还原工艺对费托合成铁基催化剂反应性能的影响

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:为获得还原参数对铁基费托合成反应性能的影响规律,利用铁基催化剂,在固定床反应器中 考察还原氢碳比、温度、空速和压力对催化剂物理性能以及费托合成反应性能的影响。结果表明,在 不同的还原工艺下,还原后的铁基催化剂比表面积下降,平均孔径增大;还原氢碳比和还原压力的升 高抑制了催化剂的活性,CH₄和CO₂的选择性及C₂~C₄含量升高,C₅₊含量下降,烃分布向轻质烃分 布;还原温度和还原空速的增加有利于提高催化剂活性,还原温度的提高促使烃分布向轻质烃分布, 还原空速的提高对产品分布影响不大。

关键词:费托合成;铁基催化剂;还原工艺;还原空速;还原温度

中图分类号:TQ529 文献标志码:A 文章编号:1006-6772(2016)05-0079-06

Effect of reduction process on iron-based catalyst reaction performance for Fischer-Tropsch synthesis

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 investigate the influence law of reduction process on iron-based Fischer-Tropsch synthesis, the effect of reduction H_2/CO ratio, reduction temperature, reduction space velocity and reduction pressure were investigated with iron-based catalyst in a fixed bed reactor. The experimental results showed that surface area of reduced iron-based catalyst was decreased, and mean pore size was increased during different reduction process. Catalyst activity was inhibited, due to the increase of reduction H_2/CO and pressure which caused the selectivity of methane and carbon doxide increased, C_{5+} selectivity decreased, ratio of light hydrocarbon increased. The increase of reduction temperature and reduction space velocity were beneficial to catalyst activity. Product distribution would tend to light hydrocarbon with the increase of reduction temperature, and product distribution had no been effected with the increase of reduction space velocity. **Key words**: Fischer-Tropsch synthesis; iron-based catalyst; reduction process; reduction space velocity; reduction temperature

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]。费托合成反应可生成各种油品和 基本有机化学品,如汽油、柴油、煤油、润滑油及乙 烯、丙烯等,且费托产品具有无硫、无氮、低芳烃含量 等优点,对于缓解目前我国严峻的环境污染形势具 有重大意义^[4]。催化剂的还原是工业生产的开始, 也是催化剂生产和使用过程中一个至关重要的环节。与其他费托合成催化剂(Co、Ni、Ru)相比,铁基 费托合成催化剂在还原过程将产生复杂的物相变 化^[5]。费托合成铁基催化剂的还原一般分两步进 行:第一步 Fe₂O₃ 被还原为 Fe₃O₄;第二步 Fe₃O₄ 被 缓慢还原为金属铁或碳化铁^[6]。采用合成气对铁 基催化剂进行还原, Fe₂O₃ 快速还原为 Fe₃O₄,而后 Fe₃O₄ 被缓慢还原为碳化铁,合成气活化的催化剂 性能主要取决于 H₂ 分压,低 H₂ 分压形成 χ -Fe₅C₂ 和 ϵ '-Fe_{2.2}C,高 H₂ 分压主要形成 Fe₃O₄^[7];采用纯

收稿日期:2016-05-19;责任编辑:白娅娜 DOI:10.13226/j.issn.1006-6772.2016.05.015

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,从事费托合成催化剂的开发与应用。E-mail:zhujiaqing@nicenergy.com

引用格式:朱加清,程 萌,常 海,等.还原工艺对费托合成铁基催化剂反应性能的影响[J].洁净煤技术,2016,22(5):79-84.

ZHU Jiaqing, CHENG Meng, CHANG Hai, et al. Effect of reduction process on iron-based catalyst reaction performance for Fischer-Tropsch synthesis [J]. Clean Coal Technology, 2016, 22(5):79-84.

