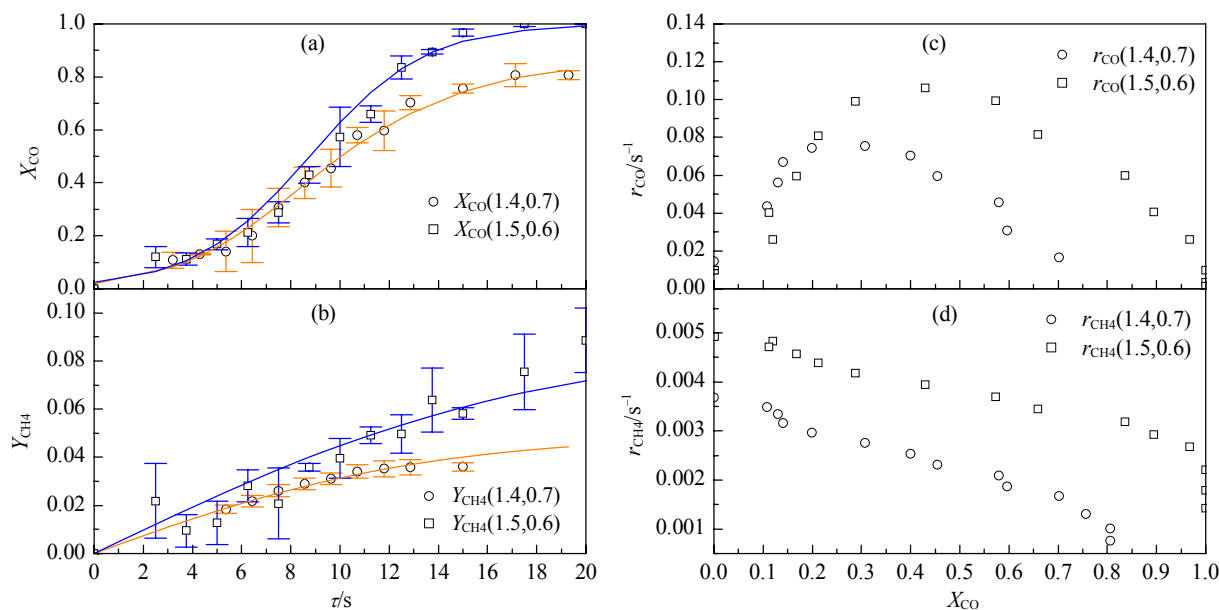


图 4  $p^0_{\text{H}_2+\text{CO}} = 2.1 \text{ MPa}$  时  $(\text{H}/\text{C})^0$  对  $X_{\text{CO}}$  和  $Y_{\text{CH}_4}$  沿床层分布及  $r_{\text{CO}}-X_{\text{CO}}$  和  $r_{\text{CH}_4}-X_{\text{CO}}$  的影响  
 Fig. 4. The impact of  $(\text{H}/\text{C})^0$  on  $X_{\text{CO}}$  (a),  $Y_{\text{CH}_4}$  (b) along the bed, and  $r_{\text{CO}}-X_{\text{CO}}$  (c) and  $r_{\text{CH}_4}-X_{\text{CO}}$  (d) when  $p^0_{\text{H}_2+\text{CO}} = 2.1 \text{ MPa}$ .

