

Performances of Fe₃O₄-FeO Based Fused Iron Catalysts for Fischer-Tropsch Synthesis

Xiazhen Yang*, Hang Xia, Chao Huo, Huazhang Liu

Catalysis Institute of Zhejiang University of Technology, Hangzhou Zhejiang
Email: yangxiazhen@126.com

Received: Jun. 5th, 2015; accepted: Jun. 24th, 2015; published: Jun. 30th, 2015

Copyright © 2015 by authors and Hans Publishers Inc.
This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).
<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

Abstract

The effects of reaction temperature, pressure, space velocity, H₂/CO ratio and particle size on performances of Fe₃O₄-FeO based fused iron catalysts for Fischer-Tropsch synthesis have been investigated in a fixed-bed reactor. The results show that, the activity of the catalysts was well at low temperature. Conversion of carbon monoxide was 51.93% at 493 K. The selectivity of methane could be decreased by lowering the H₂/CO ratio, temperature or space velocity, or increasing the pressure. Especially, the selectivity of methane was decreased from 5.80% to 2.99% by reducing temperature. The inner diffusion was eliminated when the particle size was less than 0.1 mm in the fixed-bed reactor. The effects of reaction conditions on Fe₃O₄-FeO based fused iron catalysts for Fischer-Tropsch synthesis were found to be similar to the other iron catalysts for Fischer-Tropsch synthesis.

Keywords

Low Temperature, Fixed-Bed Reactor, Fused Iron Catalyst, Fischer-Tropsch Synthesis

Fe₃O₄-FeO基熔铁催化剂费-托合成反应性能

杨霞珍*, 夏航, 霍超, 刘化章

浙江工业大学工业催化研究所, 浙江 杭州

*通讯作者。

Email: yangxiazhen@126.com

收稿日期: 2015年6月5日; 录用日期: 2015年6月24日; 发布日期: 2015年6月30日

摘要

在固定床反应器中进行了反应温度、压力、空速、氢碳比、粒度对Fe₃O₄-FeO基(nFe²⁺/nFe³⁺ = 0.89 - 1.5)熔铁催化剂费-托合成反应性能的影响研究。实验结果表明, 该熔铁催化剂低温活性良好, 在493 K时, CO转化率51.93%。通过降低氢碳比、温度或空速, 或升高反应压力, 可以减小甲烷选择性, 特别是温度的影响作用结果明显, 由5.80%降至2.99%。催化剂粒度小于0.1 mm消除了固定床中的内扩散影响。反应条件对Fe₃O₄-FeO基熔铁催化剂F-T合成反应性能影响规律和其它铁基催化剂F-T合成类似。

关键词

低温, 固定床, 熔铁催化剂, 费-托合成

1. 引言

费-托(F-T)合成是煤间接液化的一个重要途径, 是利用化石能源的有效工艺技术之一。熔铁基催化剂是第一个实现商业化的F-T合成催化剂。由于铁基催化剂F-T合成活性高, 具有高水煤气变换性能, 更适用于煤基合成气的F-T合成, 是目前世界上很多国家以及各大石油公司竞相开发的催化剂。由于费托合成反应是一个强放热反应, 所以浆态床反应器是克服这个问题的理想反应器。浆态床反应器由于受反应介质的影响, 反应温度低。传统熔铁催化剂是高温(573~623 K)费-托合成反应催化剂, 在低温下活性较差。本文通过研究工艺条件对Fe₃O₄-FeO基熔铁催化剂F-T合成反应性能的影响, 得到一种低温高活性的熔铁催化剂使之适用范围更广。

2. 实验部分

催化剂制备采用电阻炉熔融法, 冷却后经破碎, 筛取不同粒度备用[]。F-T合成反应在微反-色谱连续流动固定床装置上进行, 反应器内径8 mm。2 ml的催化剂用同粒度的石英砂按1:1的比例稀释, 置于反应器的等温区。催化剂首先用纯氢还原24 h, 还原温度为673~773 K, 压力为1.0 MPa, 空速为10,000 h⁻¹。还原后冷却至473 K以下切换成合成气, 缓慢升温至反应温度, 待达到稳态(约12 h)后, 反应6~10 h取样分析。

