

高温对浆态床中 Fe-Cu-K-Si 催化剂费托合成反应性能的影响

杜冰,王涛,刘潇,胡云剑,卜亿峰,门卓武

(北京低碳清洁能源研究所,北京 102211)

摘要:为了研究高温对费托铁基催化剂性能的影响,在浆态床反应器中考察了高温对 Fe-Cu-K-Si 费托合成催化剂反应活性及选择性的影响。催化剂评价结果表明,与 265 °C 相比,320 °C 下搅拌釜内浆液高度降低 22%,但液面高度保持平稳;CO 转化率提高了 20%,CO₂ 选择性降低了 2% 左右。提高反应温度后,CH₄ 和 C₂~C₄ 选择性分别提高了 4.7% 和 11.72%,C₂~C₄ 的烯烷比提高了 1.99;C₃ 的烯烷比从 4.27 提高到 7.64,C₂ 的烯烷比从 3.00 提高到 3.87,但是 C₃ 的烯烷比提高幅度明显高于 C₂。升高温度可提高费托合成的 CO 转化率、C₁~C₄ 低碳烃选择性及烯烷比,但也降低了 C₅₊ 的选择性。因此,工业生产中要根据烃类产品分布的实际需要来控制反应温度。

关键词:浆态床;费托合成;高温;催化剂

中图分类号:TQ529

文献标志码:A

文章编号:1006-6772(2017)03-0051-05

Effect of high temperature on the performance of Fe-Cu-K-Si catalyst for Fischer-Tropsch synthesis in slurry phase

Du Bing, Wang Tao, Liu Xiao, Hu Yunjian, Bu Yifeng, Men Zhuowu

(National Institute of Clean-and-Low-Carbon Energy, Beijing 102211, China)

Abstract: A Fe-Cu-K-Si catalyst for Fischer-Tropsch synthesis was prepared, and the effect of high temperature on the catalyst performance in slurry phase was investigated. Compared with the effect at 265 °C, the results indicate that the slurry phase level decreases by 22% but keeps stable at 320 °C. CO conversion rate is increased by 20%, but the selection of CO₂ is lower by 2%. In the meantime, CH₄ and C₂-C₄ hydrocarbon selection are improved respectively by 4.7% and 11.72%, C₂-C₄ olefin-alkyl ratio is 1.99 higher, likewise, the C₃ and C₂ hydrocarbon olefin-alkyl ratio are 3.37 and 0.87 higher respectively. The experimental data indicates that when the reaction temperature is raised to 320 °C, the selectivity of C₅₊ hydrocarbons is decreased apparently, even though CO conversion rate, C₁-C₄ hydrocarbon selection and olefin-alkyl ratio are increased obviously. Therefore, the reaction temperature should be controlled depending on the actual needs of hydrocarbon products distribution in industrial production.

Key words: slurry phase; Fischer-Tropsch synthesis; high temperature; catalyst

0 引 言

全球主要产油国不断的社会动荡以及国际政治环境的复杂变化,使得我国石油进口存在较多不确定因素,发展非石油路线生产清洁油品和化学品的费托合成技术受到广泛关注^[1-3]。费托合成技术所

用原料适用范围宽,产物不含硫氮杂质,芳烃含量低,清洁环保。浆态床费托合成技术中使用的铁基催化剂具有较强的水煤气变换反应活性(WGS),可采用较低 H₂/CO 摩尔比的煤基合成气为原料,具有生产效率高、烃产物分布合理、催化剂装卸方便等优势,是国内外一直重点开发的技术^[4-6]。反应条件

收稿日期:2016-09-13;责任编辑:白娅娜 DOI:10.13226/j.issn.1006-6772.2017.03.010

基金项目:国家高技术研究发展计划(863 计划)资助项目(2011AA05A202)

作者简介:杜冰(1978—),男,河南信阳人,高级工程师,博士,研究方向为费托合成工艺工程技术。E-mail:dubing@nicenergy.com

引用格式:杜冰,王涛,刘潇,等.高温对浆态床中 Fe-Cu-K-Si 催化剂费托合成反应性能的影响[J].洁净煤技术,2017,23(3):51-55.

