

## Кинетическое моделирование процесса Фишера–Тропша

Ю.И. Пятницкий, Н.К. Лунев

Институт физической химии им. Л.В. Писаржевского НАН Украины,  
Украина, 03039 Киев, просп. Науки, 31; факс: (044) 265-6216

Рассмотрен способ кинетического моделирования реакции синтеза Фишера–Тропша, позволяющий имитировать кинетику реакции и распределение продуктов без ограничений на относительные значения констант скорости отдельных стадий. Способ представляется особенно полезным при анализе кинетики и механизма данной реакции, когда наблюдаемое распределение продуктов реакции значительно отличается от классического распределения Андерсона–Шульца–Флори.

Первые попытки описания распределения продуктов в реакции Фишера–Тропша (ФТ) на основе механизма поверхностного роста углеродных цепей с участием одноуглеродных мономеров были предприняты E. Herington [1], R. Friedel и R. Anderson [2] на основе соотношения

$$M_n = M_1 \cdot \alpha^{n-1} = (1 - \alpha) \alpha^{n-1}, \quad (1)$$

где  $n$  – число углеродных атомов;  $M_n$  – мольная доля продукта;  $\alpha$  – вероятность роста цепи. В координатах  $\lg M_n - n$  уравнение (1) линеаризируется, из его наклона можно найти величину  $\alpha$ .

Такая идеализированная модель, обычно называемая в литературе моделью Андерсона–Шульца–Флори (АШФ), с независимой от длины углеродной цепи вероятностью ее роста и одним сортом продукта (линейные парафины или олефины) впоследствии неоднократно усложнялась с учетом реально наблюдаемых продуктов и их распределения.

Еще в работе [2] в схему роста цепи были добавлены стадии, ведущие к разветвлению углеродных цепей, для объяснения образования углеводородов изостроения. Позднее более детальная схема реакции, включающая разветвление углеродных цепей, была предложена В. Wojciechowski [3]. Моделировалось влияние реадсорбции олефинов и инициирование ими новых цепей на распределение продуктов в синтезе ФТ [4]. Влияние вторичных реакций олефинов на распределение продуктов моделировалось также в работах [5, 6]. Н. Schulz и соавт. [7, 8] распространили кинетическое моделирование на реакции образования не только парафинов и олефинов, но и реакции образования оксигенатов (альдегидов и спиртов). Рассмотрена [9] достаточно детальная кинетическая модель для реакций образования парафинов и олефинов с учетом вторичных превращений олефинов.

Помимо работ, в которых были представлены кинетические аспекты распределения продуктов реакции, проводились исследования зависимости общей скорости превращения СО в реакции ФТ от условий реакции

(концентрации, температуры, давления). В ряде работ были предложены кинетические уравнения реакции, опирающиеся на конкретные механизмы адсорбции реагентов (СО и водорода) и начальных стадий их взаимодействия на поверхности катализатора [10–19].

Предпринимались также попытки связать кинетику суммарного превращения СО с кинетическими выражениями для селективности процесса [19], однако они имели ограниченный характер. Например, в работе [19] рассматривались кинетические уравнения для скорости образования метана и высших углеводородов  $C_{2+}$ , но лишь для суммарной скорости образования  $C_{2+}$ . Попытки получить более полные кинетические уравнения в аналитическом виде наталкиваются, как правило, на непреодолимые трудности, связанные с большой сложностью механизма реакции ФТ и нелинейностью многих его стадий.

Эти трудности могут быть преодолены при использовании методов численного решения системы дифференциальных уравнений, описывающих кинетику процесса. Для безградиентного реактора эти уравнения могут быть записаны в общем виде как

$$\frac{d\theta_j}{dt} = (\sum_i r_{ij}^{обп} - \sum_i r_{ij}^{pacx}) / N; \quad (2)$$

$$\frac{dC_k}{dt} = (\sum_i r_{ik}^{обп} - \sum_i r_{ik}^{pacx}) \cdot (S/V) - \frac{C_k}{\tau}, \quad (3)$$

где  $\theta_j$  – заполнение поверхности  $j$ -ми поверхностями интермедиатами;  $N$  – концентрация активных центров на поверхности катализатора;  $r_{ij}^{обп}$  и  $r_{ij}^{pacx}$  – скорости  $i$ -х реакций, в которых образуются и расходуются  $j$ -е интермедиаты, соответственно;  $C_k$  – концентрации  $k$ -х соединений в газовой фазе (реагентов и продуктов);  $r_{ik}^{обп}$  и  $r_{ik}^{pacx}$  – скорости  $i$ -х реакций, в которых образуются и расходуются  $k$ -е соединения, соответственно;  $t$  – время проведения реакции;  $\tau$  – среднее время пребывания реакционной смеси в слое катализатора.