反应的尾气由色谱在线分析, 用热导检测器(TCD)和TDX-1填充柱分析CO、CH₄和CO₂, 气态烃采用GDX104柱和FID在线检测, 收集的液相产物分离后, 油相用GC/MS 5973/6890N和HP35MS毛细管柱测定, 水相有机物通过GDX104柱和FID检测。

3. 结果与讨论

3.1. 反应温度的影响

图1是反应温度对F-T合成反应性能的影响, 由图1可以看出, 随着反应温度的升高, CO和H₂转化率逐渐增加, 甲烷选择性随之增加, 二氧化碳选择性总的变化不大, 低碳烯烷比增加明显, 烃产物分布向低质烃方向移动。温度高于533 K时, CO转化率维持在90%以上。随着反应温度的升高, C₂-C₄和

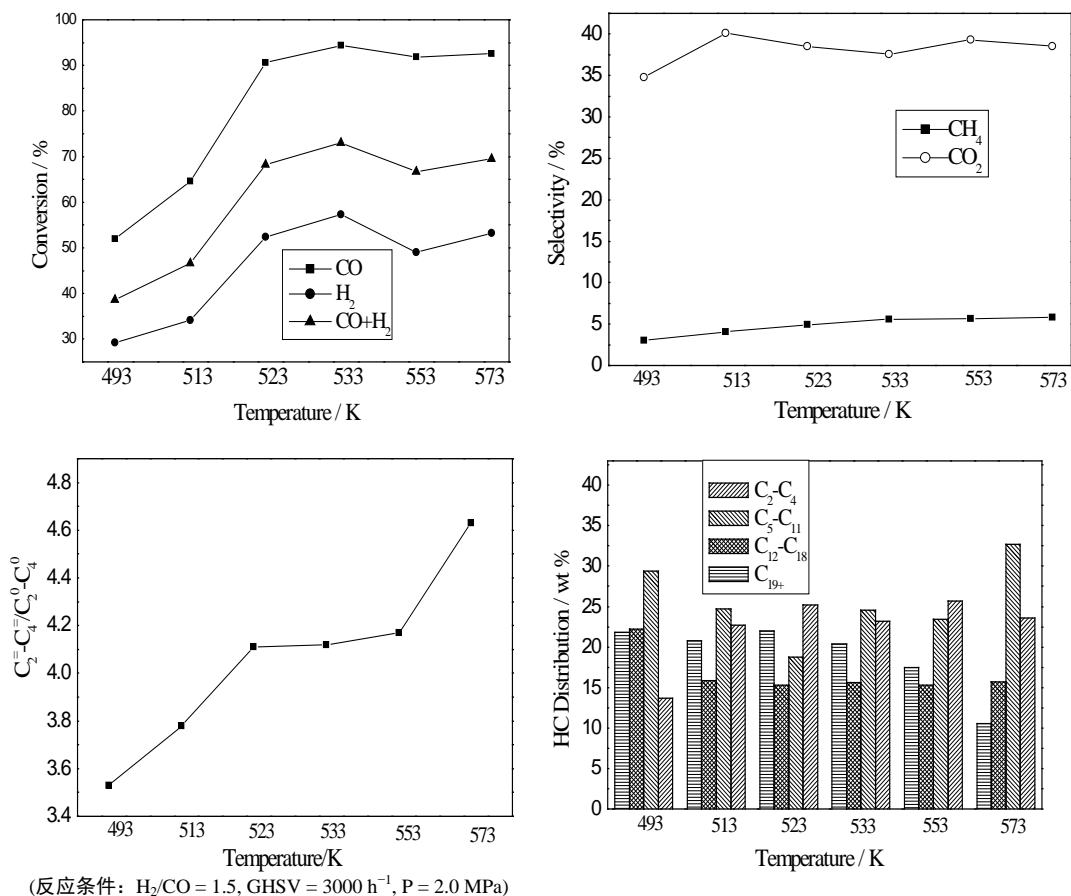