Du Bing, Wang Tao, Liu Xiao, et al. Effect of high temperature on the performance of Fe-Cu-K-Si catalyst for Fischer-Tropsch synthesis in slurry phase[J]. Clean Coal Technology, 2017, 23(3): 51-55.

对浆态床费托合成铁基催化剂的反应性能影响非常大,当前大部分研究是考察反应温度、压力及原料 H_2/CO 摩尔比等对催化剂性能、产品分布等影响。浆态床费托合成工艺常见的反应操作温度为 $220 \sim 270 \text{ }^\circ\text{C}$,但反应温度超过 $300 \text{ }^\circ\text{C}$ 后,在搅拌釜式浆态床内,费托合成反应能否正常进行,催化剂的性能表现如何,鲜有文献报道。本课题采用中国神华煤制油化工有限公司自主专利技术生产的浆态床工业铁基催化剂SFT418^[7-9]为催化剂,考察了 2 L 搅拌釜式浆态床中反应温度升高至 $320 \text{ }^\circ\text{C}$ 对催化剂费托合成反应性能的影响,为催化剂的工业化应用提供基础研究数据。

1 试验

1.1 催化剂制备

试验所用SFT418工业铁基费托合成催化剂,主要制备步骤见文献^[7-9]。催化剂的主要组成为 $Fe-Cu-K-Si$,粒径为 $20 \sim 150 \text{ }\mu\text{m}$,堆密度为 $0.7 \sim 0.9 \text{ g/cm}^3$ 。

1.2 试验装置

催化剂的还原和费托合成反应均在 2 L 搅拌釜式浆态床反应器中进行,试验装置流程如图1所示。

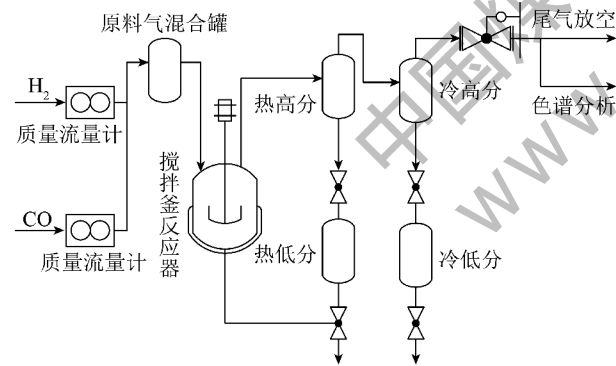


图1 费托合成反应流程

Fig. 1 Fischer-Tropsch synthesis process

原料气 CO 和 H_2 (体积分数均 $\geq 99.99\%$)经过脱硫、脱氧、脱碳、脱水等一系列步骤净化后,再通过质量流量控制器计量后进入搅拌釜反应器,进行催化剂的活化还原及费托合成反应。反应后的产物经搅拌釜反应器内的过滤器过滤后,进入热高分进行分离,液相产物进入热低分,再通过间歇采样、收集后计量和分析。气相产物从热高分顶部出去与未转化的反应气通过冷高分进行分离,气相产物的一部分进行在线色谱分析,其余通过湿式流量计计量后放空。冷高分的液相产物进入冷低分,再通过间歇

采样、收集后计量和分析。

1.3 产物分析

尾气中的 CO 、 H_2 、 CO_2 及低碳烃等含量采用Agilent 6890N型气相色谱仪进行在线色谱分析。其中 CO 及 H_2 分析采用 Ar 为载气,热导检测器TCD检测; $C_1 \sim C_5$ 低碳烃类分析采用 Al_2O_3 弹性石英毛细管色谱柱,火焰离子化检测仪FID检测, N_2 为载气; CO_2 分析采用Hayesep N色谱柱, H_2 为载气,TCD检测。分析数据用 CH_4 关联的校正归一法进行归一化处理。自动采样系统由催化剂评价装置的火焰离子化检测仪DCS系统控制,自动在线定时取样、进样、分析。进样全分析时间在 15 min 左右。

