

Study on the Improvement of Precipitated Fe-Mn Catalyst for Fischer-Tropsch Synthesis of Light Olefin

Dongfei Wang^{1,2}, Shuangfeng Yang¹, Shao Fan¹, Deping Xu¹, Yonggang Wang¹

1. School of Chemical and Environmental Engineering, China University of Mining and Technology, Beijing, China, 100083

2. Technology Center of Lu'an coal group company, Changzhi, Shanxi, China, 046204

Email: xdp1073@sohu.com

Abstract: The synthesis of light olefins from coal-derived syngas via Fischer-Tropsch reaction over catalyst is one of the most important processes with a good commercial prospect. Fe-Mn catalyst shows high catalytic activity and olefin selectivity in differential reactor. This paper focused on the improvement of the activity and olefin selectivity of the supported Fe-Mn catalysts by changing additive, support and preparation procedure. Catalysts prepared in a continuous precipitation reactor was performed in integral fixed bed reactor. The properties of various catalysts were characterized by BET surface analysis, Temperature programmed reduction and X-Ray diffraction. It is found that potassium as additive brings down the reduction temperature of catalyst obviously and grows olefin selectivity more than 60%. Active carbon can enhance the dispersing of the active metal and affects olefin selectivity with improving the surface electron distribution of catalyst. Calcination is an important step in the preparation of catalyst, calcination temperature affects the olefin selectivity by determining the chemical constitution of catalyst.

Keyword: Light olefins; Fischer-Tropsch synthesis; Catalyst; Syngas; Activity; Selectivity

对沉淀型 Fe-Mn 费托合成制低碳烯烃催化剂改进的研究

王东飞^{1,2}, 杨双凤¹, 樊劭¹, 许德平¹, 王永刚¹

1. 中国矿业大学(北京)化学与环境工程学院, 北京, 中国, 100083

2. 潞安矿业(集团)有限公司技术中心, 山西长治, 中国, 046204

Email: xdp1073@sohu.com

摘要: 煤气化所得合成气经催化剂进行费托合成制低碳烯烃是极具商业前景的研究之一。Fe-Mn 催化剂在微分反应器上表现出较高的活性和烯烃选择性。论文着重研究从助剂、载体、制备工艺对 Fe-Mn 催化剂体系进行改性以提升催化剂的活性与选择性。经连续沉淀装置制成的催化剂在积分固定床反应器中进行评价, 采用比表面分析、程序升温还原、X 光衍射分析对催化剂进行表征。发现钾助剂可明显降低催化剂还原温度, 提高烯烃选择性至 60% 以上。活性炭载体在制低碳烯烃催化剂中不仅起到分散活性组分作用, 同时也改善催化剂表面电子分布提高催化剂烯烃选择性。焙烧作为催化剂制备的重要步骤, 焙烧温度决定催化剂化学组成进而影响催化剂烯烃选择性。

关键词: 低碳烯烃; 费托合成; 催化剂; 合成气; 活性; 选择性

1 引言

Fe-Mn 催化剂在以往实验中证明对合成气制低碳烯烃具有一定的催化作用^[1]。论文从助剂、载体及制备工艺三方面对 Fe-Mn 催化剂进行改性。I A 族金属元素钾作为费托合成催化剂助剂的研究一直持续^{[2][3]},

以往研究认为 K 助剂有利于催化剂的还原和碳化, 同时 K 作为电子助剂对催化剂的活性与产物选择性有改善作用^[4]。碳质材料载体作为一种惰性载体, 具有比表面大、热稳定性高等特点, 同时有利于活性铁催化位形成 Fe_xC_y 作为费托合成的主活性组分, 是目前研究的热点之一^[5]。同时, 催化剂的焙烧温度直接影响催化剂的化学组成^[6], 对催化剂的活性和选择性影响巨

资助: 论文研究得到《煤制烯烃用双金属催化剂的制备与评价研究》项目的资助。

大。

2 实验部分

2.1 原料

试剂硝酸铁、硝酸锰溶液和硝酸钾均为分析纯，碳化椰壳、活性碳、炭黑为市售催化剂载体，CO 和 H₂ 气体均为北京海谱公司所产(纯度≥99.999%)高纯气。

2.2 催化剂的制备

用沉淀法制备 Fe-Mn 负载型催化剂，将硝酸铁、硝酸锰溶液按所需比例溶于水中，加入一定量的碳质材料，加入沉淀剂，过滤出生成的沉淀，沉淀样品在 110℃ 下干燥烘至恒重。用一定比例的硝酸钾溶液对沉淀样品以等体积浸渍法进行浸渍，浸渍样品在 110℃ 下干燥烘至恒重。