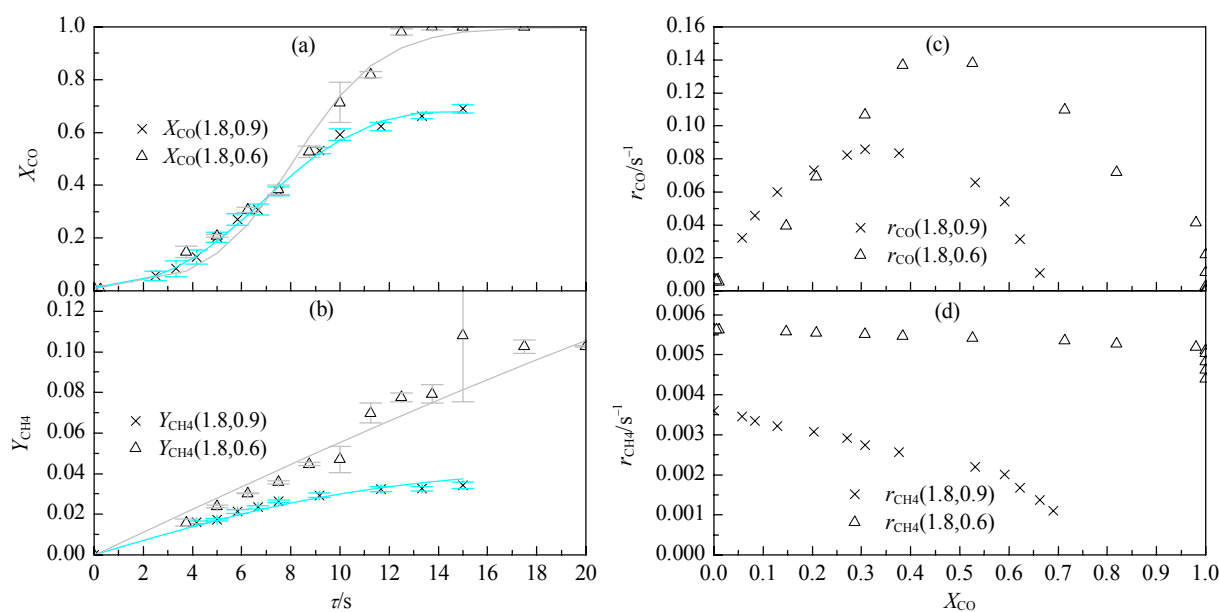


图 5  $p^0_{\text{H}_2} = 1.8 \text{ MPa}$  时  $p^0_{\text{CO}}$  对  $X_{\text{CO}}$  和  $Y_{\text{CH}_4}$  沿床层分布及  $r_{\text{CO}}-X_{\text{CO}}$  和  $r_{\text{CH}_4}-X_{\text{CO}}$  的影响  
 Fig. 5. The impact of  $p^0_{\text{CO}}$  on  $X_{\text{CO}}-\tau$  (a),  $Y_{\text{CH}_4}-\tau$  (b),  $r_{\text{CO}}-X_{\text{CO}}$  (c), and  $r_{\text{CH}_4}-X_{\text{CO}}$  (d) when  $p^0_{\text{H}_2} = 1.8 \text{ MPa}$ .

部变量中,  $p^0_{\text{H}_2+\text{CO}}$  对  $r_{\text{CO}}$  的影响相对不敏感, 而  $(\text{H}/\text{C})^0$  则十分敏感.  $(\text{H}/\text{C})^0$  的增加会导致反应速率  $r_{\text{CO}}$  和  $r_{\text{CH}_4}$  加快.  $p^0_{\text{H}_2}$  和  $p^0_{\text{CO}}$  的影响是通过  $(\text{H}/\text{C})^0$  起作用: 增加  $p^0_{\text{H}_2}$  导致反应速率加快; 而增加  $p^0_{\text{CO}}$  导致反应速率减缓;  $p^0_{\text{H}_2}$  和  $p^0_{\text{CO}}$  两者同比例增加, 即  $(\text{H}/\text{C})^0$  不变时, 反应速率  $r_{\text{CO}}$  几乎不变.

其它费托产物的生成速率 (如  $r_{\text{C}_2\text{H}_6}$ ,  $r_{\text{C}_3\text{H}_8}$ ,  $r_{\text{C}_3\text{H}_6}$  等) 具有类似的实验结果. 为简化起见, 本文不作描

述. 此外, 改变反应器管壁温度对本征速率的影响已有文献[10]描述, 由于温度的影响与压力相对独立, 这里也不作阐述. 本文只考察了原料气中  $\text{H}/\text{C}$  比  $(\text{FR}) \geq$  反应消耗比  $\text{UR}$  的情形, 若考察  $\text{FR} < \text{UR}$  的压力空间则应考虑反应速率随  $X_{\text{H}_2}$  的变化.