1.4 催化剂的评价系统与产物收集

将氧化态费托催化剂 35 g 与液体石蜡混匀后置于 2 L 反应器中,催化剂在 H_2/CO 摩尔比 20 ,温度 $260 \text{ }^\circ\text{C}$,压力 2.3 MPa 和空速 $3000 \text{ mL}/(\text{g} \cdot \text{h})$ 条件下还原 24 h 。还原结束后,调整搅拌釜反应器内液相温度为 $235 \text{ }^\circ\text{C}$,压力保持 2.3 MPa ,空速提高至 $6000 \text{ mL}/(\text{g} \cdot \text{h})$,合成气 H_2/CO 摩尔比调整为 1.5 ,逐步升高反应温度到 $320 \text{ }^\circ\text{C}$ 。反应温度升到 $265 \text{ }^\circ\text{C}$ 后,开始用搅拌釜内热电偶来测量反应器内浆液液面的高度,每次抬高 1 cm ,记录相应温度,当热电偶接近反应釜盖时,停止测量。测量结束后,将催化剂评价装置停工。

按照上述操作步骤和操作条件进行催化剂装填、还原及反应。反应温度由 $235 \text{ }^\circ\text{C}$ 升至 $265 \text{ }^\circ\text{C}$ 后恒温约 300 h ,然后将反应温度提高到 $320 \text{ }^\circ\text{C}$,恒温下保持约 150 h 。反应过程中分别用冷低分(0)和热低分($130 \text{ }^\circ\text{C}$)收集油相和水相产物,尾气经湿式气表计量后放空。

1.5 费托合成反应性能计算

CO 转化率为转化的 CO 物质的量与原料气中 CO 总物质的量之比; CO_2 选择性为产物中净生成的 CO_2 物质的量与转化的 CO 物质的量之比; CH_4 及 $C_2 \sim C_4$ 等低碳烃的选择性为产物中 CO 转化成低碳烃的物质的量与转化的 CO 总物质的量之比。

2 结果与讨论

2.1 反应温度对搅拌釜中浆液液面高度的影响

搅拌釜内的液体石蜡的初馏点是 $300 \text{ }^\circ\text{C}$ 左右。反应温度大于 $300 \text{ }^\circ\text{C}$ 后,石蜡的蒸发带出速度加大。理论上说,当搅拌釜中浆液的生成速度等于浆液(反应初期大部分是液体石蜡)的带出速度,搅拌釜

内液面才会保持平衡,否则搅拌釜内液面逐渐下降,直到枯竭,反应无法进行。本研究中在不同的反应温度下分别用热电偶测量了搅拌釜中不同高度的浆液温度,热电偶的测量温度与测量高度的关系如图 2 所示。

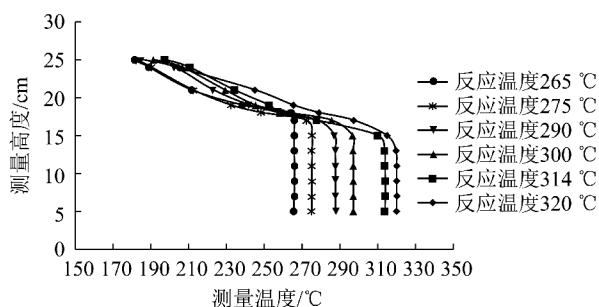


图 2 热电偶测量温度与测量高度的关系

Fig. 2 Relationship between measuring temperature and measuring height

由图 2 可知,不同反应温度下,当测量高度高于某数值时,热电偶的温度开始下降,推断搅拌釜内气相温度要低于浆液温度,以此判定搅拌釜内液面高度。265~320 °C 时,随着反应温度的升高,液面高度从 18 cm 降到 14 cm;320 °C 时,液面稳定在 14 cm,是 265 °C 下液面高度的 78%,反应温度在长达 150 h 内保持 320 °C,搅拌釜内并没有出现浆液枯竭的现象。这说明搅拌釜内浆液的生成速度和蒸发速度保持平衡,稳定液面满足了费托合成催化剂所需要的浆态环境,费托合成反应可以正常进行。