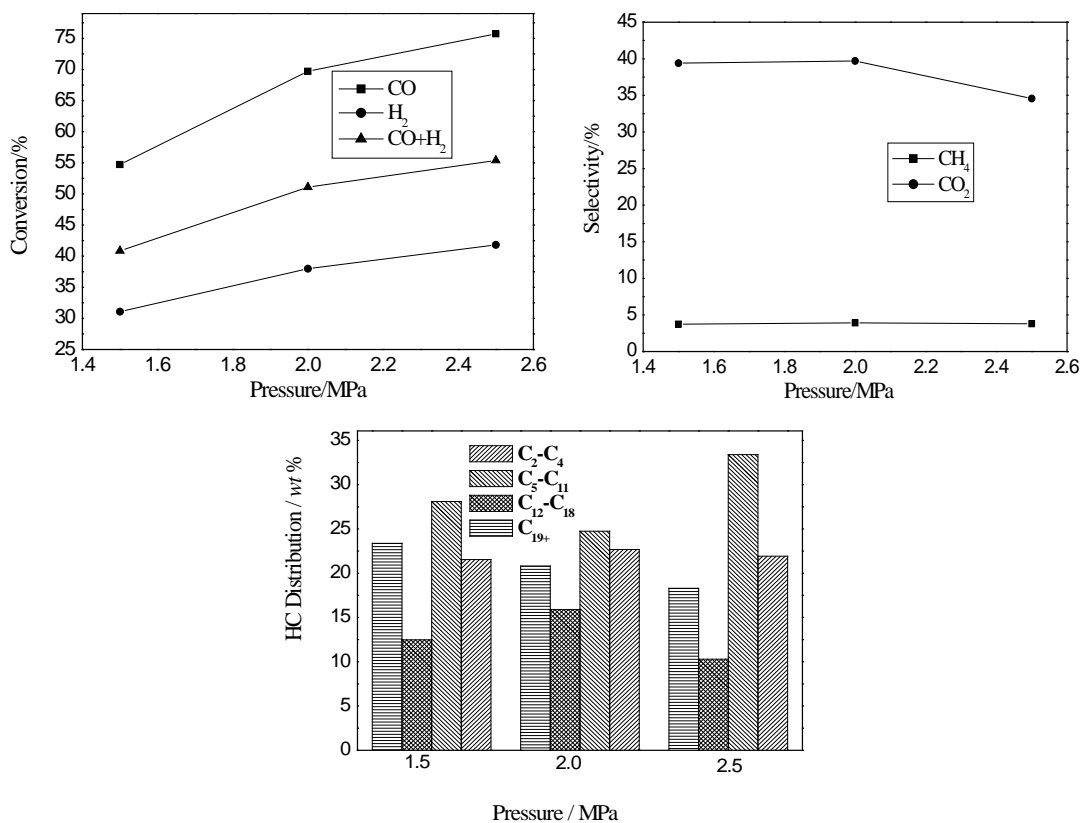
Figure 1. Effect of temperature
图 1. 反应温度的影响

C₅-C₁₁ 烃在 493 K 和 573 K 时两者选择性较大差距，但是 513 K~553 K 时两者选择性接近。C₁₂₊ 选择性呈下降趋势逐渐明显。

由图 1 可以看出,随着反应温度的升高,低碳烃含量逐渐升高,且低碳烯烃的含量明显高于对应的烷烃,表明该熔铁催化剂具有较强的抑制加氢的能力。且随着温度的升高,这种抑制作用加强。在本文条件下,碳和氧平衡 95% 左右情况下, C₁₊ 收率为 74~157 g/Nm³_(合成气), C₅₊ 收率 55~89 g/Nm³_(合成气)。表明该熔铁催化剂在该条件下具有较好的活性,选择性以及收率。

