

---

## 实验 7 费托反应催化剂性能评价

自上世纪五十年代开始，通过石油加工生产的液态燃料成为社会运行的主要能源，然而石油贮量有限，不能保证液态燃料的长期供给，这个问题在我国显得更为突出。2013 年我国石油净进口量约为 2.82 亿吨，对外依存度高达 58.1%<sup>[1]</sup>，超过 50% 的“国际警戒线”，迫切需要发展新的液态燃料生产路线，以消除国家能源安全面临的巨大威胁。目前，世界上正在研究、开发多种可以替代石油来生产液态燃料的技术，其中的费托合成工艺，因其原料来源广泛、产品清洁的特点，成为首选的生产替代燃料的技术手段。

### （一）实验目的

1. 了解费托合成催化剂的制备。
2. 了解催化剂活性评价装置的结构。
3. 掌握固定床反应器中的催化剂装填方法和活性评价方法。
4. 掌握费托合成反应产物的收集、分离和分析方法。

### （二）实验原理

**费托合成工艺**是指将煤、天然气、生物质等含碳资源先转化为合成气（**CO 和 H<sub>2</sub> 的混合物**），再将合成气在催化剂上聚合为气、液和固态烃的过程<sup>[2,3]</sup>，其中合成气转变为烃的反应被称为费托合成反应（Fischer-Tropsch synthesis），它在 1925 年就被工业化了。式（I）是对费托合成反应的概括表示，还存在如式（II）所示的水汽变换副反应（Water-gas shift reaction）。反应产物是由不同碳链长度的烷烃和烯烃构成的混合物，产物组成与碳链增长几率（ $\alpha$ ）间的关系通常可用式（III）来表达。



$$\ln X_i = \ln (1-\alpha) + (i-1)\ln \alpha \quad \text{(III)}$$

从费托合成催化剂的发展历史来看，只有铁系和钴系催化剂实现了工业化应用；从费托合成反应器的发展历史来看，流化床、固定床和浆态床都获得了工业应用。图 1 是常用的费托反应器结构示意图及其生产能力，在实验室研究阶段，采用固定床反应器可以对催化剂进行快速筛选。

### LTFT, 200-250°C

- \* 3-phase system: gas-liquid-solid
- \*  $\alpha = 0.85 - 0.95$
- \* products: wax, diesel, naphta
- \* Catalysts: supported cobalt or precipitated iron



Slurry bubble column  
24000 b/d



Multitubular fixed bed  
6000 b/d

### HTFT, 320-350°C

- \* 2-phase system: gas-solid
- \*  $\alpha = 0.70 - 0.75$
- \* products: petrol, chemicals
- \* Catalysts: fused iron, K-promoted



Circulating fluid bed  
7000 b/d



Fixed fluid bed  
20000 b/d

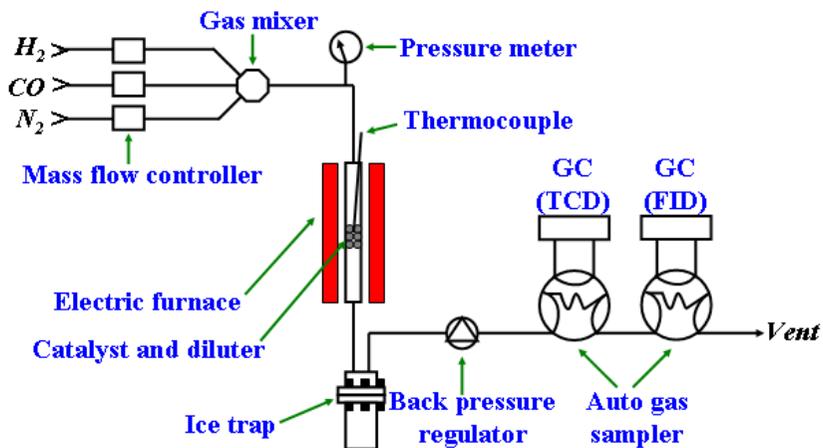
催化剂的研发是 F-T 合成产业化的关键技术之一。研究广泛且具有实际应用价值的主要是 Fe、Co 基催化剂。