лизатора;  $S/V$  – отношение величины поверхности катализатора к свободному объему в слое катализатора (скорости гетерогенных реакций отнесены к единице поверхности катализатора; член  $S/V$  вводится для согласования размерностей в уравнении (3)).

Разработка для реакции ФТ такого подхода, который мы планируем использовать в дальнейшем при анализе экспериментальных данных по кинетике и распределению продуктов реакции, была целью настоящей работы.

Кинетическая модель процесса ФТ, в которой используются уравнения типа (2) и (3), обладает очевидными достоинствами, а именно:

- модель не налагает никаких ограничений на относительные величины констант скоростей отдельных стадий (нет необходимости, например, вводить предположение о квазиравновесности отдельных стадий реакции; такие предположения облегчают вывод кинетических уравнений, но часто никак не обоснованы);

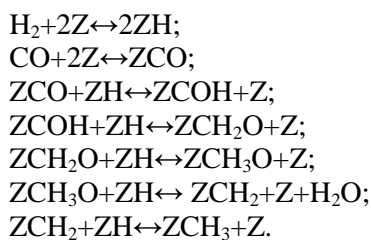
- модель использует не только те стадии, которые дают классическое распределение АШФ, но и такие, которые нарушают это распределение (например, стадии гидрокрекинга углеводородов);

- учитывает реадсорбцию или вторичные реакции продуктов реакции (например, олефинов);

- имитирует влияние температуры, давления, концентрации реагентов, времени пребывания на скорость образования и распределение продуктов реакции;

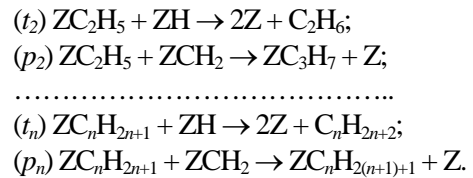
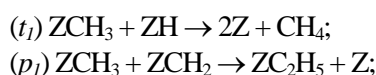
- имитирует не только стационарное, но и нестационарное течение процесса.

Для проверки и иллюстрации возможностей предлагаемого подхода для моделирования кинетики процесса ФТ используем следующую конкретный механизм реакции. Он состоит из блока начальных стадий, предложенных и обоснованных (для определенных катализаторов и условий реакции) в работах Г.И. Голодца и Н.В. Павленко с соавт. [15–19]:

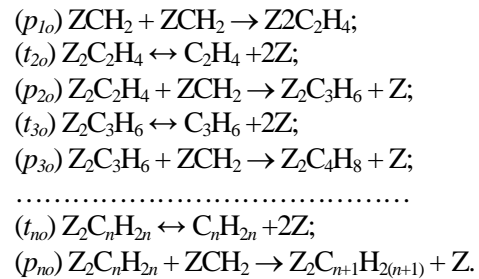


Этот блок реакций включает обратимую адсорбцию реагентов и их превращение в поверхностную метиленовую частицу  $\text{ZCH}_2$ , служащую “мономером” в реакциях роста углеродных цепей на поверхности катализатора.

Следующий блок реакций – реакции, ведущие к образованию парафинов по распространенной в литературе схеме:

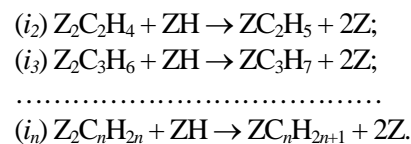


В модель включен также отдельный реакционный путь образования олефинов через поверхностные “алкенильные” комплексы (образование олефинов в реакции ФТ через поверхностную полимеризацию алкенильных комплексов было недавно постулировано и обосновано в работе Р. Maitlis с соавт. [20]):



Предполагается, что стадии  $t_{no}$  обратимы, т. е. олефины способны реадсорбироваться и подвергаться таким образом вторичным превращениям в соответствии с литературными данными (см., например, [21]).