3.2. 反应压力的影响

压力对 F-T 反应性能的影响如图 2 所示,从图 2 可以看出,随着反应压力的增加,CO 转化率逐渐升高,CO₂ 选择性略有下降。费托合成是体积减小的反应,增加体系总压能使反应向正向进行,故随压力增加,CO 转化率逐渐增加。而 WGS 反应为等分子可逆反应,且 F-T 合成中 WGS 反应在接近热力学平衡的条件下进行,故总压对其平衡影响不大,但由于总压对 F-T 反应速率的影响大于对 WGS 反应速率的影响,使得总烃量的增加大于 CO₂ 量的增加,导致 CO₂ 选择性有所下降。由图 2 还可以看出,随着反应压力的增加,甲烷选择性变化不明显, C₁-C₄ 烃的选择性呈升高的趋势, C₅-C₁₁ 汽油馏分段增加, C₁₂-C₁₈ 柴油馏分段变化不大,重质烃 C₁₉₊ 呈减少的趋势,从热力学上看,加压有利于链增长几率的增大[1] [2],但由于所采用的是固定床积分反应器,积分效应明显,有利于加氢链终止反应,得到的高碳烃就越少,从而导致 C₁₉₊ 含量减少。



(反应条件: T = 513 K, H₂/CO = 1.5, GHSV = 3000 h⁻¹)

Figure 2. Effect of pressure

图 2. 压力的影响

3.3. 原料气 H₂/CO 的影响

原料气中 H₂/CO 比对 F-T 反应性能的影响如图 3 所示。由图 3 可知, 随着 H₂/CO 比的增加, CO 的转化率略有增加, 这是因为低 H₂/CO 比原料气有利于链增长反应, 而高 H₂/CO 比原料气有利于加氢链终止反应[3]-[5]; 由图 3 可见, 随着氢碳比的增加, 甲烷的选择性增加, 而 CO₂ 的选择性降低, 这是因为当反应压力不变, 而原料气比增大时, 反应气中的 H₂ 分压升高, 有利于加氢反应, 并使得 WGS 反应向逆方向进行[6]; CH₄ 选择性增加是因为合成气中 H₂/CO 增大, 体系中 H₂ 分压增加, 使得催化剂活性表面富氢, 阻止碳链之间的结合, 加快了链的终止速率, 使得 CH₄ 选择性得以增加。

由图 3 还可以看出, 随着原料气 H₂/CO 比的增大, 低碳烃的选择性呈升高的趋势, 高碳烃选择性呈下降的趋势, 这是因为原料气 H₂/CO 比增大有利于加氢链终止反应, 而不利于链增长反应。由此可见, 低氢碳比利于重质烃的生成, 高氢碳比利于轻质烃的生成。Dry [7]认为由于费托合成反应速率的控制步骤是强化学吸附的一氧化碳与弱的氢吸附之间的反应, 因此, 总反应速度主要决定于氢的分压。

3.4. 原料气空速的影响

由图 4 可以看出, 空速对 F-T 反应性能的影响, 随着空速的升高, 转化率降低。这是因为空速增加, 一方面使得外扩散阻力降低有利于 CO 转化率的提高, 另一方面, 又使得原料气在床层中的线速增大而缩短了气-固之间的接触时间, 不利于反应物在催化剂表面的停留, 从而导致 CO 转化率降低。在本实验低温低空速条件下, 后一种情况占主导[8], 所以转化率降低; 随着空速(2080~3000 h⁻¹)升高, 甲烷选择性升高, 空速继续升高至 4000 h⁻¹, 甲烷选择性几乎不变, 随着空速(2080~3000 h⁻¹)升高, 二氧化碳选择

