费托合成铁基催化剂浆态床反应性能的研究

朱加清,程 萌,常 海,林 泉,张 魁,武 鹏 (北京低碳清洁能源研究所,北京 102209)

摘 要:为了获得工艺参数对铁基催化剂费托合成产品分布的影响规律,在浆态床反应器中考察了反 应温度、反应压力、氢碳比、空速对铁基催化剂费托合成反应性能的影响。结果表明,温度升高时,催 化剂活性、CO₂和 CH₄ 选择性均升高,产物向轻组分分布;压力增大时,催化剂活性和 CO₂ 选择性升 高,CH₄ 选择性下降,产物向重组分分布;随氢碳比的增加,催化剂活性和 CH₄ 选择性升高,CO₂ 选择 性下降,C₅₊呈下降趋势;随空速增加,催化剂的活性和 CO₂ 选择性下降,CH₄ 选择性上升,C₅₊向轻质 烃分布。选择合适的工艺条件,可有效改善铁基催化剂的费托合成反应性能,控制碳链长度和产物的 分布,提高费托合成反应的经济性。

关键词:费托合成;铁基催化剂;浆态床反应器;反应条件

中图分类号:TQ529 文献标志码:A 文章编号:1006-6772(2016)04-0100-05 Iron-based catalyst reaction performance for Fischer-Tropsch synthesis in slurry reactor

ZHU Jiaqing, CHENG Meng, CHANG Hai, LIN Quan, ZHANG Kui, WU Peng

(National Institute of Clean-and-Low-Carbon Energy, Beijing 102209, China)

Abstract: In order to get the effect law of process parameters on iron-based FTS (Fischer-Tropsch synthesis) product distribution. The effects of reaction conditions including temperature, pressure, space velocity, H_2/CO ratio on FTS performance on iron-based catalyst in slurry reactor were investigated. With the increase of temperature, the catalytic activity, CH_4 selectivity increased, the products were mainly the light hydrocarbon. With the increase of pressure, eatalytic activity and CO_2 selectivity increased, CH_4 selectivity decreased. With the increase of space velocity, the catalytic activity and CO_2 selectivity increased, CO_2 and C_{5+} selectivity decreased. With the increase of space velocity, the catalytic activity and CO_2 selectivity rose, C_{5+} was mainly the light hydrocarbon. When the reaction conditions were properly controlled, reaction performance and the economic benefit of FTS could be effectively improved, the length of carbon chain and product distribution were controlled.

Key words: Fischer-Tropsch synthesis; iron-based catalyst; slurry reactor; reaction conditions

0 引 言

费托合成是在催化剂作用下将合成气转化为烃 类的反应,同时还伴有甲烷化和 CO 变换等副反应。 这些反应都是强放热反应,平均反应热约为 170 kJ/mol^[1-3]。通常合成气(H₂+CO)是由煤和天 然气的水煤气变换反应获得,其中均含有硫元素,硫 是最主要的费托合成催化剂毒物^[4]。钴和铁催化 剂均可以被硫的化合物氧化而永久中毒,因此在合成气中硫含量应当保持在 0.02 mg/m³ 左右^[3,5]。 浆态床反应器是气-液-固三相的反应过程,由于解决了列管固定床反应器的很多难题,是目前使用较 广泛的工艺,在国内神华集团、兖矿集团和中科合成 油技术有限公司均采用浆态床反应器。浆态床费托 合成工艺要求使用高抗磨损、对各种操作条件适应 性强、并可长期稳定运行的催化剂^[6]。石玉林等^[7]

收稿日期:2016-05-10;责任编辑:白娅娜 DOI:10.13226/j.issn.1006-6772.2016.04.021

基金项目:神华集团科技创新资助项目(ST930013SH01)

作者简介:朱加清(1981—),男,安徽宿州人,工程师,硕士,从事费托合成工艺及催化剂的研发。E-mail:zhujiaqing@nicenergy.com

引用格式:朱加清,程 萌,常 海,等.费托合成铁基催化剂浆态床反应性能的研究[J].洁净煤技术,2016,22(4):100-104.