 H_2 还原, Fe₂O₃ 被还原为 Fe₃O₄, 最终形成 α -Fe; 采 用纯 CO 还原将形成铁的碳化物和氧化物^[8]。还原 过程分为还原阶段和调整阶段,通常,还原阶段和调 整阶段的工艺条件一致,还原反应器的气体出口组 成趋于稳定则为还原结束^[9-10]。中国科学院山西煤 炭化学研究所在还原温度 220~450 ℃,还原压力 0.1~6.0 MPa 和空速 300~6 000 h⁻¹ 条件下,采用 合成气、CO或H2还原催化剂1~100h后,再用CO 处理1~100 h,或先用 CO 还原1~100 h 后,再用 H₂处理1~100 h,还原后的催化剂具有较高的抗磨 耗性能和催化剂性能^[11]。中国科学院山西煤炭化 学研究所研究表明催化剂第一步采用纯 H, 还原, 第二步用 CO 还原,还原后的催化剂颗粒不破碎,活 性适中,稳定性好,抗磨耗性能强^[12]。为了获得还 原参数对铁基费托合成反应性能的影响规律,采用 自主开发的 SFT418 催化剂^[13],在固定床上研究了 还原参数(还原氢碳比、还原温度、还原空速和还原 压力)对铁基催化剂反应性能的影响,为铁基催化 剂的还原和操作阶段提供试验依据。

1 试 验

1.1 催化剂的制备

采用沉淀法制备费托合成 SFT418 铁基催化剂,其主要组成为 Fe-Co-Cu-K-SiO₂,具体的制备过程见文献[13]。催化剂采用喷雾干燥成型,成型后的催化剂 经干燥、焙烧后,筛分至所需粒度。SFT418 催化剂的物化性质见表1。

表 1 SFT418 催化剂的物化性质

l'able 1	Physical and chemical properties of the
	SFT418 catalyst

项目	数据
组成	Fe-Co-Cu-K-SiO ₂
形貌	球型
晶型	无定形
磨损率/(%・h⁻¹)	≤7
堆密度/(g⋅cm ⁻³)	0.55~1.20
粒径/µm	30 ~ 150
比表面积/(m ² ・g ⁻¹)	≥90
孔体积/(cm ³ ・g ⁻¹)	≥0.2
CO转化率/%	≥50
CO2 选择性/%	≤35
CH4 选择性/%	≤4
失活速率/(%・d ⁻¹)	≤0.5

洁净煤技术

Co、助催化剂 Cu、K 和黏结剂 SiO₂ 组成。铁基催 化剂采用共沉淀法制备,喷雾干燥成型,成型后的 新鲜催化剂为无定形球状颗粒,表面光洁,堆密度 为0.55~1.20 g/cm³,经空气喷射法检测,其磨损 率低于 7%/h,具有良好的抗磨强度。新鲜催化剂 具有较高的比表面积和较大孔体积,还原后的催 化剂具有较高的 CO 转化率、较低的 CO₂ 和 CH₄ 选择性以及失活速率,其各项物性参数均满足工 业应用要求。

1.2 催化剂的活性评价

催化剂的还原和费托合成反应性能评价在固定 床反应器中进行。原料气 CO 和 H₂ 分别经质量流 量计计量后进入反应器。催化剂在设定的条件下进 行还原,还原后的催化剂在 250 ℃、压力 2.3 MPa、 H₂/CO 体积比 1.5,空速 3 000 mL/(g・h)的条件下 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。

1.3 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。

2 结果与讨论

2.1 还原气氛对催化剂性能的影响

还原气氛对催化剂织物结构的影响^[14]见表2。

表 2 还原气氛对催化剂织物结构的影响

 Table 2
 Effect of reduction atmosphere on textural properties of iron-based catalyst

还原气氛	比表面积/ (m ² ・g ⁻¹)	孔体积∕ (cm ³ ⋅ g ⁻¹)	平均孔 径/nm
未还原	166	0.36	8.55
H_2	95	0. 29	11.10
СО	93	0.25	9.74
合成气	88	0. 24	11.10