## 2.5 讨论

对于强放热的费托反应,  $r_{\text{CO}}$  在床层的分布决定了热点的分布, 工业反应器中  $r_{\text{CO}}$  随  $X_{\text{CO}}$  的稳态分

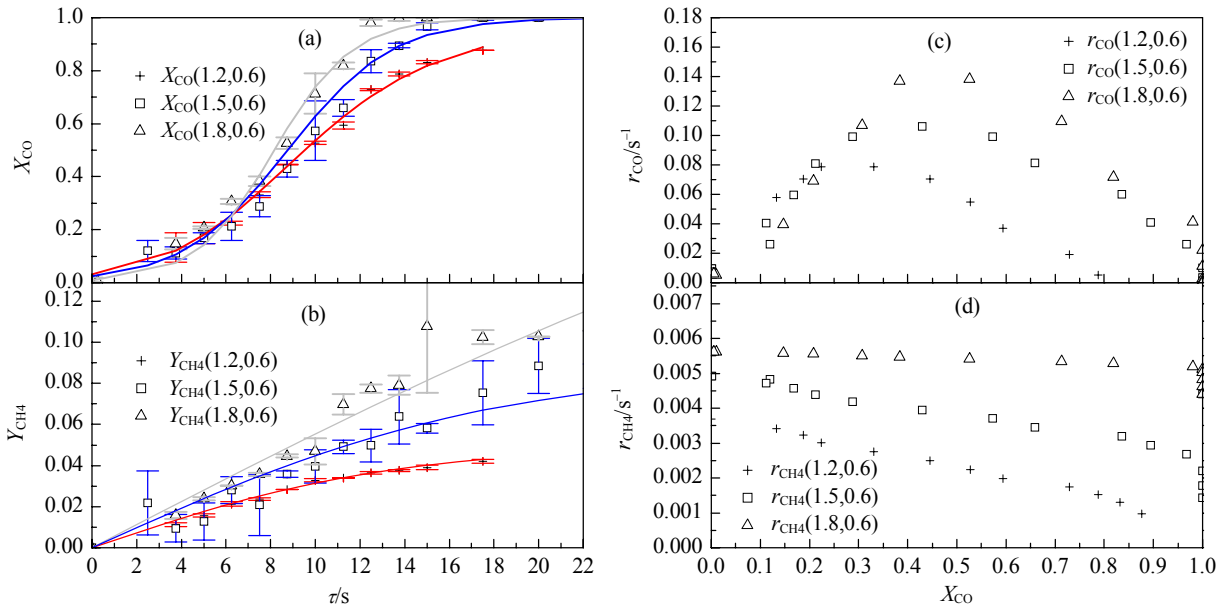


图 6  $p_{\text{CO}}^0 = 0.6 \text{ MPa}$  时  $p_{\text{H}_2}^0$  对  $X_{\text{CO}}$  和  $Y_{\text{CH}_4}$  沿床层分布及  $r_{\text{CO}}-X_{\text{CO}}$  和  $r_{\text{CH}_4}-X_{\text{CO}}$  的影响

Fig. 6. The impact of  $p_{\text{H}_2}^0$  on  $X_{\text{CO}}-\tau$  (a),  $Y_{\text{CH}_4}-\tau$  (b),  $r_{\text{CO}}-X_{\text{CO}}$  (c), and  $r_{\text{CH}_4}-X_{\text{CO}}$  (d) when  $p_{\text{CO}}^0 = 0.6 \text{ MPa}$ .

布数据是反应器设计的基础, 利用上节本征条件下的反应速率可以求出真实条件下的速率分布, 即反应器建模. 反应器建模分两步: (1) 求解催化剂颗粒的反应速率, 为此需要催化剂颗粒内部的本征速率公式; (2) 根据各催化剂颗粒的贡献求解床层层面上的反应速率分布. 以下将试图建立颗粒内动力学速率公式, 用以对反应器进行模拟.

