

含镁添加剂的铁基费-托合成催化剂

张丽珍¹, 杨 骏^{1,2}, 尹万香¹, 李润生¹

(1. 暨南大学化学系, 广东 广州 510632; 2. 中国科学院山西煤炭化学研究所, 山西 太原 030001)

摘要:采用连续共沉淀与喷雾干燥技术相结合的方法制备了一系列不同镁添加剂含量的微球状沉淀型 Fe/Cu/K/Mg/SiO₂ (Mg/Fe 质量比 0~0.11) 催化剂。采用 H₂/CO 体积比为 2 的合成气在 523 K、2.0 MPa、2 000 h⁻¹ 的条件下于固定床反应器上考察了这一系列催化剂的 F-T 合成 (FTS) 反应性能。结果表明, 适量镁添加剂的加入可以提高催化剂 FTS 反应活性, 增加稳定性, 提高 C₅₊、总烃的时空产率和 C₅₋₁₁ 汽油馏分段产物的选择性, 降低 CO₂ 的选择性, 抑制铁基催化剂的水煤气变换 (WGS) 反应, 但过高的 Mg 添加剂含量易使催化剂的稳定性变差, 反应活性下降。结果表明, Mg/Fe = 0.07 的催化剂在该反应条件下, CO 最高转化率达到 90%, 且具有良好的稳定性; 在整个运行期间, 有效烃 (C₅₊ + C₂₋₄) 选择性在 83% 左右, 甲烷选择性维持在 8% 左右。

关键词: 镁添加剂; 铁基催化剂; F-T 合成; 固定床反应; 喷雾干燥技术

中图分类号: TQ426.6

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2010)02-0051-03

Iron-based catalyst with magnesium additive for Fischer-Tropsch synthesis process

ZHANG Li-zhen¹, YANG Jun^{1,2}, YIN Wan-xiang¹, LI Run-sheng¹

(1. Department of Chemistry, Jinan University, Guangzhou 510632, China;

2. Institute of Coal Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Taiyuan 030001, China)

Abstract: A series of magnesium promoted precipitated Fe/Cu/K/Mg/SiO₂ catalysts (Mg/Fe mass ratio at range of 0 - 0.11) for Fischer-Tropsch synthesis (FTS) are prepared by a combination method of continuous co-precipitation and spray-drying technology. The catalytic performance of these catalysts for FTS are investigated in a fixed bed reactor under condition of 523 K, 2.0 MPa and 2 000 h⁻¹ with syngas of H₂/CO = 2 for 230 h. The results indicate that the addition of magnesium additive can improve the activity and stability of iron-based catalysts in FTS, enhance the C₅₋₁₁ selectivity in product, increase the space time yield of C₅₊ and total hydrocarbon selectivity, decrease the selectivity of CO₂ and inhibit the activity of WGS. However, the excessive addition of magnesium additive will result in a rapid deactivation of the catalyst. The magnesium promoted iron-based catalyst with Mg/Fe = 0.07 is the best among the five catalysts prepared. It has a high CO conversion of 90%, and good stability. Its selectivity of C₅₊ + C₂₋₄ and CH₄ keep about 83% and 8%, respectively, in the whole run period.

Key words: magnesium additive; Fischer-Tropsch synthesis; iron-based catalyst; fixed bed reactor; spray-drying technology

费-托(F-T)合成可将煤、天然气、生物质等碳资源转化为清洁燃料和化工原料,在潜在的费托合成催化剂中(钨、镍、铁和钴等),只有铁和钴在工业上得到成功应用。由于铁基催化剂具有良好的费托合成活性和水煤气变换活性,使其更适合于煤基合成气的F-T合成。中科院煤化所对Fe/Cu/K/SiO₂催化剂已经研究多年,并进行了工业单管实验和浆态床中试^[1]。国内外有关Mg对铁催化剂影响的研究只限于Fe/SiO₂催化剂^[2-3]。也有对MgO作为载体进行的研究^[4-7],但还未见有关Mg添加剂对Fe/Cu/K/SiO₂催化剂反应性能的影响的系统研究报告。笔者在本文中详细研究Mg添加剂对Fe/Cu/K/SiO₂反应性能的影响。