由表2可知,Fe₃O₄在不同气氛下还原后,比表

面积和孔体积均下降,平均孔径总体增加。这可能 是由于氧化铁经还原后,催化剂的物相发生复杂变 化引起的^[15]。经不同气氛还原的催化剂,H₂比表 面相对最大,而以合成气或 CO 还原的催化剂的比 表面积则较低,这可能是由于随着还原气氛中 CO 分压的增大,物相中铁碳化合物含量增加,因积碳堵 塞孔道,导致催化剂比表面积进一步减小^[16]。

通常,采用纯 H₂ 还原烃类收率最低,采用纯 CO 还原,水煤气变换反应(WGS)活性最高,而采用 合成气还原 WGS 活性最低^[14]。为了有效降低 WGS 反应活性,考察了不同还原氢碳比对催化剂性 能影响,结果见表3。

表 3 还原 H₂/CO 对铁基催化剂费托合成反应性能的影响 Table 3 Effect of reduction H₂/CO ratio on reaction performance of iron-based catalyst for Fischer-Tropsch synthesis

日 / 60 休和世	的姑你家你	CH ₄ 选择性/% CO ₂ 选择性/% H ₂ /CO利用比	C0 选择性/04	日 / CO 利田比	产品分布(摩尔分数)/%		
112/ CO 14/1/LL	UU 我化学/ %		CH_4	$C_2 \sim C_4$	C ₅₊		
1.5	49.83	1.81	17.29	1.41	2.5	7.9	89.6
5	48.76	1.79	19.87	1.30	2.4	7.9	89.7
10	44.14	1.84	19.51	1.52	2.7	8.4	88.9
20	43.32	2.15	20.09	1.43	3.0	9.6	87.4

由表3可知,H₂/CO体积比为1.5时,催化剂的 活性最高,CH₄和CO₂的选择性较低;随着还原氢 碳比的提高,催化剂活性下降,可能原因是:①随着 还原氢碳比的提高,降低了催化剂还原与碳化程度, 进而降低了催化剂的活性;②随着还原氢碳比的提高,催化剂比表面积下降^[17],降低了催化剂的活性; ③随着还原氢碳比的提高,CH₄和CO₂的选择性有 上升趋势,这可能是由于随着氢碳比的提高,反应器 体系内H₂分压变大,催化剂表面生成了大量 Fe₃O₄,进而提高了CO₂的选择性。还原氢碳比的 提高不仅影响催化剂的活性,同时也影响催化剂的 选择性及产物分布。随着还原氢碳比的提高,CH₄和C₂~C₄烃含量升高,C₅₊含量降低,产品分布向轻 质烃分布。

2.2 还原温度对催化剂性能的影响

还原温度对催化剂织物结构的影响^[18]见表 4。 由表 4 可知,还原后的催化剂比表面积和孔体积下 降,而平均孔径增加。这主要是由于催化剂还原过 程中部分孔的塌陷和粒子聚集造成的^[19]。随着还 原温度的升高,催化剂的比表面积和孔体积减小,平 均孔径增大,这可能是由于还原温度过高,导致铁物 相微晶烧结长大造成的。

表4 还原温度对催化剂织物结构的影响

 Table 4
 Effect of reduction temperature on textural

 properties of iron-based catalyst

Ť.,		properties or non	based cataly	51
	还原温	比表面积/	孔体积/	平均孔
	度/℃	$(m^2 \cdot g^{-1})$	$(\mathrm{cm}^3 \cdot \mathrm{g}^{-1})$	径/nm
	未还原	94.32	0.33	14. 14
	240	62.47	0.29	24.79
	250	59. 81	0.27	25.70
	260	57.47	0.26	25.75
	270	55.82	0.28	25.92
	280	54.10	0.24	28.22

还原温度是表征还原质量和控制还原过程的决 定性因素。还原温度对催化剂性能影响见表 5。

表 5 还原温度对铁基催化剂费托合成反应性能的影响

Table 5 Effect of reduction temperature on reaction performance of iron-based catalyst for Fischer-Tropsch synthesis