干燥产物在惰性气体保护下，在管式炉中以一定温度下焙烧 10 小时，焙烧后所得为催化剂。

2.3 催化剂的表征

X-射线衍射分析在 Rigaku D_{max}-RB 旋转阳极衍射仪上进行。程序升温还原分析在天津先权 TP-5000-II 多用吸附仪上进行,温度范围为 25℃~900℃。比表面积分析在北京彼奥德电子技术有限公司的 SSA-4300 孔隙比表面分析仪,采用氮气吸附法。

2.4 催化剂的评价

对催化剂活性进行评价，催化剂在固定床反应器原位还原后，在 $n(\text{H}_2)/n(\text{CO})=1$ ，GHSV=1800h⁻¹ 下，反应温度 325℃，反应压力 2Mpa 的条件下进行反应。生成产物通过北京分析仪器厂 3420 气相色谱进行测定。

3. 结果与讨论

3.1 钾助剂对催化剂的影响

3.1.1 钾助剂对催化剂还原性的影响

参照上述催化剂制备方法，分别制备催化剂：单铁催化剂标记为 Fe，铁锰催化剂标记为 FeMn，铁锰钾催化剂标记为 FeMnK。

三种催化剂的程序升温还原图，如图 1 所示：

根据图 1，对比三种催化剂的程序升温还原图谱，可以看出钾助剂的加入改变催化剂 Fe₂O₃ 还原到 Fe₃O₄

的还原峰，还原峰峰宽变窄，峰形尖锐，钾助剂确实有利于铁基催化剂的还原。

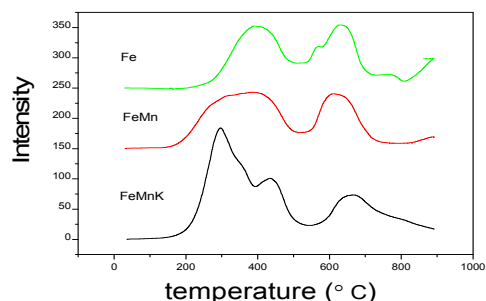


Figure 1 temperature programmed reduction profiles of catalyst

图 1 三种催化剂的程序升温还原曲线

3.1.2 钾助剂对催化剂比表面的影响

三种催化剂的比表面积，如表 1 所示：

Table 1. Specific surface area and pore structure of various Catalysts

表 1. 三种催化剂的比表面分析

Catalyst	Fe	FeMn	FeMnK
Specific surface area(m ² /g)	182.90	267.94	222.11
Pore volume(cc/g)	0.098	0.142	0.117
Average pore radius(A)	10.7	10.6	10.5

钾助剂的加入对于催化剂的比表面积有少许减少，但对催化剂表面的孔径没有较大影响。

3.1.3 钾助剂对催化剂活性和选择性的影响

利用上述方法，对催化剂的活性进行评价。

Table 2. Activity and olefin selectivity of various catalyst

表 2. 不同催化剂的活性与烯烃选择性

		FeMn	FeMnK
CO conversion (%)		87.64	86.75
Gaseous	C ₁ ⁰	52.37	28.57
Hydro-carbons	C ₂ ⁼	0.6	18.89
Distribution	C ₂ ⁰	25.02	5.07
(C basisi%)	C ₃ ⁼	3	24.43

C_3^0	14.7	3.41
C_4^-	5.69	16.80
C_4^0	3	2.8
$C_2^--C_4^-$	9.29	60.13

从表2可知，两种催化剂的一氧化碳转化率相差不大，但烯烃选择性从9%提高到60%。由此可知，钾助剂的加入，极大地提高了催化剂的烯烃选择性。同时由表1可知钾助剂的加入对催化剂的比表面积没有明显改善，所以钾助剂在合成气制低碳烯烃催化剂中起的是电子助剂的作用。钾作为碱性助剂可以增加催化剂的碱中心，影响催化剂表面的电子状态，使表面电子密度增加，从而促进CO的解离吸附和抑制H₂的吸附^[7]，导致催化剂表面生成的烯烃无法进行二次加氢，抑制了烷烃的生成。所以，FeMnK虽没有对催化剂活性影响不大，但由于抑制烷烃类产物生成，促使烯烃选择性提高。