本实验通过气相色谱分析产物中的碳氢化合物浓度，计算产物的分布、收率和选择性。

### (三) 实验药品、仪器及流程图

仪器：微型固定床反应器、气相色谱。

药品：硝酸锌、硝酸铁、碳酸铵、 $\text{SiO}_2$ 、空气、 $\text{CO}$ 、 $\text{H}_2$ 、 $\text{N}_2$ 。



实验用反应装置框图

### (四) 实验步骤

1. 制备催化剂

A. 沉淀单元操作。分别配制硝酸锌和碳酸铵水溶液，分别采用正加法（将沉淀剂滴加到母盐溶液中）和反加法（将母盐溶液滴加到沉淀剂中）生成沉淀，采用抽滤方法分离沉淀，再用去离子水洗涤、然后抽滤，重复两次；将沉淀放进烘箱干燥。

B. 等体积浸渍单元操作。采用  $\text{SiO}_2$  作载体，配制硝酸铁水溶液，浸渍 2 h 后，放入烘箱干燥，再放入马弗炉焙烧。

## 2. 催化剂活性评价

A. 装填催化剂。催化剂的评价在固定床装置上进行，先准备好催化剂，然后用量筒量取催化剂 1ml，在电子天平上称重并记录，然后与石英砂以 2:1 体积比稀释。从装置上拆下反应管，在反应管中部装填催化剂的区域地步放入少量石英棉，将稀释好的催化剂缓慢、全部加入到反应器中，并轻微震动，然后记录催化剂高度，确定催化剂在反应器内的装填高度。

B. 安装反应器。将合成气、 $\text{H}_2$  钢瓶与流量计连接好，并装好各配件，连好尾气出口。反应管放入加热炉，连接原料气的进口，夹上磨口夹。尾气与气相色谱相连，反应后气体通过气相色谱仪进行分析。

C. 还原。采用气敏探测器检查气密性后，升温还原。

D. 反应。升压后，采用气敏探测器检查气密性后，升温反应。

E. 尾气分析。启动气相色谱，调用分析程序，运行 20 min 至基线平衡，对反应尾气中的永久气体进行在线分析。

F. 数据处理。

## 3. 停止反应

A. 关闭加热电源后，关闭气体钢瓶，再通过背压阀泄压。

B. 关闭气相色谱电源的加热电源后，待温度降至常温后，再依次关闭电源和载气。

## 4. 清理反应管

A. 关闭反应管上游的各进气阀后，将反应管从反应装置上拆卸下来。

B. 打开反应管两端的变径螺帽，收集其中的反应后催化剂，然后清洗反应管，再放入烘箱干燥备用。

## （五）实验数据记录与处理

保留时间					CO 转化	CH <sub>4</sub> 选	CO <sub>2</sub> 选
------	--	--	--	--	-------	-------------------	-------------------

反应时间 (h)	N <sub>2</sub> 峰 面积	CO峰 面积	CH <sub>4</sub> 峰 面积	CO <sub>2</sub> 峰 面积	率(%)	择 性(%)	择 性( )

### (六) 思考题

1. 用于衡量催化剂反应性能的指标有哪些？
2. 沉淀操作有正加法、反加法和并流法，它们对所生成的沉淀粒度各有什么影响？
3. 利用气相色谱分析未知混合气体时，如何保证获得相应数量的色谱峰？如何对各个峰进行归属？

### 参考文献

1. 中国石油集团经济技术研究院，《2013年国内外油气行业发展报告》.
2. A. C. Vosloo, Fuel Process. Technol. 71(2001)149.
3. B. H. Davis, Catal. Today 84(2003)83.
4. F.G. Botes, J.W. Niemantsverdriet, J. van de Loosdrecht, Catal. Today 215 (2013) 112.