2.2 反应温度对催化剂反应活性及稳定性的影响

研究考察反应温度对费托合成催化剂的反应活性、运行稳定性及产物选择性等影响,催化剂活性以 CO 转化率表示,具体如图 3 所示。

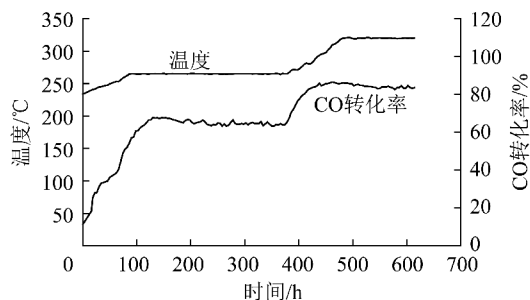


图 3 反应时间对 CO 转化率的影响

Fig. 3 Effect of reaction time on CO conversion

由图 3 可知,反应温度上升到 265 °C 后,CO 转化率升至 65% 左右,随着反应时间的延长,反应活性略有下降。反应进行到 380 h 时,反应温度提高至 300 °C,CO 转化率上升至 85% 左右;温度继续

上升时,CO 转化率基本不变,保持较为平稳的趋势。温度上升,费托催化剂表面的反应速率和活性中心碳化铁 (Fe_xC_y) 的数量随之增加,提高了 CO 转化率^[10]。反应温度提高到 300 °C 后,CO 转化率基本不变,说明催化剂表面的活性中心碳化铁 (Fe_xC_y) 的数量和活性都不再随反应温度升高而发生变化。

2.3 反应温度对 CO_2 选择性及 WGS 反应活性的影响

铁基催化剂具有一定的 WGS 水煤气变换活性,适用于 H_2/CO 摩尔比较低的煤基合成气。若 WGS 活性偏高, CO_2 产量提高,目标产物烃类的 CO 利用率就会降低。因此, CO_2 选择性是衡量铁基催化剂性能的重要指标之一。 CO_2 选择性随运转时间的变化如图 4 所示。

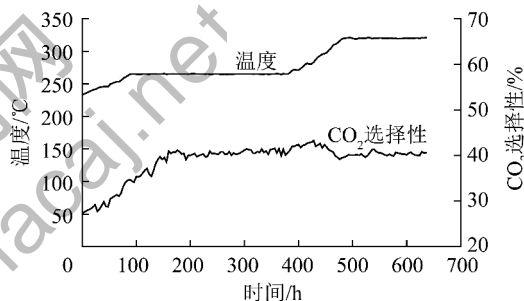


图 4 运转时间对 CO_2 选择性的影响

Fig. 4 Effect of reaction time on CO_2 selectivity

由图 4 可知,反应时间 180 h 以内, CO_2 选择性随反应温度的上升而提高。反应温度上升到 265 °C 时,随着反应时间的延长, CO_2 选择性稳定保持在 42% 左右,反应进行 380 h 左右,温度逐渐提高到 320 °C 时, CO_2 选择性下降至 40% 左右。

研究认为费托反应浆态床中铁基催化剂的 WGS 活性没有达到反应平衡, CO_2 选择性会随着温度的上升而提高,与 CO 转化率变化趋势一致^[11]。本文根据已有数据计算反应温度上升过程中费托合成反应条件下 WGS 反应与平衡的距离。WGS 化学反应平衡常数 K_p 可根据文献[12]计算,采用 WGS 反应的反应器进出口物质分压比值 Q_p 来定性描述 WGS 反应与平衡的距离,其中 Q_p 的计算式如下:

$$Q_p = \frac{P(\text{CO}_2)P(\text{H}_2)}{[P(\text{CO})P(\text{H}_2\text{O})]}$$