ZHU Jiaqing, CHENG Meng, CHANG Hai, *et al.* Iron-based catalyst reaction performance for Fischer-Tropsch synthesis in slurry reactor [J]. Clean Coal Technology, 2016, 22(4):100-104.

开发了具有"主-次双活性中心"浆态床铁系催化 剂 SFT418,王洪学等^[8]研究了合成气有效分率对催 化剂 SFT418 费托合成中试性能影响,吴秀章等^[9] 报道了 SFT418 催化剂在 180 kt/a 煤间接液化装置 的工业应用。笔者采用神华自主开发的工业化费托 合成铁基催化剂应用于浆态床费托合成反应^[9-10], 研究了反应条件(如温度、压力、氢碳比和空速)对 铁基催化剂反应性能的影响,以期对工业化浆态床 反应装置的操作和控制提供参考。

1 试 验

1.1 催化剂的制备

采用沉淀法制备费托合成铁基催化剂,主要 组成为 Fe-Co-Cu-K-SiO₂,制备过程见文 献[11]。喷雾成型后的催化剂经干燥、焙烧后,筛 分至所需粒径。

1.2 催化剂的评价装置

费托合成铁基催化剂反应性能试验装置如图 1 所示。原料气 CO 和 H₂ 分别经质量流量计计量,在 混合罐混合均匀后进入反应器。催化剂在常压, 260 ℃,氢碳比 5,空速 3 000 mL/(g・h)条件下进 行还原,还原后的催化剂在设定条件下进行评价。 分别用热阱(120 ℃)和冷阱(0 ℃)收集油相和水相 产物,尾气经计量后放空。



1-1~1-2—气体热式质量流量计;1-3—浮子流量计;2—混合罐;
 3—搅拌釜反应器;4—过滤器;5—热阱;6—冷阱;7—背压阀;
 8—湿式气表;9—色谱
 图 1 浆态床反应器评价装置
 Fig. 1 The evaluation device of slurry reactor

1.3 产物分析

气相产物采用在线分析,液相和固相产物均 采用离线分析。产物分析利用 Angilent 6890N型 气相色谱仪检测,尾气中的 H₂和 CO 组成以 Ar 作为载气,采用热导检测器(TCD)检测;C₁~C₈ 烃的组成以 N₂作为载气,采用氢火焰离子化检 测器(FID)检测;CO₂组成以 H₂作为载气,采用 TCD 检测。催化剂的活性、CH₄和 CO₂的选择性 采用外标法计算,气相产物分析数据用 CH₄ 关联 的校正归一法得到。

1.4 催化剂的表征

扫描电镜(SEM)采用 FEI 公司生产的 Nona NannoSEM 450 型扫描电子显微镜表征样品形貌,工 作电压 15 kV,放大倍数为3 000 倍。X 射线粉末衍 射测试(XRD)是鉴定材料晶相结构的有力手段, XRD 谱图采用德国 Bruker 公司 D8 ADVANCE 型 X-射线衍射仪进行。使用 Cu Ká 射线源(λ = 1.546 nm),石墨单色器,管压 40 kV,管流 30 mA, 扫描速率为2 (°)/min。扫描角度 10°~90°。

2 结果与讨论

2.1 铁基催化剂的物理性能

工业催化剂样品的 SEM 分析如图 2 所示。由 图 2 可知,工业生产的催化剂球形度好,表面光洁, 形貌出色,但在成型过程中,也有部分微小碎片粘连 到催化剂表面,易使液相产品变色。新鲜催化剂的 XRD 谱图如图 3 所示。由图 3 可知,新鲜催化剂为 无定形催化剂,这说明活性组分在催化剂中分散均 匀。工业催化剂产品物性参数见表 1。由表 1 可 知,催化剂具有高的比表面积和发达的孔隙结构,催 化剂的磨损率低于 5%/h,催化剂的颗粒粒径分布 在 50~150 μm,符合浆态床反应器对催化剂颗粒粒 径的分布要求。自主开发的铁基催化剂各项指标均 满足 HG/T 4675—2014《费托合成沉淀铁催化剂》 的出厂要求,具体技术指标见表 2。