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

将Fe(NO₃)₃、Cu(NO₃)₂和Mg(NO₃)₂溶液按不同的配比并流加入Na₂CO₃溶液中,pH控制在7.0~7.5进行连续共沉淀,制得沉淀浆料,该浆料用去离子水洗涤至无NO₃⁻(棕色环实验检验)后,过滤。所得滤饼重新打浆后加入一定量的K、Si添加剂,然后在523 K的温度下进行喷雾干燥,得到微球状铁基催化剂原粉。将该原粉在593 K下于马弗炉中焙烧5 h后,即得5种不同Mg含量的Fe/Cu/K/Mg/SiO₂催化剂,Mg/Fe质量比分别为0、0.02、0.04、0.07、0.11,分别标记为Mg000、Mg002、Mg004、Mg007、

收稿日期: 2009-11-03

基金项目: 国家“863”计划资助项目(2002AA523010)

作者简介: 张丽珍(1984-),女,硕士生;杨骏(1967-),博士,副教授,从事多相催化和合成油研究,通讯联系人,tyangj@jnu.edu.cn。

Mg011。有关催化剂制备的详细信息可参阅文献[8]。催化剂的比表面积与孔结构用 Micrometrics Tristar 3000 物理吸附仪测定。

1.2 催化剂 FTS 反应性能

催化剂评价采用固定床反应器^[9](内径 12 mm, 床长 80 cm)。将微球状催化剂粉体压片,破碎,筛分后,取 5 mL 20 ~ 40 目催化剂填装至反应器中。反应前,催化剂先用 H₂/CO 体积比为 2 的合成气在 523 K、0.25 MPa、空速(GHSV)1 000 h⁻¹的条件下原位还原 15 h 后,降温至 420 K,再调压至 2.0 MPa、空速至 2 000 h⁻¹,然后逐渐升温至 523 K 进行反应。5 个催化剂均在 523 K、2.0 MPa、2 000 h⁻¹的条件下评价其 FTS 反应性能,运转 230 h。FTS 反应有气相、液相和固相 3 种反应产物,气相产物经湿式流量计计量后排空,固相产物在热阱中收集,液相产物在冷阱中收集。总的物料平衡保持在 98% 左右。油相、蜡相、水相和尾气均用气相色谱离线分析。气相产物的分析数据采用甲烷关联的校正归一法^[10]进行处理。

2 结果与讨论

2.1 比表面积和孔结构

表 1 列出了不同 Mg 添加剂含量的铁基催化剂的结构特征。

表 1 不同 Mg 添加剂含量铁基催化剂的结构特征

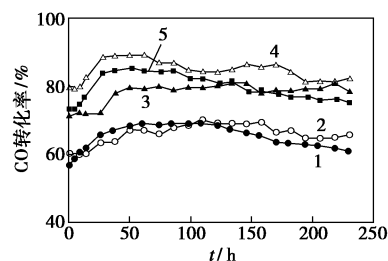
催化剂	Mg/Fe 质量比	BET 表面积/ m ² ·g ⁻¹	孔体积/ cm ³ ·g ⁻¹	最可几孔径/ nm
Mg000	0	214.27	0.268	3.5, 5.5
Mg002	0.02	250.15	0.281	4.5
Mg004	0.04	245.75	0.266	4.5
Mg007	0.07	236.76	0.325	3.5, 6.0
Mg011	0.11	230.01	0.356	3.5, 6.5

由表 1 可知, Mg 添加剂的添加增大了催化剂的比表面积,但 Mg 含量达到一定程度,继续增加,其比表面积则下降。不含 Mg 添加剂的催化剂的孔径呈双峰分布,加入适量的 Mg,催化剂的孔径呈单峰分布,随着 Mg 含量的逐渐增大,孔径呈双峰分布,第 1 个小峰没有变化,第 2 个大峰逐渐向后偏移。少量的 Mg 加入,催化剂的孔体积变化不大,随着 Mg 含量的逐渐增大,孔体积逐渐增大。

2.2 催化剂的活性及稳定性

不同 Mg 含量的铁基催化剂活性随反应时间的

变化示于图 1。各催化剂均有一定的诱导期,随着反应的进行,CO 的转化率逐渐增加,并在 30 h 左右达到最高值。Mg 含量较低时(Mg002)催化剂的活性未见提高,但随着 Mg 的含量增大,CO 转化率明显升高,到 Mg007 达到最大值,继续增加 Mg 含量,CO 转化率反而下降。另外,催化剂中加入 Mg,催化剂的稳定性略有增加。随着 Mg 含量增大,催化剂的稳定性也逐渐增强,当 Mg/Fe 质量比大于 0.07 时,催化剂的稳定性则下降,失活速率增大。Mg002、Mg004、Mg007 在整个运行过程中表现出良好的活性和稳定性,其中 Mg007 催化剂具有最高的活性和较好的稳定性。总之, Mg 添加剂在一定程度上提高了催化剂的活性,并改善其稳定性。但过高的 Mg 含量则不利于对催化剂活性和稳定性。