温度/℃	co 桂秋玄/d	CH 选择性/04	C0 选择性/%	日 /CO 利田比	产品分布(摩尔分数)/%		
価度/ し	温度/1. U 转化举/%		002 近年日 70	п ₂ / со тулац -	CH_4	$C_2 \sim C_4$	C ₅₊
250	47.61	1.76	18.16	1.41	2.2	7.0	90. 8
260	49.83	2.15	20.90	1.43	3.0	9.6	87.4
270	50.33	2.17	17.77	1.38	3.5	11.0	85.5
280	54.03	2.66	18.48	1.34	3.2	12.4	84.4

由表5可知,还原温度为280℃时,催化剂的转 化率最高;随着还原温度的升高,催化剂的活性升 高,而 CO₂选择性先升高后降低。这可能是由于在 铁基催化剂的活性温度范围内,随着还原温度的升 高,催化剂的积碳速率升高,铁碳化物含量增加,而 铁碳化物是铁基催化剂的活性物质,有助于催化剂 的还原和催化性能的提高,因此体现出较好的活 性^[20]。随着还原温度的提高,CH₄选择性和 C₂ ~ C₄ 烃含量升高,C₅₊含量降低,烃分布向轻质烃分 布。这可能是由于随着还原温度的升高,催化剂上 碳沉积量增加,导致重质产品的选择性下降;还有可 能是随着还原温度的升高,催化剂的孔尺寸增加,大 孔易促进费托合成产品的分散,也可能生成更多的 低分子质量的产品^[14]。

2.3 还原空速对催化剂性能的影响

还原空速对催化剂织物结构的影响见表6。由 表6可知,还原后催化剂的比表面积降低,孔体积和 平均孔径增大,这主要由于还原过程中部分孔的塌 陷和颗粒聚集造成的^[21]。随着还原空速的增加,催 化剂比表面积下降,孔体积和孔径变化不明显。这可能是由于随着还原空速的增大,催化剂的还原速 度增大,使催化剂从颗粒表相向体相逐渐扩展,还原 度增大导致催化剂的比表面积下降。

表6 还原空速对催化剂织物结构的影响

 Table 6
 Effect of reduction space velocity on textural properties of iron-based catalyst

还原空速/	比表面积/	孔体积/	平均孔
$(mL \boldsymbol{\cdot} g^{-1} \boldsymbol{\cdot} h^{-1})$	$(m^2 \cdot g^{-1})$	$({\rm cm}^3\cdot{\rm g}^{-1})$	径/nm
未还原	94. 32	0.33	14. 14
500	66.32	0.39	23.74
1 000	64.65	0.37	22.75
2 000	63.81	0.38	24.10
3 000	59.82	0.36	23.16

研究表明,气体还原空速增加到一定程度可以 明显加速还原过程,还原空速越高,对催化剂的还原 越有利。还原空速对铁基催化剂费托合成反应性能 的影响见表7。

表 7 还原空速对铁基催化剂费托合成反应性能的影响

Table 7	Effect of reduction	space velocity on	reaction performan	ce of iron-base	d catalyst for Fischer	-Tropsch synthesis
---------	---------------------	-------------------	--------------------	-----------------	------------------------	--------------------

还原空速/	CO 桂秋家/04	CH 选择性/%	60 选择性/%	日/CO利田比	产品	品分布(摩尔分数)	/%
$(mL \boldsymbol{\cdot} g^{-1} \boldsymbol{\cdot} h^{-1})$	10 投化平/ %			• H ₂ / CO / 1/11/2 -	CH_4	$\mathrm{C}_2\sim\mathrm{C}_4$	C ₅₊
2 100	50.03	2.17	17. 77	1.38	3.5	11	85.5
3 150	53.64	2. 49	19.95	1.43	3	11.2	85.8
4 200	56.96	2. 31	19.69	1.39	2.5	11	86.5