### 2.5.1 催化剂颗粒的反应速率公式

床层任意点的原料气分压可以通过测量该点的转化率求得, 且当  $\text{FR} \geq \text{UR}$  时, 可用 CO 的转化率  $X_{\text{CO}}$  来表达:

$$\begin{aligned} p_{\text{H}_2}(z) &= p_{\text{CO}}^0(\text{FR} - \text{UR} \cdot X_{\text{CO}}(z))/(1 + \varepsilon X_{\text{CO}}(z)) \\ p_{\text{CO}}(z) &= p_{\text{CO}}^0(1 - X_{\text{CO}}(z))/(1 + \varepsilon X_{\text{CO}}(z)) \end{aligned} \quad (3)$$

当  $\text{FR} < \text{UR}$  时, 可用  $\text{H}_2$  的转化率  $X_{\text{H}_2}$  来表达:

$$\begin{aligned} p_{\text{H}_2}(z) &= p_{\text{H}_2}^0(1 - X_{\text{H}_2}(z))/(1 + \varepsilon X_{\text{H}_2}(z)) \\ p_{\text{CO}}(z) &= p_{\text{H}_2}^0(1/\text{FR} - X_{\text{H}_2}(z)/\text{UR})/(1 + \varepsilon X_{\text{H}_2}(z)) \end{aligned} \quad (4)$$

其中  $\varepsilon$  为收缩因子, 对钴基费托反应,

$$\begin{aligned} \text{FR} \geq 2 \text{ 时, } \varepsilon &= -\text{UR}/(\text{FR}+1) \\ \text{FR} < 2 \text{ 时, } \varepsilon &= -\text{FR}/(\text{FR}+1) \end{aligned} \quad (5)$$

反应器某点  $z$  的反应速率  $r_{\text{CO}}$  由该点局部反应物 (生成物) 分压 (或浓度)  $p_{\text{A}}$  决定. 反应动力学中将这种因果关系称为速率公式. 在考察  $r_{\text{CO}}-p_{\text{A}}$  关系时我们注意到, 床层固定一点  $z$  处  $r_{\text{CO}}$  因  $(p_{\text{H}_2}^0, p_{\text{CO}}^0)$  的变化, 与保持  $(p_{\text{H}_2}^0, p_{\text{CO}}^0)$  不变沿床层移动时  $r_{\text{CO}}$

的变化, 是非常不同的. 考察图 1 中工况 I, VI, V (固定  $p_{\text{CO}}^0 = 0.6 \text{ MPa}$ ,  $p_{\text{H}_2}^0 = 1.2, 1.5, 1.8 \text{ MPa}$ ), 其  $r_{\text{CO}}$  及  $r_{\text{CH}_4}$  与床层局部分压  $p_{\text{H}_2}$  的关系见图 7.

给定工况  $(p_{\text{H}_2}^0, p_{\text{CO}}^0)$  下  $r_{\text{CO}}$  和  $r_{\text{CH}_4}$  沿床层的值

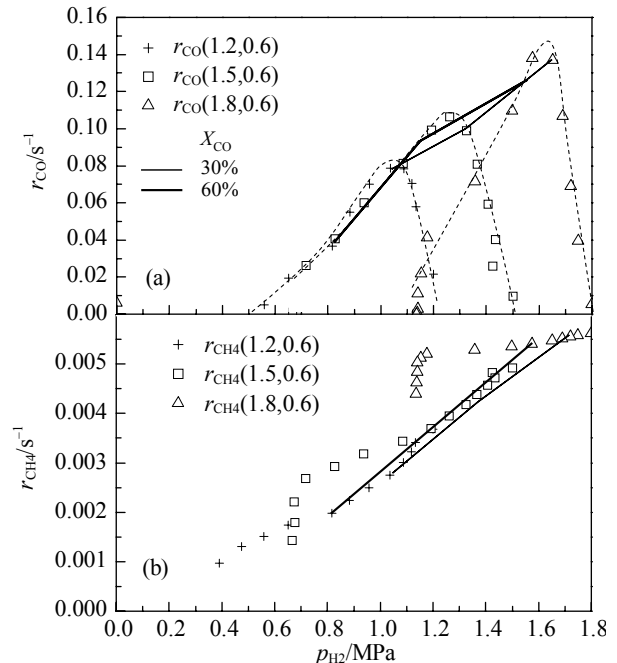


图 7 沿床层轴向移动与改变反应器入口分压的对比

Fig. 7. Comparison between moving longitudinally along the bed and changing the inlet partial pressure. (a)  $r_{\text{CO}}$  vs.  $p_{\text{H}_2}(z)$ , (b)  $r_{\text{CH}_4}$  vs.  $p_{\text{H}_2}(z)$ , for  $p_{\text{H}_2}^0 = 1.2, 1.5, \text{ and } 1.8 \text{ MPa}$  at  $p_{\text{CO}}^0 = 0.6 \text{ MPa}$  and  $T = 200 \text{ }^\circ\text{C}$ .