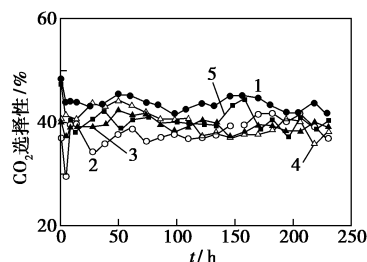
1—Mg000; 2—Mg002; 3—Mg004; 4—Mg007; 5—Mg011

反应条件: H₂/CO 体积比为 2, GHSV = 2 000 h⁻¹, 2.0 MPa, 523 K

图 1 不同 Mg 含量铁基催化剂 F-T 反应活性和稳定性

2.3 Mg 对铁基催化剂 CO₂ 选择性的影响

图 2 为含 Mg 系列催化剂在 230 h FTS 反应过程中 CO₂ 选择性变化图。



1—Mg000; 2—Mg002; 3—Mg004; 4—Mg007; 5—Mg011

反应条件同图 1

图 2 不同 Mg 含量铁基催化剂的 CO₂ 选择性

Mg000 催化剂具有比较高的 CO₂ 选择性,高于其他 4 个添加 Mg 的催化剂。不同 Mg 含量催化剂(Mg002、Mg004、Mg007、Mg011)上 CO₂ 选择性变化没有一定的规律。很明显 Mg 添加剂能有效抑制催化剂的水煤气变换活性,从而降低了 CO₂ 的选择性。

Davis等^[2]研究了Fe/Mg/SiO₂催化剂,发现其CO₂选择性比Fe/SiO₂的要低,认为这是由于Mg抑制了铁催化剂的水煤气变换反应所致。本文所得到的结果和Davis的基本一致。

2.4 产物烃分布

表2列出了不同Mg含量的催化剂在2个不同反应时间的反应性能,5个催化剂的CH₄选择性变化不大,保持在5.5%~8.5%。随着Mg含量逐渐增大C_{5~11}汽油馏分段选择性明显增加,由19.75%增加到29.44%,C_{12~18}柴油馏分段的选择性先降低后增加,而重质烃C₁₉₊的选择性明显降低,由29.26%降至21.41%。C₅₊和总烃的时空产率是随

着Mg含量增大而逐渐增大,在Mg007达到最大值,之后Mg含量继续增大,C₅₊和总烃的时空产率又逐渐下降。总有效烃的选择性在不含Mg时是84.5%左右,加入少量Mg后,其选择性下降,随着Mg含量的逐渐增大,总有效烃的选择性又逐渐增大,在Mg011时达到最大值85.80%左右。C_{2~4}的选择性随着Mg含量逐渐增加而增大,在Mg007时达到最大值,之后又降低。可以看出添加Mg添加剂的催化剂,产物向轻质烃方向偏移,这可能是由于Mg添加剂的加入使得Fe催化剂表面H/C摩尔比升高,有利于加氢链终止反应,得到的高碳烃的几率就越少,因此产物向轻质烃方向偏移。