由表7可知,当还原空速为4200 mL/(g・h) 时,催化剂的活性最高,还原空速为2100 mL/(g・h)时,CH₄和CO₂的选择性最低;随着还 原空速的增加,催化剂的活性增加,CO₂选择性稍有 上升,这可能是由于还原空速是控制还原生成水的 浓度,避免水反复氧化的过程,在低空速下还原,还 原形成的大量水分压对铁物相具有一定氧化作用, 使得还原催化剂中Fe³⁺含量增加,进而降低了催化 剂的活性。随着还原空速的增加,还原空速对费托 合成产物分布的影响不显著。

2.4 还原压力对催化剂性能的影响

还原压力对催化剂织物结构的影响^[22]见表 8。 由表 8 可知,还原后的催化剂比表面积降低,孔体积 减小和平均孔径增大,这主要是由于还原过程中部 分孔的塌陷和颗粒聚集造成的。随着还原压力的提

表 8 还原压力对催化剂织物结构的影响

Table 8 Effect of reduction pressure on textural

properties of iron-based catalyst

还原压 力/MPa	比表面积∕ (m ² ・g ⁻¹)	孔体积/ (cm ³ ・g ⁻¹)	平均孔 径/nm
		_	
未还原	94.3	0.33	4.10
0	64.7	0.27	22.8
0.1	62.3	0. 28	24.2
0.25	55.8	0.29	26.3
0.4	55.8	0. 28	25.9
1.0	52.8	0.23	29.7
1.5	48. 1	0. 21	27.7

高,比表面积逐渐下降,孔体积和孔径先增大后减 小。这可能是由于随着还原压力的增大,催化剂中 物相晶粒增大,致使催化剂比表面积下降和孔径增 大^[16];另一方面碳物种沉积、堵塞催化剂孔道也是 导致催化剂比表面积下降的主要原因。

还原压力对铁基催化剂费托合成反应性能的影响见表9。由表9可知,还原压力为0.5 MPa时,催化剂的活性最高,CH₄和 CO₂的选择性最低;随着催化剂压力的增大,催化剂的活性下降,CO₂选择性升高。这可能是由于随着还原压力增大,反应器中

 H_2O/H_2 体积比增大,催化剂中部分铁碳化合物被再 氧化,导致铁碳化合物含量减小,Fe³⁺含量增加,引起 CO₂选择性升高^[16]。随着还原压力的增大,CH₄和 C₂~C₄含量增加,而C₅₊含量下降,这是由于随着还 原压力的增大,催化剂的活性下降,H₂/CO提高,而高 H₂/CO增加了链中止的概率,抑制了链增长,导致了 催化剂的产品分布向低分子烃分布^[22]。

表 9 还原压力对铁基催化剂费托合成反应性能的影响 Table 9 Effect of reduction pressure on reaction performance of iron-based catalyst for Fischer-Tropsch synthesis

还原压力/MPa CO转化率/%	co #4 化变 /d	CII 选择树/01	C0	山石の利田市	产品	产品分布(摩尔分数)/%		
	い4 近日 注/ %	102 近洋庄/ %	H2/CO 利用比 —	CH_4	$\mathrm{C}_2\sim\mathrm{C}_4$	C ₅₊		
0.5	53.4	1.8	18.2	1.47	2.3	7.5	90. 2	
1.5	49.8	2.1	19.3	1.39	3.0	10.4	86.6	
2.3	46.2	2.6	20. 5	1.32	3.2	11.8	85.0	

3 结 论

1)与新鲜催化剂相比,还原后的催化剂比表面 积下降,平均孔径增大。

2) H_2 /CO 体积比为 1.5 时,催化剂的活性最高, CH₄和 CO₂选择性最低;随着还原氢碳比的提高,催化剂活性下降, CH₄和 CO₂选择性有上升趋势, CH₄和 C₂~C₄烃含量升高, C₅₊含量降低,催化剂的产品分布向轻质烃分布。