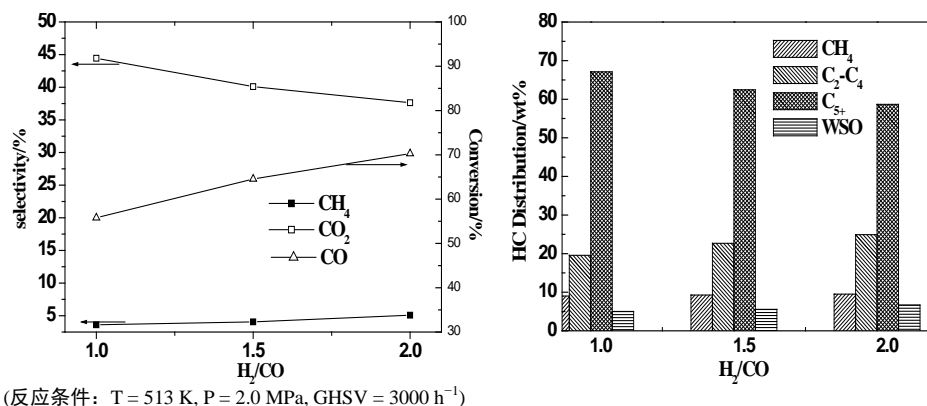
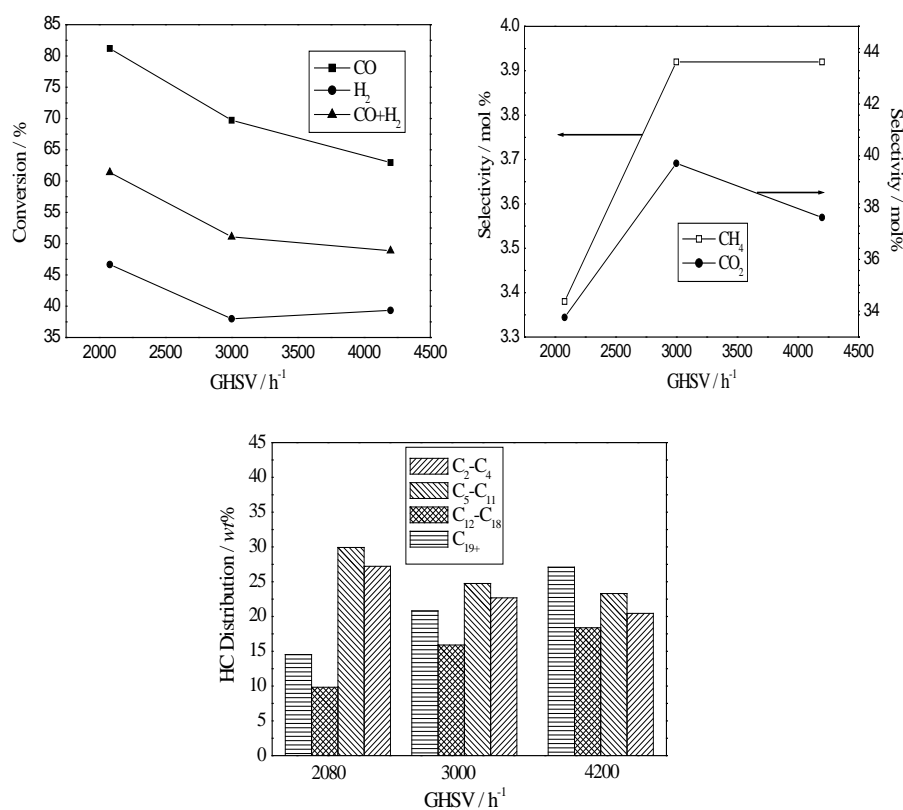


Figure 3. Effect of H₂/CO
图 3. 原料气 H₂/CO 的影响



Reaction conditions: T = 513 K, P = 2.0 MPa, GHSV = 3000 h⁻¹

Figure 4. Effect of space velocity
图 4. 空速的影响

性升高, 3000~4000 h⁻¹ 二氧化碳选择性降低。这是因为低温低空速下, 热力学上有利于 WGS 反应, 而空速的升高, 提供了较多的 H₂O 参与反应, 故 CO₂ 选择性升高, 但同时也要考虑到热力学平衡推动力等问题, 所以二氧化碳选择性较复杂。

由图 4 还可以看出, 随着空速的升高, 低碳烃的含量逐渐减少, 高碳烃的含量逐渐增加。低温低空速下, 随着空速的升高, 外扩散阻力降低有利于低碳烃的逃逸。从理论上讲, 随空速升高, C₁-C₄ 烃的选择性应升高, C₅₊ 选择性应降低; 但是, 由于所采用的是固定床积分反应器, 积分效应严重, 而导致相反