表2 不同Mg含量铁基催化剂在不同反应时间的活性和烃产物分布

反应时间/h	Mg000		Mg002		Mg004		Mg007		Mg011	
	84	229	86	230	86	230	86	230	86	230
CO转化率(mol)/%	69.25	60.99	68.03	65.89	79.79	78.64	86.80	82.34	84.78	75.17
H ₂ 转化率(mol)/%	30.38	26.42	28.14	29.80	37.23	37.37	42.91	39.21	36.53	32.56
CO + H ₂ 转化率(mol)/%	44.41	36.12	41.89	42.25	51.40	51.11	57.34	53.39	52.50	40.33
(H ₂ /CO) _{UR} ^①	0.93	0.94	0.79	0.85	0.93	0.95	1.01	0.97	0.87	0.85
(H ₂ /CO) _{TC} ^②	4.43	4.91	4.35	3.91	6.22	5.87	8.83	7.03	8.43	5.97
烃分布(质量分数)/%										
C ₁	7.49	8.15	6.06	5.46	7.95	8.39	8.05	8.06	6.40	6.52
C ₂₋₄	17.50	18.83	26.22	26.76	24.31	24.88	23.65	23.11	17.58	18.42
C ₂₋₄ ^③	9.73	11.34	13.68	14.62	14.05	15.60	14.26	14.46	9.77	10.74
C ₅₋₁₁	19.75	21.75	22.87	24.26	24.99	25.49	27.06	29.02	29.44	30.66
C ₁₂₋₁₈	26.00	25.27	21.16	21.22	20.22	19.28	20.12	19.24	25.16	25.31
C ₁₉₊	29.26	26.00	23.68	22.29	22.54	21.96	21.12	20.57	21.41	19.09
C ₂₋₄ ^③ + C ₅₊	84.74	84.36	81.39	82.39	81.80	82.33	82.57	83.28	85.79	85.80
Y _{ST} (C ₅₊) ^③ /g·mL ⁻¹ ·h ⁻¹	0.11	0.13	0.13	0.14	0.15	0.16	0.17	0.17	0.15	0.15
Y _{ST} (HC)/g·mL ⁻¹ ·h ⁻¹	0.16	0.17	0.16	0.15	0.19	0.18	0.21	0.19	0.18	0.16

注:实验中空速均为2000h⁻¹。①原料气的H₂/CO摩尔比;②尾气的H₂/CO摩尔比;③Y_{ST}为空时产率。

3 结语

对于工业用Fe/Cu/K/SiO₂催化剂,适量镁添加剂的添加可以提高催化剂的F-T合成反应活性,增加稳定性,提高C₅₊和总烃的时空产率,增加C_{5~11}汽油馏分段的选择性,降低CO₂的选择性,抑制水煤气变换反应,但过高的Mg含量会使催化剂的稳定性降低,F-T合成反应活性下降。最优的催化剂Mg007在H₂/CO体积比为2、523K、2000h⁻¹、2.0MPa的反应条件下,CO的转化率最高可达90%,且稳定性良好;在整个运行期间,总有效烃C₅₊+C_{2~4}

的选择性在83%左右,CH₄的选择性维持在8%左右,显示了潜在的应用前景。

参考文献

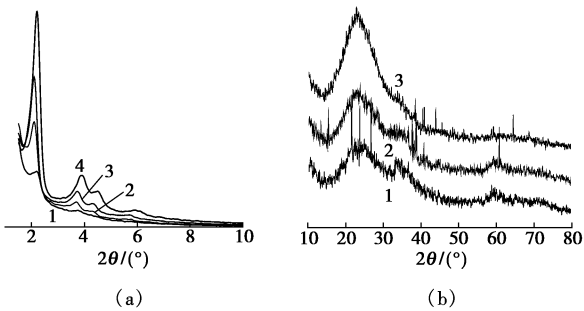
- [1] 相宏伟,唐宏青,李永旺.煤化工工艺评述与展望:IV.煤间接液化技术[J].燃料化学学报,2001,29(4):289-298.
- [2] Luo Mingsheng, Davis B H. Fischer-Tropsch synthesis: Group II alkali-earth metal promoted catalysts[J]. Appl Catal A: General, 2003, 246: 171-181.
- [3] Gallegos N G, Alvarez A M, Yeramian A A, et al. Selectivity to olefins of Fe/SiO₂-MgO catalysts in the Fischer-Tropsch reaction[J]. J Catal, 1996, 161: 132-142.

(下转第55页)

方法计算样品的比表面积,采用 BJH 方法计算样品的孔径分布。

2 结果与讨论

图 1(a)和 1(b)分别是不同钴硅比的 Co-MCM-41 的小角和大角 XRD 衍射谱图。



钴硅比:1—0.3;2—0.2;3—0.1;4—0(单纯分子筛)

图 1 不同钴硅比的 Co-MCM-41 的 XRD 谱图

由图 1 可知,随着钴含量的增加,样品的有序度呈下降趋势,但是在 Co/Si 摩尔比等于 0.1 的条件下,合成的样品仍然具有良好的有序性。在相同的条件下焙烧后,随着 Co 含量的增加逐渐出现 CoO 的衍射峰,并逐渐增强,由于钴和硅的原子半径不同,当钴的含量增加时会使介孔结构坍塌,另外也有可能有一部分氧化钴从骨架中析出,导致介孔结构的有序性变差。但是可以发现 Co/Si 摩尔比为 0.1 时,经过焙烧的样品未出现 CoO 的衍射峰,证明 Co 均匀分散在介孔氧化硅的骨架中。