式中, $P(\text{CO}_2)$ 为反应器出口的 CO_2 分压; $P(\text{H}_2)$ 为反应器出口 H_2 分压; $P(\text{CO})$ 为反应器出口的 CO 分压; $P(\text{H}_2\text{O})$ 为反应器出口 H_2O 分压。

不同温度条件下对 WGS 反应活性的影响见表

1。由表1可知,反应温度从265℃逐渐上升至300℃时,CO₂的生成速率 r 逐渐提高,继续提高温度, r 基本稳定。说明反应温度达到300℃以上,温度对 r 影响较小。反应温度为265℃时, Q_p 值远小于 K_p 值,说明在当前费托合成反应条件下,WGS反应远没有达到平衡,气态产物中CO₂选择性有增加趋势。反应温度到达285℃时, Q_p 值已经接近 K_p 值,说明在此条件下WGS已经接近平衡。反应温度上升到300℃以上时, Q_p 值开始大于 K_p 值,说明在此条件下WGS逆反应速率已经大于正反应速率,气态产物中CO₂含量有减少趋势,这与图4中CO₂选择性变化趋势一致。

表1 反应温度对WGS反应生成速率的影响

Table 1 Effect of temperature on WGS reaction rate

温度/℃	$r/(\text{mmol} \cdot (\text{L} \cdot \text{min})^{-1})$	Q_p	K_p
265	11.22	14.93	43.96
285	14.00	24.03	31.99
300	14.90	29.98	23.80
320	14.87	29.45	19.32

WGS反应是放热反应,反应温度的提高不利于反应进行。但由表1可知,反应平衡常数会随着温度的提高而减小。反应温度较低时,反应在动力学上不利,温度较高时,反应在热力学上不利。因此需根据实际需求控制反应温度获得所需要的产品^[13-14]。

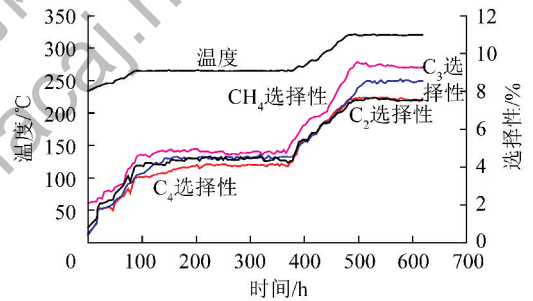
2.4 烃类产物分布

温度对烃类产物分布及C₂~C₄烯烷比的影响见表2,C₁~C₄选择性随反应时间的变化如图5所示。由表2可知,反应温度从265℃逐渐上升到320℃时,C₁~C₄的选择性增加。其中CH₄选择性从4.65%增加到9.35%,C₂~C₄的选择性从11.92%增加到23.64%。

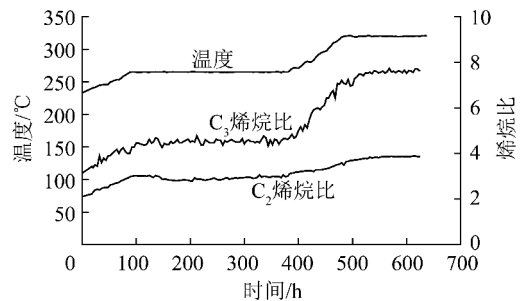
表2 温度对烃类产物分布及C₂~C₄烯烷比的影响Table 2 Effect of temperature on products distribution and C₂-C₄ olefin-alkyl ratio

温度/℃	CH ₄ 选择性/%	C ₂ ~C ₄ 选择性/%	C ₅₊ 收率/(g·m ⁻³)	C ₂ ~C ₄ 烯烷比
265	4.65	11.92	67.32	3.94
280	6.65	17.31	68.33	4.51
300	7.61	20.14	67.73	5.01
320	9.35	23.64	57.40	5.93