的结果。由原料气 H₂/CO 的影响讨论可知，在一定的空速下 H₂/CO 比越高，CO 转化率亦越高，生成的低碳烃亦越多；随着反应气在催化剂床层的下移，H₂/CO 比逐渐增大，尤其在低空速下，积分效应尤其明显，尾气中的 H₂/CO 比迅速增大，使得催化剂床层后部微分转化率升高，低碳烃的含量增加。

3.5. 催化剂粒度的影响

由图 5 不同粒度催化剂对 F-T 反应性能影响可以看出，随着粒度减小，CO 的转化率增加，直到 0.075~0.1 mm 以后 CO 转化率基本保持不变，这是因为消除了催化剂的内扩散影响[9] [10]；随着催化剂粒度的减小，0.15~0.25 mm 和 0.1~0.15 mm 时，内扩散还没有消除时转化率增加，转化率增加，这可能是因为粒度减小，在相同时间内催化剂上的氢分压增大，则甲烷的选择性增加，颗粒小于 0.075~0.1 mm 内扩散已基本消除，此时转化率已经基本不变，此时粒度减小，则氢分压所占比例变化不大，则对甲烷的选择性影响也不明显；随着粒度的减小，低碳烃选择性增加，高碳烃选择性减小，这可能是因为随着粒度减小，内扩散慢慢消除，使得低碳烃易于逃逸，不利于碳链的增长，小于 0.075~0.1 mm 范围 F-T 反应产物的烃分布几乎是一致的，认为内扩散已经消除；由图 5 可以看出随着粒度减小，C²⁺和 C⁵⁺收率也是相应的增加，小于 0.075~0.1 mm 范围收率基本不变，可以认为此后内扩散已经消除。