图 2 所示为还原后样品 Co⁰-MCM-41 的 XRD 谱,小角度仍然出现衍射峰,证明经过高温还原后,介孔结构没有被破坏。另外在大角 XRD 衍射图里可以看到出现 Co 的衍射峰,但峰强较弱,说明大部分的钴以原子形态或者是极其微小的晶粒形态嵌入了分子筛的骨架之中。

采用程序升温还原技术研究了样品中氧化钴的还原,从图 3 发现其还原温度高达 650℃,说明氧化钴

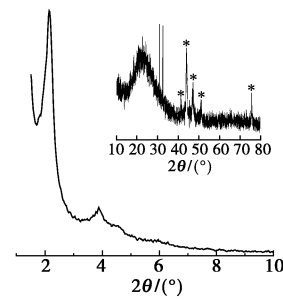


图 2 Co⁰-MCM-41 的 XRD 谱图
(Co/Si 摩尔比 0.1)

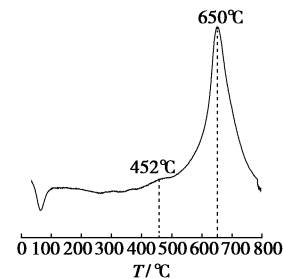


图 3 Co-MCM-41 分子筛的 TPR 谱图
(Co/Si 摩尔比 0.1)

高度分散于氧化硅中,可能形成了类似于硅酸钴的物质,另外,在 400~500℃附近的还原峰可能对应于 Co₃O₄ 的分步还原(Co₃O₄→CoO 和 CoO→Co⁰)^[12]。

图 4 为还原后样品 Co⁰-MCM-41 的 TEM 图,明暗相间的条纹显示出平行、长程有序的孔道,孔径

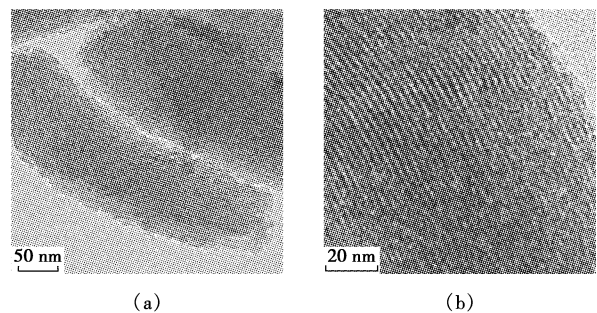


图 4 Co⁰-MCM-41 的 TEM 图(Co/Si 比为 0.1)

(上接第 53 页)

- [4] Tu Mai, Shen Jianyi, Chen Yi. Microcalorimetric studies of surface acid/base properties of magnesium-Iron catalysts prepared from hydroxalcalite-type precursors[J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 1997, 128: 73 - 79.
- [5] Putanov P, Boskovic G, Guezi L, et al. Additive effect of Cu, Co, and K on Fe/MgO in CO hydrogenation[J]. *J Mol Catal*, 1992, 71: 81 - 92.
- [6] Guezi L, Kis E, Putanov P. Additive effects of Ca, Mo, Al on Fe/MgO catalyst on CO hydrogenation[J]. *Natural Gas Conversion*, 1991: 251 - 256.
- [7] Dutartre R, Dalmon J A, Martin G A, et al. Activation of hydrogen on

Fe/MgO catalysts studied by magnetic methods and Mössbauer spectroscopy[J]. *J Catal*, 1979, 59: 382 - 394.

- [8] 李永旺,相宏伟,吴宝山,等.一种微球状费托合成催化剂的制备方法:中国,01120416.8[P].2003-02-12.
- [9] Ji Yuan-Yuan, Xiang Hong-Wei, Li Yong-Wang, et al. Effect of reaction conditions on the product distribution during Fischer-Tropsch synthesis over an industrial Fe-Mn catalyst[J]. *Appl Catal A: General*, 2001, 214: 77 - 86.
- [10] 杨继礼,袁慧如,刘瑛.用双分流色谱技术分析永久气体和气态烃混合物[J]. *石油化工*, 1991, 20(6): 422 - 424. ■