由表2和图5可知,反应温度从265℃增加到320℃时,C₂~C₄选择性升高,C₃选择性增加幅度较大,C₂和C₄次之,而CH₄的选择性高于C₂~C₄中任一组分,但小于C₂~C₄之和。C₅₊收率随着温度的上升逐渐下降,这可能是因为费托合成是强放热反应,产物的形成是催化剂表面活性物种—CH₂—中间体碳链增长^[15]。随着温度的升高,中间产物脱附的可能性增强,生成产物时的链终止速率加快,导致碳链增长概率(α 值)减小,因此温度升高后,低碳烃的选择性增大。另外,反应温度300℃以前,CO转化率增加,但C₁~C₄选择性也在增加,因此C₅₊收率基本保持一致;温度高于300℃后,CO转化率不再上升,但是C₁~C₄选择性仍然增加,故C₅₊收率略有下降。CH₄选择性增加最高的原因可能是由于高温造成系统加氢能力提高,温度升高后增大了一CH₂—的加氢速率,降低了催化剂表面—CH₂—的浓度。

图5 运转时间对C₁~C₄选择性的影响Fig. 5 Effect of reaction time on C₁-C₄ selectivity

C₂和C₃的烯烷比随反应时间的变化结果如图6所示。

图6 反应时间对C₂~C₃气相产物烯烷比的影响Fig. 6 Effect of reaction time on C₂-C₃ olefin-alkyl ratio

由图6可知,反应中C₃的烯烷比为3.17~7.64,而C₂的烯烷比在2.13~3.87。反应温度从265℃逐渐升到320℃时,C₃的烯烷比从4.27提高到7.64,而C₂烯烷比从3.00提高到3.87。这是因

为随着反应温度的升高,分子间运动加剧,生成物更容易脱离活性中心,减少了继续加氢的机会,表现为烯烷比上升^[16-17]。

3 结 论

1) 与 265 °C 相比,温度 320 °C 下,搅拌釜内浆液高度降低 22%,但浆液液面高度保持稳定,能够满足 Fe-Cu-K-Si 费托合成催化剂进行费托合成反应的要求。

2) 与 265 °C 相比,320 °C 下,Fe-Cu-K-Si 费托合成催化剂的 CO 转化率提高了 20%,但是 CO₂ 选择性降低了 2%。

3) 与 265 °C 相比,320 °C 下,Fe-Cu-K-Si 费托合成催化剂的 C₁ ~ C₄ 的选择性及 C₂ ~ C₄ 的烯烷比都有较大幅度增加,另外 C₃ 的烯烷比增加幅度明显高于 C₂ 烯烷比。

4) 反应温度提高到 320 °C 后,尽管可以明显增加催化剂活性和降低 CO₂ 选择性,但在提高低碳烃选择性的同时,也会降低重质烃的选择性。因此,要根据实际需要来控制反应温度以得到所需要的烃类产品分布。

参考文献 (References):

[1] Steynberg A P, Nel H G. Clean coal conversion options using Fischer-Tropsch technology[J]. Fuel, 2004, 83(6): 765-770.

[2] 陈建刚,相宏伟,李永旺,等. 费托法合成液体燃料关键技术研究进展[J]. 化工学报, 2003, 54(4): 516-523.

Chen Jiangang, Xing Hongwei, Li Yongwang, et al. Advance in key techniques of Fischer-Tropsch synthesis for liquid fuel production [J]. Journal of Chemical Industry and Engineering(China), 2003, 54(4): 516-523.

[3] 李毅,曹军,应翔,等. 费托合成微反应器研究进展[J]. 化工进展, 2015, 34(6): 1519-1525.

Li Yi, Cao Jun, Ying Xiang, et al. Research progress of micro-reactor for Fischer-Tropsch synthesis[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2015, 34(6): 1519-1525.