Еще один блок реакций, включенных в схему, представляет собой гидрирование на поверхности “алкенильных” комплексов с образованием поверхностных алкильных комплексов:



При неравных нулю константах скорости этих стадий параллельные реакционные пути образования парафинов и олефинов становятся взаимосвязанными.

При расчетах использовали следующие произвольно выбранные параметры реакции (в усл. ед.), которые во всех вариантах, приведенных ниже, были постоянными:

$$\begin{aligned} C_{\text{CO},0} &= 1, C_{\text{H}_2,0} = 2; \\ k_1 &= 10; k_{-1} = 100; k_2 = 500; k_{-2} = 200; k_3 = 15; k_{-3} = 20; \\ k_4 &= 14; k_{-4} = 2; k_5 = 12; k_{-5} = 3; k_6 = 18; k_{-6} = 0,5; k_7 = 3; \\ k_{-7} &= 0,1; \tau = 0,8; S/V = 10, N = 1. \end{aligned}$$

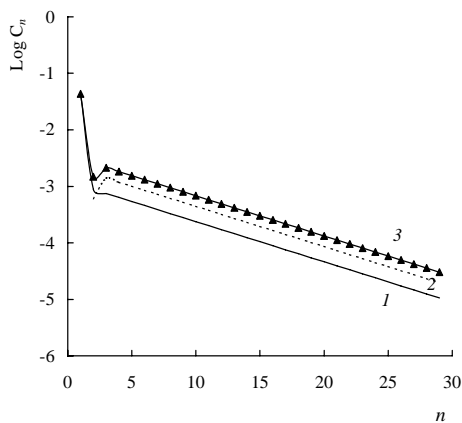
Принималось также, что константы скоростей однотипных реакций продолжения и обрыва цепей и их перекрестного взаимодействия не зависят от длины цепи, т. е.

$$\begin{aligned} k_{11} = k_{12} = \dots = k_{1n}; k_{p1} = k_{p2} = \dots = k_{pn}; k_{20} = k_{30} = \dots = \\ k_{no}; k_{p20} = k_{p30} = \dots = k_{pno}; k_{i1} = k_{i2} = \dots = k_{in}. \end{aligned}$$

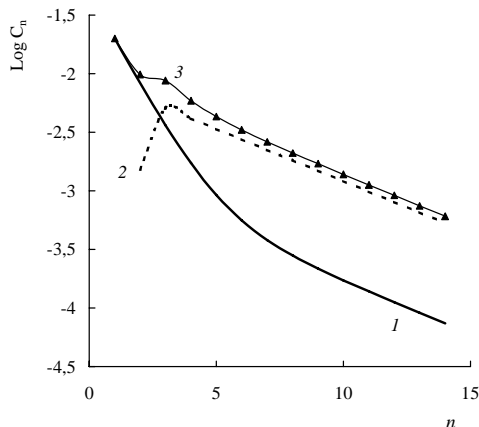
Аналогичные равенства принимались для констант реадсорбции олефинов  $k_{-no}$ , за исключением константы

реадсорбции этилена, которая принималась в 10–40 раз большей, чем для остальных олефинов, в соответствии с литературными данными по относительной реакционной способности этилена и  $C_{3+}$  олефинов в условиях синтеза ФТ [21].

На рис. 1 представлены результаты расчетов для случая, когда реализуется только “алкенильный” механизм роста цепи (константа скорости продолжения цепи через “алкильный” механизм,  $k_{pm}$ , принята равной нулю). В этом случае нет прямой взаимосвязи между скоростью образования метана и остальных парафинов, концентрация метана не укладывается в распределение АШФ. Отклонение наблюдается и для  $C_2$ -углеводородов в связи с тем, что константа реадсорбции этилена принята более высокой, чем для других олефинов. Заметим, что подобное отклонение для метана и этилена от классического распределения АШФ часто наблюдается на опыте.