3)还原温度为 280 ℃ 时,催化剂的转化率最高;随着还原温度的升高,催化剂的活性和 CH_4 选择性升高,而 CO_2 选择性先升高后降低, CH_4 选择性和 $C_2 \sim C_4$ 烃含量升高, C_{5+} 含量降低,催化剂的产品分布向轻质烃分布。

4)还原空速为4 200 mL/(g・h)时,催化剂的 活性最高,还原空速为2 100 mL/(g・h)时,CH₄ 和 CO₂ 选择性最低;随着还原空速的增加,催化剂的活 性增加,CH₄ 和 CO₂ 选择性稍上升,还原空速对催 化剂的烃产物分布影响不显著。

5)还原压力为 0.5 MPa 时,催化剂的活性最高, CH₄ 和 CO₂ 选择性最低;随着还原压力的增大, 催化剂的活性降低, CH₄ 和 CO₂ 选择性升高, CH₄ 和 C₂ ~ C₄ 含量增加, 而 C₅₊含量下降, 产品分布向 低分子烃分布。

参考文献(References):

[1] 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.

- 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 offused-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] Dry M E. The Fischer-Trppsch process:1950-2000 [J]. Catalyst Today,2002,71(3/4):227-241.
- Burkur D B, Lang X, Ding Y. Pretreatment effect studies with a precipitated iron Fischer-Tropsch catalyst in a slurry reactor[J].
 Applied Catalysis A; General, 1999, 186(1/2):255-275.
- [6] Bukur D B, Okabe K, Rosynek M P, et al. Activation studies with a precipitated iron catalyst for Fischer-Tropsch synthesis I: characterization studies [J]. Journal of Catalysis, 1995, 155 (2): 353 – 365.
- [7] O'Brien R J, Xu L, Robert L S, et al. Activation study of precipitated iron Fischer-Tropsch catalysts [J]. Energy & Fuels, 1996, 10 (4):921-926.
- [8] Bian G, Oonuki A, Koizumi N, et al. Studies with a precipitated iron Fischer-Tropsch catalyst reduced by H₂ or CO[J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2002, 186(1/2):203-213.
- [9] 上海兖矿能源科技研发有限公司.用于浆态床反应器的铁基 费托合成催化剂的工业还原方法:CN1600419[P].2005-03-30.
- [10] 上海兖矿能源科技研发有限公司.颗粒状铁基费托合成催化 剂的工业还原方法:CN1814350[P].2006-08-09.
- [11] 中国科学院山西煤炭化学研究所. 一种费托合成用铁/锰催 化剂的还原方法: CN1583274 [P]. 2005-02-23.

- [12] 中国科学院山西煤炭化学研究所. 一种浆态床费托合成铁基 催化剂的还原方法: CN1651136[P]. 2005-08-10.
- [13] 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]. 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.
- [14] Luo M, Davis B H. Fischer-Tropsch synthesis: activation of lowalpha potassium promoted iron catalysts [J]. Fuel Processing Technology, 2003, 83 (1/2/3):49-65.
- Yang Y, Xiang H W, Tian L, et al. Structure and Fischer-Tropsch performance of iron-manganese catalyst incorporated with SiO₂
 J. Applied Catalysis A: General, 2005, 284(1/2):105-122.
- [16] 王建华,杨 勇,常 杰,等.还原参数对 F-T 合成 Fe-Mn 催 化剂物相结构的影响[J].天然气化工,2006,31(4):32-37.
 Wang Jianhua, Yang Yong, Chang Jie, *et al.* Effect of reduction parameters on the structure of Fe-Mn catalyst for Fischer-Tropsch synthesis[J]. Natural Gas Chemical Industry,2006,31(4): 32-37.
- [17] 程时富,常鸿雁,李骏峰,等.还原时合成气 H₂/CO 摩尔比对 铁基催化剂浆态床费-托合成反应性能的影响[J].石油炼制 与化工,2013,44(6):53-58.