图 2 工业催化剂样品电镜图 Fig. 2 SEM of the industrial catalyst sample

2.2 反应条件对铁基催化剂反应性能的影响

2.2.1 反应温度的影响 反应温度不仅影响 CO 的加氢反应速率,而且

260

270

67.56

75.79

0.31

0.45



Fig. 3 XRD patterns of the fresh catalyst

表1 工业催化剂产品物性参数

Table 1 Properties of industrial catalyst sample

比表面积/	孔体积/	平均孔	堆密度/	磨损率/	粒径/
$(m^2 \boldsymbol{\cdot} g^{-1})$	$(\mathrm{cm}^3\boldsymbol{\cdot}\mathrm{g}^{-1})$	径/nm	$(g\boldsymbol{\cdot}cm^{-3})$	$(\% \cdot h^{-1})$	μm
205. 8	0.56	10. 81	0. 79	4.80	50 ~ 150

表 2 费托合成铁基催化剂的技术指标

Table 2 Technical index of iron-based catalyst for FTS

性能	项目	数值
	比表面积/(m ² ・g ⁻¹)	≥90
	孔体积/(cm ³ ・g ⁻¹)	≥0.2
	堆密度/(g・cm ⁻³)	0.55~1.20
物理性能	磨损率/(%・h ⁻¹)	 ≤7
	粒径<30 μm 质量分数/%	≤5
	粒径 30~150 μm 质量分数/%	≥90
	粒径>150 μm 质量分数/%	≤5
	CO转化率/%	≥50
反应性能	CO2 选择性/%	≤35
风应住能	CH4 选择性/%	≤4
	失活速率/(%・d ⁻¹)	≤0.5
化学成分	铁质量分数/%	≥40.0
	硫质量分数/%	≤0.5

对 F-T 合成产物分布影响也很大,是费托合成关键 工艺操作参数之一,必须严格控制。在 H₂/CO 体积 比1.5,压力 2.0 MPa,空速 3 000 mL/(g・h)的条 件下,研究反应温度对铁基催化剂费托合成反应性 能的影响,结果见表 3。

由表3可知,反应温度的提高使 CO 转化率迅速提高。催化剂活性的提高是由于提高反应温度增大了分子的能量,从而增加了与催化剂表面活性位之间的有效碰撞概率,促进了反应的进行;同时温度

表 3 反应温度对铁基催化剂费托合成反应性能的影响 Table 3 Effect of reaction temperature on performance

of iron-based catalyst for FTS						
反应温 度/℃	CO 转化 率/%	CH ₄ 选择 性/%	CO ₂ 选择 性/%	失活速率/ (%・d ⁻¹)		
230	22.67	1.70	19.72	0.27		
240	37.82	2.00	30.01	0.22		
250	52.91	3.00	35.00	0.21		

4.99

6.94

36.26

37.17

的升高,使液体介质的黏度大幅降低,提高了气体的 传输速率和催化剂的活性^[12]。随着反应温度的升 高,CH₄的选择性增加。这是由于随着温度的升高, 促进了 H₂的解离,在表面提供了更多的氢形成 CH₄^[13]。反应温度对费托合成产物分布影响很大。 随着温度的升高,产物中的轻组分相应增加,重组分 减少,液态烃产物中烯/烷比逐渐减小^[14],CO₂的选 择性上升。这可能是由于在低温下,大部分 CO 接 近于惰性气体,致使水煤气变换反应(WGS)在很大 程度上不发生化学反应;在高温下,WGS 反应接近 平衡反应^[15]。随着反应温度的升高,催化剂的失活 速率先降低后升高,反应温度为 250 ℃时,催化剂的 失活速率最低。