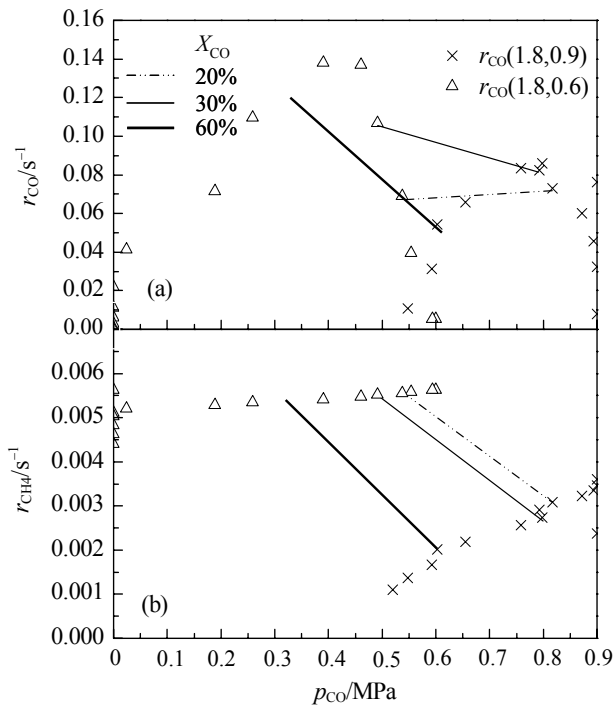


图 10  $T = 200\text{ }^{\circ}\text{C}$  和  $p_{\text{H}_2}^0 = 1.8\text{ MPa}$  时等转化率处本征反应速率与床层局部  $p_{\text{CO}}$  的关系

Fig. 10.  $r_{\text{CO}}$  vs.  $p_{\text{CO}}$  (a) and  $r_{\text{CH}_4}$  vs.  $p_{\text{CO}}$  (b) measured at  $p_{\text{H}_2}^0 = 1.8\text{ MPa}$  and  $T = 200\text{ }^{\circ}\text{C}$  for the positions having the same  $X_{\text{CO}}$  value.

以及  $\partial r_{\text{A}} / \partial p_{\text{H}_2} |_{p_{\text{CO}}=0.6\text{ MPa}}$  和  $\partial r_{\text{A}} / \partial p_{\text{CO}} |_{p_{\text{H}_2}=1.8\text{ MPa}}$  (见图 9 和图 10), 可以由式 (10) 求得  $r_{\text{CO}}(p_{\text{H}_2}, p_{\text{CO}} | X_{\text{CO}})$ .

当  $\partial r_{\text{A}} / \partial p_{\text{H}_2} = k_{\text{A}}$  为一个与  $p_{\text{H}_2}$  无关的常数, 且  $\partial r_{\text{A}} / \partial p_{\text{CO}} = k'_{\text{A}}$  为一个与  $p_{\text{CO}}$  无关的常数时, 式 (10) 可简化为:

$$r_{\text{A}}(p_{\text{H}_2}, p_{\text{CO}}) = r_{\text{A}}(p_{\text{H}_2}, p_{\text{CO}} | X_{\text{CO}}) + k_{\text{A}}(X_{\text{CO}})\Delta p_{\text{H}_2} + k'_{\text{A}}(X_{\text{CO}})\Delta p_{\text{CO}} \quad (11)$$

图 9 和 10 显示,  $r_{\text{CH}_4}$  满足式 (11), 而  $r_{\text{CO}}$  只在粗略的近似下可用 (11). 在本文讨论的工况中  $k_{\text{A}} > 0$ ,  $k'_{\text{A}} < 0$ , 即  $p_{\text{H}_2}$  加速  $r_{\text{A}}$ ,  $p_{\text{CO}}$  减缓  $r_{\text{A}}$ .