Cheng Shifu, Chang Hongyan, Li Junfeng, *et al.* Effect of reduction with different H_2/CO mole ratios syngas on synthesis performance of iron-based F-T catalyst[J]. Peteroleum Processing and Petro-

chenicals, 2013, 44(6):53-58.

- [18] Hao Q L, Liu F X, Wang H, et al. Effect of reduction temperature on a spray-dried iron-based catalyst for slurry Fischer-Tropsch synthesis[J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2007, 261(1):104-111.
- [19] Buker D B, Okabe K, Rosynek M P, et al. Activation studies with precipitated iron catalyst for Fischer-Tropsch synthesis I : characterization studies[J]. Journal of Catalysis, 1995, 155(2):353-365.
- [20] 唐庆杰,樊 劭,刘 博,等.还原参数对铁基催化剂 F-T 合成性能的影响[J].洁净煤技术,2009,15(4):51-53.
 Tang Qingjie, Fan Shao, Liu Bo, *et al.* Effect of reduction parameters on the iron catalyst performance for Fischer-Tropsch synthesis[J]. Clean Coal Technology,2009,15(4):51-53.
- [21] 郝庆兰,白 亮,相宏伟,等.还原空速对 Fe/Cu/K/SiO₂ 催化 剂浆态床 F-T 合成性能的影响[J].化工学报,2006,57(2): 324-330.

Hao Qinglan, Bai Liang, Xiang Hongwei, *et al.* Effect of space velocity in syngas reduction on performance of Fe/Cu/K/SiO₂ catalyst for slurry phase Fischer – Tropsch synthesis [J]. Journal of Chemical Industry and Engineering(China), 2006, 57 (2): 324– 330.

Hao Q L, Bai L, Xiang H W, et al. Activation pressure studies with an iron-based catalyst for slurry Fischer-Tropsch synthesis
J. Journal of Natural Gas Chemistry, 2009, 18 (4): 429 – 435.

欢迎订阅 2017 年《煤炭学报》杂志

《煤炭学报》是由中国煤炭学会主办、煤炭科学研究总院承办,面向国内外发行的煤炭科学技术方面综合 性学术刊物。主要刊载煤田地质与勘探、煤矿开采、矿山测量、矿井建设、煤矿安全、煤矿机械工程、煤矿电气工 程、煤炭加工利用、煤矿环境保护等方面的科研成果和学术论文。

《煤炭学报》刊载的论文具有较高的学术价值和文献收藏价值,被 Ei、IEA Coal Abstract CD-Room、中国科学引文数据库、PJK、科学技术文摘速报、Coal Highlights、中国学术期刊文摘等国内外 20 多种重要文摘检索系统所收录。1992 年荣获首届全国优秀科技期刊评比二等奖,获中国科学技术协会优秀学术期刊二等奖,获北京市新闻出版局、北京市科学技术期刊编辑学会全优期刊奖;1996 年荣获第二届全国优秀科技期刊评比一等奖,获中国科学技术协会优秀科技期刊一等奖;1999 年荣获由中华人民共和国新闻出版署颁发的首届"中国期刊奖";2001 年被新闻出版总署评为"双奖期刊";2008,2011,2014 年获"中国精品科技期刊"称号;2009 年获"新中国 60 年有影响力的期刊"称号;2004,2007,2010,2011,2012,2013,2014,2015 年获"百种中国杰出学术期刊"称号;2012,2013,2014,2015 年荣获"中国最具国际影响力学术期刊"称号。

《煤炭学报》受到广大作者、读者的爱护和支持,也受到各级部门的重视,在学术水平上具有较高的地位, 很多单位都将在《煤炭学报》发表的文章作为作者学术水平考核指标之一。

《煤炭学报》为月刊,每册订价78元,全年总订价936元。欲订阅者可直接向本编辑部索取订单,编辑部 随时办理订阅手续。

84