2.2.2 反应压力的影响

费托合成反应一般需要在压力条件下进行,不同类型催化剂和目的产物对系统压力的要求也不同。在H₂/CO体积比1.5,温度250℃,空速3000 mL/(g・h)的条件下,研究反应压力对铁基催化剂费托合成反应性能的影响,结果见表4。

表 4 反应压力对铁基催化剂费托合成反应性能的影响 Table 4 Effect of reaction pressure on performance of iron-based catalyst for FTS

反应压 力/MPa	CO 转化 率/%	CH ₄ 选择 性/%	CO ₂ 选择 性/%	失活速率/ (%・d ⁻¹)
1.0	35.71	3. 21	27.46	0.18
1.5	44.31	3.14	33. 51	0.20
2.0	52.91	3.00	35.00	0.21
2.5	56.95	2.93	37.95	0.22
3.0	61.72	2.85	38.26	0.30

由表4可知,随着反应压力的升高,CO转化率

明显增加,这是由于费托合成反应是体积收缩的反 应,提高压力有利于反应向正方向进行。随着反应 压力的升高,CH₄的选择性逐渐下降,C₂~C₄ 烃逐 渐下降,C₅,烃含量升高,提高压力有利于重组分的 生成和碳链的增长^[16]。随着压力的升高,CO₂ 的选 择性升高,这可能是由于随着压力的增大,催化剂的 活性升高,促进水分压增大,H₂量减少,使 WGS 向 正方向进行。随着压力的升高,失活速率逐渐上升, 所以在费托合成反应中,压力不宜太高,若压力太 高,CO 容易与铁催化剂生成易挥发的羰基铁,从而 缩短催化剂的寿命^[17]。

2.2.3 氢碳比的影响

合成气的氢碳比不同,反应器内 H₂ 和 CO 的分 压便不同,因此影响了产物的生成。在压力 2.0 MPa,温度 250 ℃,空速 3 000 mL/(g・h)的条 件下,研究 H₂/CO 体积比对铁基催化剂费托合成反 应性能的影响,结果见表 5。

表 5 氢碳比对铁基催化剂费托合成反应性能的影响 Table 5 Effect of H₂/CO on performance of iron-based

	L	atalyst for r	15		1
H ₂ /CO	CO 转化	CH4 选	CO ₂ 选	失活速率/	
体积比	率/%	择性/%	择性/%	$(\% \cdot d^{-1})$	
1.0	45.01	2.60	36. 50	0.20	
1.5	52.91	3.00	35.00	0.21	
2.0	53.41	3.96	34. 86	0.22	
2.5	54.38	4.90	34. 50	0.31	

由表5可知,随着氢碳比的增大,CO转化率逐 渐升高。这是因为随氢碳比的增大,反应器中的CO 分压减小,H₂分压增大,从而促进CO转化率增 加^[2]。随着氢碳比的增大,C₁~C₄烃的选择性逐渐 升高,C₅₊选择性呈下降趋势^[18]。这是因为随着氢 碳比的增大,H₂分压增大,不利于链增长反应,而有 利于加氢链终止反应。随着氢碳比的增大,CO₂选 择性呈下降趋势。这是因为随着氢碳比的增大,反 应系统中H₂分压升高,使得WCS反应向逆方向进 行。随着氢碳比的增大,失活速率逐渐上升。

2.2.4 空速的影响

在工业生产上,常采用提高空速以达到增加产量的目的。在H₂/CO体积比1.5,压力2.0 MPa,温度250℃的条件下,研究空速对铁基催化剂费托合成反应性能的影响,结果见表6。

表 6	空速对铁基催化剂费托合成反应性能的影响
-----	---------------------

 Table 6
 Effect of space velocity on performance of iron

based	catalyst	for	FTS
-------	----------	-----	-----

空速/ (mL・g ⁻¹ ・h ⁻¹)	CO 转化 率/%	CH ₄ 选 择性/%	CO ₂ 选 择性/%	失活速率/ (%・d ⁻¹)
1 000	81.36	2.63	38.99	0.31
2 000	68.02	2.92	36. 55	0. 23
3 000	53.91	3.00	35.00	0. 21
4 000	43.13	3.32	32.80	0.31
5 000	32. 59	3.45	29.75	0. 52