因此, 我们可以按如下方式建立反应器模型:

(1) 在本征条件下利用高通量动力学反应器测量床层各点在不同入口分压下的反应速率; (2) 利用式 (10) 建立床层各点催化剂颗粒的速率公式  $r_{\text{CO}}(p_{\text{H}_2}, p_{\text{CO}} | X_{\text{CO}}(z))$ ; (3) 利用该速率公式求解催化剂颗粒的扩散方程, 然后将床层  $z$  点每个催化剂的贡献  $r_{\text{CO}}(p_{\text{H}_2}(z), p_{\text{CO}}(z))$  输入床层的平衡方程求出含传质传热效应的床层分布.

### 2.5.2 关于机理的理解

本征速率  $r_{\text{CO}}$  沿床层先加快后减缓, 在床层中

间有一个极大值. 这是由于随床层不断增加的“半成品”烯烃所致. 烯烃经再吸附参与链增长反应, 其作为链引发因子使 CO 消耗反应的反应通道增多, 致使  $r_{\text{CO}}$  加快<sup>[10,11]</sup>; 但出口处测到的最终存留的烯烃量往往很少.

在本文考察的范围内,  $p_{\text{H}_2}^0$  对反应起加速作用而  $p_{\text{CO}}$  起减缓作用. 物理上可以这样理解: 催化剂表面上链增长的原料供应靠 CO 和  $\text{H}_2$ , 但脱附生成最终产物则完全靠  $\text{H}_2$ , 故  $p_{\text{H}_2}$  拉动产物生成. 过多的 CO 将占据催化剂表面的活性位, 挤占了脱附中起关键作用的原子 H 的位置, 使体系在一个较低的产率下达到平衡; 较少的 CO 将增加  $\text{H}_2$  的解离位, 增加  $p_{\text{H}_2}$  的促进作用, 使体系在一个较高产率下达到平衡, 故在床层的某点, 局部  $p_{\text{CO}}$  的降低会引发  $r_{\text{CO}}$  的加快.

沿床层从上游到下游原料气不断消耗, 不论  $r_{\text{A}}$  如何变化, 它总伴随着  $p_{\text{CO}}$  的降低. 图 10 中  $r_{\text{A}}$  和  $p_{\text{CO}}$  沿床层的关系显示了这种伴随关系, 它与动力学中起主动作用的  $r_{\text{A}}(p_{\text{CO}})$  关系可以截然不同.

## 3 结论

在全混型反应器中被平均掉了的信息<sup>[2,12]</sup>, 在一簇柱塞流单程积分反应器中可被层析出来. 高通量动力学反应器可以直接测量反应速率  $r_{\text{CO}}$  和  $r_{\text{CH}_4}$  等, 无需依赖模型假设. 反应速率的测量不仅可在床层多点进行, 提供反应床层的速率分布图, 而且这种速率分布图可在几乎同一瞬间测量, 可靠性和效率大大提高. 本文通过在给定温度下对  $\text{FR} \geq \text{UR}$  分压空间的考察表明, 单纯利用原料气分压 ( $p_{\text{H}_2}$ ,  $p_{\text{CO}}$ ) 作为表象空间, 所建立的费托反应动力学有着丰富的床层结构, 这种结构可以通过引入转化率加以定量地描述. 预期对  $\text{FR} < \text{UR}$  分压空间的考察会得出类似结果.

在本征条件下, 费托合成反应速率受  $p_{\text{H}_2}/p_{\text{CO}}$  的影响, 但对  $p_{\text{H}_2}+p_{\text{CO}}$  不敏感. 由于产物参与二次反应的影响, CO 消耗反应速率在床层中有一个极值, 而  $\text{CH}_4$  生成反应则为标准一阶反应. 通过本征条件下改变入口分压建立了可用于催化剂颗粒的费托反应动力学, 用以建立包含传质效应的反应器模型. 本文所建立的费托合成反应器的准确建模方法为工业上稳定开车提供了重要的基础.