4. 结论

1) 反应条件对 Fe₃O₄-FeO 基熔铁催化剂 F-T 合成反应性能影响规律和其它铁基催化剂 F-T 合成类似。

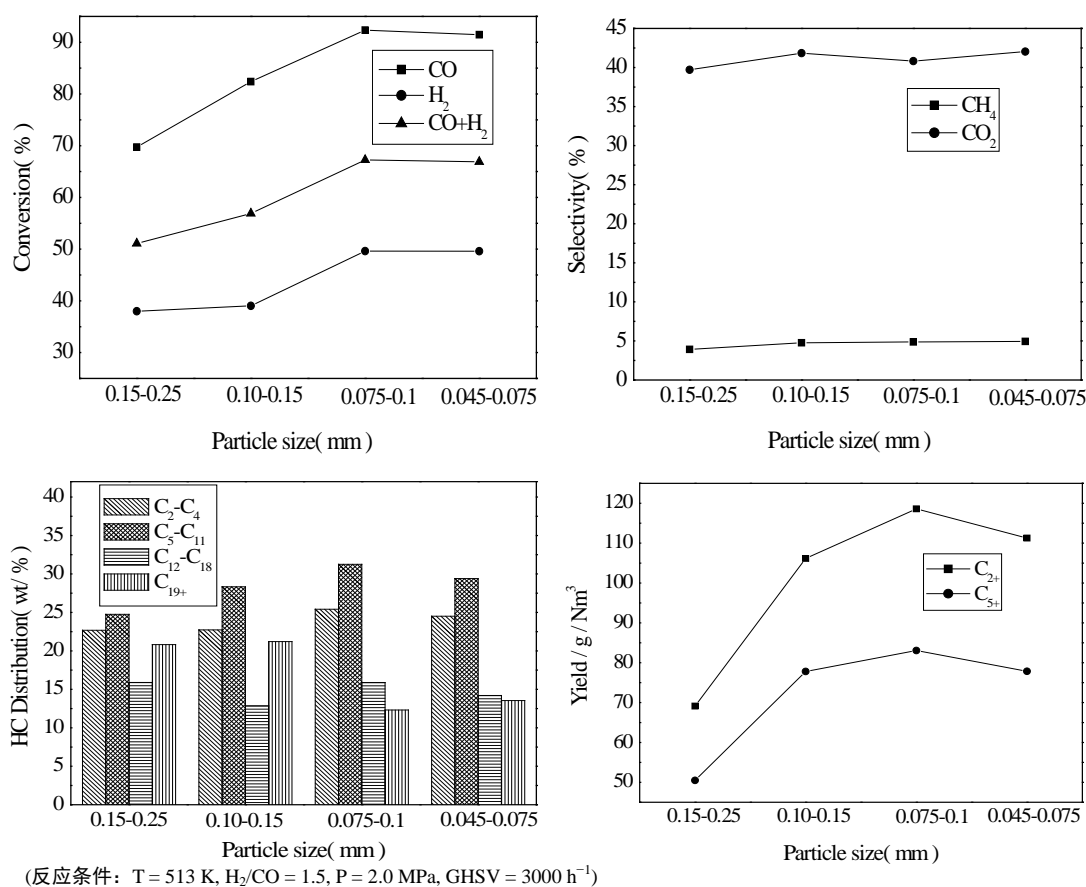


Figure 5. Effect of particle size

图 5. 催化剂粒度的影响

2) 与传统熔铁催化剂相比该熔铁催化剂在低温下对 F-T 合成反应有较高的活性和总有效烃选择性, 493~573 K, CO 转化率为 52% ~ 95% 左右, 烃收率 74 ~ 157 g/Nm³_(合成气)。Sasol 工业化的低温 F-T 合成催化剂 F-T 活性为 493K 时合成气转化率 46%, 甲烷, 汽油和硬蜡选择性分别是 7%, 14%, 27%。与 Sasol 工业化的低温 F-T 合成催化剂 F-T 活性[7]相比, 该催化剂适用于低温费-托合成反应工艺, 且对浆态床工艺有潜在的应用开发前景。

致 谢

感谢浙江省教育厅项目(Y201326527)对本工作的支持。

参考文献 (References)

- [1] Eilers, J., Posthuma, S.A. and Sie, T. (1990) The shell middle distillate synthesis process (SMDS). *Catalysis. Letter*, **7**, 253-269.
- [2] Anderson, R.B., Sekigman Schulz, J.F. and Elliot, M.A. (1952) Fischer-Tropsch synthesis. Some important variables of the synthesis on iron catalysts. *Industrial Engineering Chemistry*, **44**, 391-397.
- [3] Dictor, R.A. and Bell, A.T. (1986) Fischer-Tropsch synthesis over reduced and unreduced iron oxide catalysts. *Journal of Catalysis*, **97**, 121-136.
- [4] Krishna K. R. and Bell, A.T. (1993) Estimates of the Rate Coefficients for Chain Initiation, Propagation, and Termination during Fischer-Tropsch Synthesis over Ru/TiO₂. *Journal of Catalysis*, **139**, 104-118.
- [5] 张志新, 唐曙光, 林恒生 (1992) CO+H₂ 两段法(MFT)合成汽油 II. I 段催化剂预处理及工艺参数考察. *天然气化工*, **2**, 7-11.
- [6] 刘颖, 杨骏, 白亮, 等 (2003) Fe-Mn 催化剂对 F-T 合成反应的催化性能 I. 初期反应性能. *催化学报*, **4**, 299-304.
- [7] Dry, M.E. (1981) The Fischer-Tropsch synthesis. In: Anderson, J.R. and Boudart, M., Eds., *Catalysis Science and Technology*, Springer-Verlag, Berlin, Vol. 1, 159-255.
- [8] Ruud, S. and Espinoza, R.L. (1989) Secondary reactions of primary products of the fischer-tropsch synthesis P: Part III. The role of butene. *Journal of Molecular Catalysis*, **54**, 119-130.
- [9] William, H.Z., Joseph, A.R. and Dragomir, B.B. (1989) Effect of particle size on the activity of a fused iron Fischer-Tropsch catalyst. *Industrial Engineering Chemistry Research*, **28**, 406-413
- [10] 李作骏 (1990) 多相催化反应动力学基础. 北京大学出版社, 北京.