由表6可知,随着合成气空速的增加,CO转化 率逐渐降低。这是因为空速的增加,使得原料气与 催化剂接触时间变短,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。随着空速升高, CH₄选择性逐渐增加,烃分布中C₅₊质量分数逐渐 降低,轻质烃质量分数增大,说明空速的增加,产物 向轻质烃的方向移动^[19];合成气在催化剂上的停留 时间短也阻碍初始产物的二次反应,因此抑制了高 分子质量烃类的生产。随着空速的增加,CO₂选择 性逐渐下降,催化剂的失活速率先下降后增加,当空 速为3000 mL/(g·h)时,催化剂的失活速率最低。

3 结 论

 1)随着反应温度的升高,CH₄的选择性升高, 产物中的轻组分相应增加,重组分减少,液态烃产物 中烯/烷比随着温度升高而变小;随着反应温度的升高,催化剂的失活速率先降低后升高,反应温度为
 250 ℃时,催化剂的失活速率最低。

2)随着压力的增大,催化剂活性和 CO₂ 选择性 升高;CH₄ 的选择性逐渐下降,C₂ ~ C₄ 烃逐渐下降, C₅₊烃含量升高,提高压力有利于重组分的生成和碳 链的增长;随着压力的升高,失活速率逐渐上升,所 以在费托合成反应中,压力不宜太高。

3)随着氢碳比的增加,催化剂活性和 CH₄ 选择 性升高,CO₂ 选择性下降,气态烃的选择性逐渐升 高,C₅₊选择性呈下降趋势;随着氢碳比的增大,失活 速率逐渐上升。

4)随着空速的增加,催化剂的活性和 CO₂选择 性下降,CH₄选择性逐渐增加,烃分布中 C₅₊质量分 数逐渐降低,轻质烃质量分数增大;当空速 为3000 mL/(g·h)时,催化剂的失活速率最低。

参考文献(References):

- Guettel R, Turek T. Comparison of different reactors types for low temperature Fischer – Tropsch synthesis: a simulation study [J]. Chemical Engineering Science, 2009, 64(5):955–964.
- [2] 朱加清,刘化章,宁文生,等. 浆态床反应器中熔铁催化剂的费 托合成反应性[J]. 石油化工,2009,38(6):595-597.
 Zhu Jiaqing, Liu Huazhang, Ning Wensheng, *et al.* Performance of fused-iron catalyst in Fischer-Tropsch synthesis in slurry reactor [J]. Petrochemical Technology,2009,38(6):595-597.
- [3] 朱加清,吕毅军,常海. 浆态床费托合成反应工程与催化剂 适用性探讨[J].石油化工,2012,41(5):597-602.
 Zhu Jiaqing,Lyu Yijun, Chang Hai. Progresses in the research of slurry reactor and catalysts for Fischer-Tropsch synthesis[J]. Petrochemical Technology,2012,41(5):597-602.
- [4] Steynberg A P, Espinoza R L, Jager B, et al. High temperature Fischer–Tropsch synthesis in commercial practice [J]. Applied Catalysis A: General, 1999, 186(1/2):41–54.
- [5] Dry M E. The Fischer-Tropsch process:1950-2000 [J]. Catalysis Today,2002,71(3/4):227-241.
- [6] Pham N, Datye Abhaya K. The synthesis of attrition resistant slurry phase iron Fischer-Tropsch catalysts [J]. Catalysis Today, 2000, 58(4):233-240.
- [7] 石玉林,门卓武,卜亿锋,等.神华费托合成催化剂 SFT418 应用性能研究[J].神华科技,2010,8(3):76-80.
 Shi Yulin, Men Zhuowu, Bu Yifeng, et al. Application performance study of Shenhua SFT418 catalyst on slurry Fischer-Tropsch synthesis[J]. Shenhua Science and Technology,2010,8(3):76-80.
- [8] 王洪学,石玉林,谢 晶,等. 合成气有效分率对费托合成反应 影响中试研究[J]. 神华科技,2011,9(6):67-70.
 Wang Hongxue,Shi Yulin,Xie Jing,et al. Pilot study of syngas effective ratio on fischer-tropsch synthesis[J]. Shenhua Science and Technology,2011,9(6):67-70.
- [9] 吴秀章,张继明,石玉林,等.费托合成催化剂 SFT418 的工业应用[J].石油炼制与化工,2011,42(6):45-49.
 Wu Xiuzhang,Zhang Jiming,Shi Yulin,*et al.* Industrial application of SFT418 catalyst for Fischer-Tropsch synthesis[J]. Petroleum Processing and Petrochemicals,2011,42(6):45-49.
- [10] 石玉林, 吕毅军, 王 鹏, 等. 神华低温浆态床费托合成铁系 催化剂的研究开发[J]. 石油学报(石油加工), 2010(S1): 240-245.