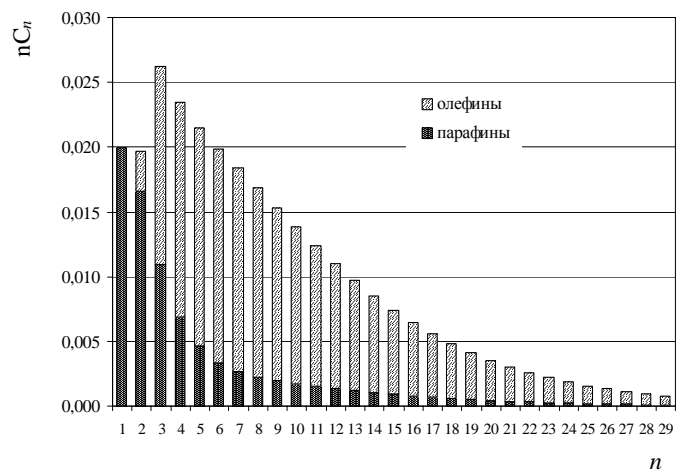


**Рис. 1.** Зависимость величин  $\log C_n$  от числа углеродных атомов  $n$  для парафинов (1), олефинов (2) и суммы концентраций парафина и олефина (3) с одинаковым числом  $n$  при  $k_{in} = 0,4$ ;  $k_{pm} = 0$ ;  $k_{mo} = 0,4$ ;  $k_{plo} = k_{pmo} = 40$ ;  $k_{in} = 4$ ;  $k_{-mo} = 2$  ( $n \geq 3$ );  $k_{t2o} = 20$

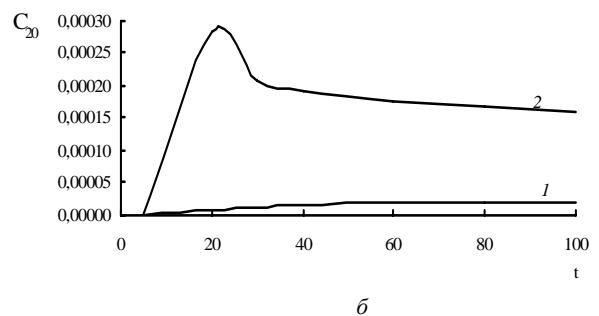
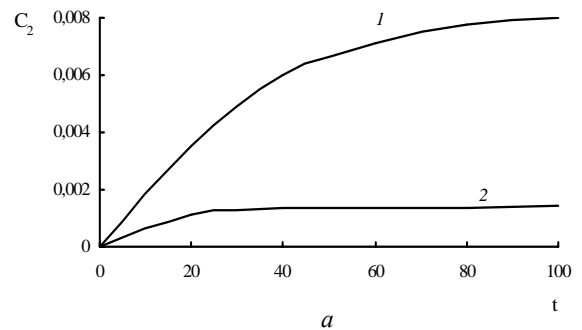


**Рис. 2.** Зависимость величин  $\log C_n$  от числа углеродных атомов  $n$  для парафинов (1), олефинов (2) и суммы концентраций парафина и олефина с одинаковым числом  $n$  при  $k_{in} = 0,4$ ;  $k_{pm} = 0,5$ ;  $k_{mo} = 0,4$ ;  $k_{plo} = 4$ ;  $k_{pmo} = 40$  ( $n \geq 2$ );  $k_{in} = 0,5$ ;  $k_{-mo} = 2$  ( $n \geq 3$ );  $k_{t2o} = 20$

Расчетные данные представлены (рис. 2) для случая, когда парафины образуются как из поверхностных “алкенильных” комплексов, так и в результате роста углеродной цепи по “алкильному” механизму. Интересно, что в рассмотренном случае есть отклонение от распределения АШФ не только для суммы парафин + олефин, но и для одних только парафинов. Это происходит потому, что при относительно малых величинах  $n$  парафины образуются преимущественно по “алкильному” механизму, а при больших  $n$  – по “алкенильному”. Зависимости произведения  $n C_n$  (пропорционально массовой доле отдельных продуктов в реакционной смеси) от числа углеродных атомов представлены на рис. 3.



**Рис. 3.** Массовое распределение парафинов и олефинов (здесь и на рис. 4 значения констант скоростей те же, что в подписи к рис. 2).



**Рис. 4.** Зависимость концентрации углеводородов  $C_2$  и  $C_{20}$  от времени реакции: 1 – концентрация парафинов, 2 – концентрация олефинов

Выше отмечалось, что при принятом способе расчета можно получать сведения не только о стационарных состояниях системы, но и нестационарных. На рис. 4, а, б дан пример переходного состояния системы для углеводородов  $C_2$  и  $C_{20}$ . Реакции образования продуктов имеют некоторый индукционный период, при этом он возрастает с увеличением длины цепи.