[4] Schulz H. Short history and present trends of Fischer-Tropsch synthesis[J]. Applied Catalysis A: General, 1999, 186(1/2): 3-12.

[5] Dry M E. The Fischer-Tropsch process: 1950-2000[J]. Catalysis Today, 2002, 71(3/4): 227-241.

[6] Pham H N, Dytte A K. The synthesis of attrition resistant slurry-phase iron Fischer-Tropsch synthesis[J]. Catalysis Today, 2000, 58(4): 233-245.

[7] 石玉林,王鹏,吕毅军,等. 一种费托合成反应的含钴助剂铁基

催化剂及其制备方法: CN101602000[P]. 2009-12-16.

[8] 石玉林,门卓武,卜亿峰,等. SFT418 费托合成催化剂在浆态床反应器中的应用研究[J]. 石油炼制与化工, 2010, 41(11): 15-21.

Shi Yulin, Men Zhuowu, Bu Yifeng, et al. Application study of SFT418 catalyst for Fischer-Tropsch synthesis by slurry bed reaction system [J]. Petroleum Processing and Petrochemicals, 2010, 41(11): 15-21.

[9] 武鹏,王鹏,林文生,等. 陈化时间对沉淀铁催化剂的费托合成性能的影响[J]. 石油炼制与化工, 2010, 41(10): 26-32.

Wu Peng, Wang Peng, Lin Wensheng, et al. Effect of aging time on the catalytic performance of precipitated iron catalyst for Fischer-Tropsch synthesis [J]. Petroleum Processing and Petrochemicals, 2010, 41(10): 26-32.

[10] 杨勇. Fe-Mn 催化剂的制备、表征及其 F-T 合成反应性能研究[D]. 太原: 中国科学院山西煤炭化学研究所, 2004: 68-74.

[11] 申文杰. 沉淀 Fe/Cu/K 催化剂合成反应工程的研究[D]. 太原: 中国科学院山西煤炭化学研究所, 1994: 26-38.

[12] Graaf G H, Sijtsema P J J M, Stamhuis E J, et al. Chemical equilibria in methanol synthesis [J]. Chemical Engineering Science, 1986, 41(11): 2883-2890.

[13] 刘福霞,郝庆兰,王洪,等. 钾助剂对 F-T 合成铁基催化剂浆态床反应性能的影响[J]. 催化学报, 2004, 25(11): 878-886.

Liu Fuxia, Hao Qinglan, Wang Hong, et al. Effect of potassium promoter on reaction performance of iron-based catalyst for Fischer-Tropsch synthesis in slurry reactor [J]. Chinese Journal of Catalysis, 2004, 25(11): 878-886.

[14] Dry M E. Practical and theoretical aspects of the catalytic Fischer-Tropsch process [J]. Applied Catalysis A: General, 1996, 138(2): 319-344.

[15] 陈伟,李国辉,周敬来. Fe-Mn 超细粒子催化剂对 FT 合成反应的研究 I: 反应条件的影响 [J]. 燃料化学学报, 2000, 28(6): 564-568.

Chen Wei, Li Guohui, Zhou Jinglai. Study on performance of Fe-Mn ultrafine particle catalyst for Fischer-Tropsch synthesis I: Influences of reaction conditions [J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2000, 28(6): 564-568.

[16] 白亮,刘利军,李小蓓,等. 工业固定床 Fe-Cu-K 催化剂浆态床 F-T 合成适应性研究 [J]. 燃料化学学报, 2005, 33(2): 211-217.

Bai Liang, Liu Lijun, Li Xiaobei, et al. Investigation on the adaptability of an industrial fixed-bed Fe-Cu-K catalyst to slurry reactor [J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2005, 33(2): 211-217.

[17] Luo M, Davis B H. Fischer-Tropsch synthesis: Activation of low-alpha potassium iron catalysts [J]. Fuel Process Technology, 2003, 83(1/2/3): 49-65.