Shi Yulin, Lyu Yijun, Wang Peng, et al. Catalyst research and development for low temperature slurry Fischer-Tropsch synthesis [J]. Acta Petrolei Sinica (Petroleum Processing Section), 2010 (S1):240-245.

[11] 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.

[12] 王 涛,丁云杰,朱何俊,等. ZrO₂ 改性 CO/活性炭催化剂对 浆态床 Fischer-Tropsch 合成反应的催化性能[J]. 石油化工, 2008,37(4):323-328.

Wang Tao, Ding Yunjie, Zhu Hejun, *et al.* Catalytic performance of ZrO₂ modified Co/activated carbon catalyst in Fischer–Tropsch synthesis in slurry reactor [J]. Petrochemical Technology, 2008, 37(4):323-328.

- [13] Lei Tian, Huo Chunfang, Cao Dongbo, et al. Effects of reaction conditions on iron-catalyzed Fischer - Tropsch synthesis: a kinetic Monte Carlo study [J]. Journal of Molecular Structure Theochem, 2010, 941 (1/2/3):30-35.
- [14] 王兴军,郭晓镭,王辅臣,等. 操作参数对费托合成液态烃影响的研究[J]. 煤炭转化,2004,27(2):80-84.
 Wang Xingjun, Guo Xiaolei, Wang Fuchen, *et al.* Study on effects on operation parameters for F-T synthesis on liquid hydrocarbon
 [J], Coal Conversion, 2004,27(2):80-84.
- [15] Davis B H. Fischer Tropsch synthesis: relationship between iron catalyst composition and process variables [J]. Catalysis Today,2003,84(1/2):83–98.
- [16] 杨 骏,刘 颖,李 苑,等. Fe-Mn 催化剂对 F-T 合成反应 的催化性能Ⅱ:中后期反应性能[J].催化学报,2003,24(5): 343-349.

Yang Jun, Liu Ying, Li Yuan, *et al.* Catalytic performance of Fe-Mn catalyst for Fischer-Tropsch synthesis II: performance of catalyst during middle and late period of reaction[J]. Chinese Journal of Catalysis,2003,24(5):343-349.

- [17] Loaiza G A, Fontal B, Rueda F, et al. On carbonaceous deposit formation in carbon monoxide hydrogenation on a natural iron catalyst [J]. Applied Catalysis A: General, 1999, 177 (2):193 – 203.
- [18] 刘 颖,杨 骏,白 亮,等. Fe-Mn 催化剂对 F-T 合成反应 的催化性能 I:初期反应性能[J].催化学报,2003,24(4): 299-304.

Liu Ying, Yang Jun, Bai Liang, *et al.* Catalytic performance of Fe-Mn catalyst for Fischer-Tropsch synthesis I : performance of catalyst during early period of reaction[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2003, 24(4):299-304.

[19] 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.