## 参 考 文 献

- 1 Steynberg A P, Dry M E. Fischer-Tropsch Technology. Amsterdam: Elsevier, 2004. 1
- 2 Das T K, Zhang X D, Li J L, Jacobs G, Dry M E, Davis B H. *Stud Surf Sci Catal*, 2007, **163**: 289
- 3 常杰, 腾波涛, 白亮, 陈建刚, 张荣乐, 徐元源, 相宏伟, 李永旺, 孙子罕. 催化学报 (Chang J, Teng B T, Bai L, Chen J G, Zhang R L, Xu Y Y, Xiang H W, Li Y W, Sun Y H. *Chin J Catal*), 2005, **26**: 859
- 4 Wang Y N, Xu Y Y, Xiang H W, Li Y W, Zhang B J. *Ind Eng Chem Res*, 2001, **40**: 4324
- 5 腾波涛, 常杰, 万海军, 鲁继青, 郑绍成, 刘亚, 刘颖, 郭小惠. 催化学报 (Teng B T, Chang J, Wan H J, Lu J Q, Zheng Sh Ch, Liu Y, Liu Y, Guo X H. *Chin J Catal*), 2007, **28**: 687
- 6 Komaya T, Bell A T. *J Catal*, 1994, **146**: 237
- 7 Visconti C G, Tronconi E, Lietti L, Zennaro R, Forzatti P. *Chem Eng Sci*, 2007, **62**: 5338
- 8 Iglesia E. *Appl Catal A*, 1997, **161**: 59
- 9 van der Laan G P, Beenackers A A C M. *Catal Rev-Sci Eng*, 1999, **41**: 255
- 10 华新雷, 王立刚, 徐勇华, 王尤崎, 高滋. 催化学报 (Hua X L, Wang L G, Xu Y H, Wang Y Q, Gao Z. *Chin J Catal*), 2009, **30**: 740
- 11 华新雷, 孙中海, 王尤崎. 节能减排—新途径与新技术. 上海: 华东理工大学出版社 (Hua X L, Sun Zh H, Wang Y Q. *Energy Saving-Discharge Reducing: New Ways and New Technology*. Shanghai: East China Univ Sci Technol Press), 2010. 195
- 12 Yates I C, Satterfield C N. *Energy Fuels*, 1991, **5**: 168

## 《催化反应器工程》

陈诵英 孙彦平 编著 ISBN 978-7-122-10328-4 定价 78.00 元

化学工业出版社 2011年6月出版



作为《催化反应工程基础》一书的后部分,《催化反应器工程》(*Catalytic Reactor Engineering*)除介绍工业上常用的催化反应器,包括它们的适用范围、基本结构以及每类催化反应器的优点和缺点等外,重点介绍了催化反应工程发展的新趋势,特别是结构催化剂和结构反应器等催化反应器工程,以及一些新催化反应过程,如酶和生物催化剂及反应器、电和光催化剂及反应器等。

全书共分为6章。第1章介绍气固工业催化反应器,重点是固定床和流化床反应器。固定床反应器的内容包括绝热固定床催化反应器、自热固定床催化反应器和非等温非绝热管式反应器的反应器模型和设计参数以及多稳态、飞温控制和应用实例等内容;流化床催化反应器的内容包括气固流动和流区,以及气固间的颗粒和热量传递,流化床反应器的类型以及它们的反应器模型,流化床催化

反应器的设计 and 应用实例。

第2章介绍气液固三相催化反应器,包括涓流床催化反应器、鼓泡填料塔反应器、三相流化床反应器、机械搅拌浆态反应器和鼓泡塔浆态反应器等,反应器内的流动和流体力学特性、气液固间传质传热关联、压力降关联以及反应器各自的特性,并比较了它们的优缺点和适用场合。

第3章介绍新近快速发展的结构催化剂和结构催化反应器,内容包括结构填料的性质和特性,结构填料中的传递现象,突出其高空速和低压降的特点;还介绍了纤维催化剂及其应用。

第4章重点介绍蜂窝独居石催化剂和反应器,主要是陶瓷和金属独居石的结构、性质特点及其制备技术,特别是涂渍技术;独居石反应器内的流体力学特点和传递现象规律;独居石反应器模型和设计方法,以及它们新近的发展和运用;详细介绍了重要的工业应用例子,包括汽车尾气净化器和脱除烟道气中氮氧化物的催化剂和反应器。

第5章介绍酶和生物催化反应工程,内容包括游离酶和固定化酶的催化反应动力学以及酶催化反应器设计,细胞生长动力学和生物催化反应器的设计。

第6章介绍新催化反应过程即电催化和光催化反应工程,内容包括电催化反应和电极动力学,燃料电池和蓄电池中的电极过程动力学,电催化有机合成反应和光催化反应及其反应器。

(化学工业出版社)