Приведенные примеры свидетельствуют, по нашему мнению, о том, что предлагаемый способ кинетического моделирования реакции Фишера–Тропша может быть полезным вспомогательным инструментом для анализа экспериментальных данных, особенно тех, в которых имеют место отклонения от классического распределения Андерсона–Шульца–Флори.

### Литература

1. Herington E.F.G., *Chem. Ind.*, 1946, **65**, 346.
2. Friedel R.A., Anderson R.B., *J. Amer. Chem. Soc.*, 1950, **72**, 1212; 2307.
3. Wojciehowski B.W., *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 1988, **30**, 629.
4. Novak S., Madon R.J., Suhl H., *J. Chem. Phys.*, 1981, **74**, 6083.
5. Iglesia E., Reyes S.C., Madon R.J., *J. Catal.*, 1991, **129**, 238.
6. Iglesia E., *Appl. Catal.*, 1997, **161**, 59.
7. Schulz H., Beck K., Erich E., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 1988, **36**, 457.
8. Schulz H., Beck K., Erich E., *Fuel Proc. Techn.*, 1988, **18**, 293.
9. Schulz H., Claves M., *Appl. Catal. A:General*, 1999, **186**, 91.
10. Vannice M.A., *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 1976, **14**, 153.
11. Huang C.P., Richardson J.T., *J. Catal.*, 1978, **51**, 1.
12. Meerten R.Z.C., Vellenbrock J.G., *Appl. Catal.*, 1982, **186**, 29.
13. Klose J., Baerns M., *J. Catal.*, 1984, **85**, 105.
14. Huff G.A., Satterfield C.N., *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Develop.*, 1984, **23**, 696.
15. Golodets G.I., Pavlenko N.V., Tripolski A.I., *React. Kinet. and Catal. Lett.*, 1986, **32**, 481.
16. Голодец Г.И., Павленко Н.И., Трипольский А.И., *Кинетика и катализ*, 1987, **28**, 883; 888.
17. Golodets G.I., Pavlenko N.V., Tripolski A.I., *React. Kinet. and Catal. Lett.*, 1987, **34**, 373.
18. Павленко Н.И., Прохоренко Е.В., Трипольский А.И. и др., *Кинетика и катализ*, 1989, **30**, 1364.
19. Golodets G.I., Pavlenko N.V., Prokhorenko E.V. et al., *React. Kinet. and Catal. Lett.*, 1989, **38**, 119.
20. Maitlis P.M., Quyoum R., Long H.C., Turner M.L., *Appl. Catal. A:General*, 1999, **186**, 363.
21. Schulz H., Claves M., *Ibid*, 1999, **186**, 71.

Поступила в редакцию 30 ноября 2001 г.

## Кінетичне моделювання процесу Фішера–Тропша

Ю.І. Пятницький, М.К. Луньов

Інститут фізичної хімії ім. Л.В. Писаржевського НАН України,  
Україна, 03039 Київ, пр. Науки, 31; факс: (044) 265-6216

Розглянуто спосіб кінетичного моделювання реакції синтезу Фішера–Тропша, який дає змогу імітувати кінетику реакції та розподіл продуктів без обмежень на відносні значення констант швидкості окремих стадій. Спосіб уявляється особливо корисним при аналізі кінетики та механізму цієї реакції, коли розподіл продуктів реакції, що спостерігається, істотно відрізняється від класичного розподілу Андерсона–Шульца–Флорі.

## Kinetic modeling of the Fischer–Tropsch process

Yu.I. Pyatnitsky, M.K. Lunev

L.V. Pisarzhevsky Institute of Physical Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine,  
31, Nauki prosp., Kiev, 03039, Ukraine; Fax: (044) 265-6216

Mode of kinetic modeling of the Fischer–Tropsch reaction that allows to simulate the reaction kinetics and products distribution without restriction on relative values of rate constants of separate reaction steps has been considered. The mode seems to be especially useful for analysis of this kinetics and mechanism when there is significant difference between experimental product distribution and the classic Anderson–Schulz–Flory distribution.