3. 2 碳质载体对催化剂的影响

3.2.1 不同碳质载体对催化剂活性的影响

选取不同碳质载体对催化剂进行表面担载：其中，炭黑为载体催化剂标记为 CB，碳化耶壳为载体催化剂标记为 CCS，活性炭为载体催化剂标记为 AC，无载体催化剂标记为 O。利用上述相同的方法，对催化剂活性进行评价。

Table 3. Activity of various catalyst
表 3. 不同催化剂的活性

Catalyst	O	CCS	AC	CB
CO conversion (%)	60.90	74.60	87.60	77.73

从表 3 可以看出，惰性催化剂载体一般^[8]有较高的比表面积，分散活性金属促进催化剂的催化活性。所以，三种碳质载体催化剂的活性均高于无载体的催化剂，比较三种碳质载体的催化剂，以活性碳为载体的催化剂的活性最高。所以，选取活性碳作为合成气制低碳烯烃催化剂载体。

3. 2. 2 不同负载量对催化剂活性的影响

利用活性碳为载体，参照催化剂制备方法，分别制备不同负载量的Fe-Mn-K复合型催化剂，依负载量逐渐减小分别标记为：AC1、AC2、AC3、AC4、AC5，然后对催化剂活性进行评价。

从表4可以看出，催化剂的一氧化碳转化率随负载量的变化波动，烯烃选择性随负载量的减少先降低后提高。

活性炭具有较大的比表面积，同时活性炭具有发达的孔结构，借助孔道的空间限制，可以延长合成气在催化剂表面的停留时间，有利于一氧化碳转化为烃类化合物。同时，活性炭的微结构由石墨微晶组成，存在离域的π电子^[9]，当金属与构成活性炭的石墨微晶紧密接触时，其间产生电荷的转移是完全可能的。

低负载量催化剂烯烃选择性的突然提高，显然是受到载体的离域电子作用，这与钾助剂作为电子助剂的作用相似。

Table 4. Activity and olefin selectivity of various catalyst
表 4. 不同催化剂的活性与烯烃选择性

	AC1	AC2	AC3	AC4	AC5
CO conversion (%)	86.75	82.22	83.66	69.47	79.1
C_1^0	23.89	27.4	30.06	28.57	22.87
C_2^-	18.95	18.4	18.13	18.89	20.39
Gaseous C_2^0	6.94	5.5	5.68	5.07	5.96
Hydro-carbons C_3^-	25.78	24.22	23.54	24.43	27.08
Distribution C_3^0	4.02	5.33	3.95	3.41	4.19
(C basis%) C_4^-	16.68	16.36	15.51	16.80	17.25
C_4^0	3.71	2.76	3.09	2.80	2.23
$C_2^--C_4^-$	61.42	58.99	57.20	60.13	64.72

3. 3 焙烧温度对催化剂的影响

将不同负载量的Fe-Mn-K复合型催化剂，依焙烧温度的不同由低到高分别标记为：T1、T2、T3、T4、T5、T6。然后采用上述相同的方法，对催化剂活性进行评价。

Table 5. Activity and olefin selectivity of various catalyst
表 5. 不同催化剂的活性与烯烃选择性

	T1	T2	T3	T4	T5	T6
CO conversion (%)	80.9	80.7	85.5	83.7	81.7	84.1
Gaseous C_1^0	39.5	35.2	28.1	26.4	28.6	30.7
Hydro-carbons C_2^-	0.7	0.7	17.5	14.7	17.2	16.6

Distribution	C_2^0	23.0	20.7	6.1	7.1	6.3	6.9
(C basis%)	$C_3^=$	4.3	5.9	25.1	22.7	24.6	22.7
	C_3^0	19.9	18.7	4.0	4.0	4.0	4.4
	$C_4^=$	1.7	3.3	16.8	15.4	16.2	16.1
	C_4^0	10.9	15.6	2.4	9.9	3.1	2.7
	$C_2^=-C_4^=$	6.7	9.9	59.4	52.8	57.9	55.3

从图 2、表 5 可以看出, T1、T2 由于焙烧温度不足, 催化剂没有形成晶体化合物, 所以催化剂的烯烃选择性极低。随焙烧温度的提高从 T3 开始催化剂形成晶体化合物, 烯烃选择性大幅提高, 最后趋于平稳。可见, 焙烧温度对于 Fe-Mn-K 型催化剂的烯烃选择性有着决定性的作用。

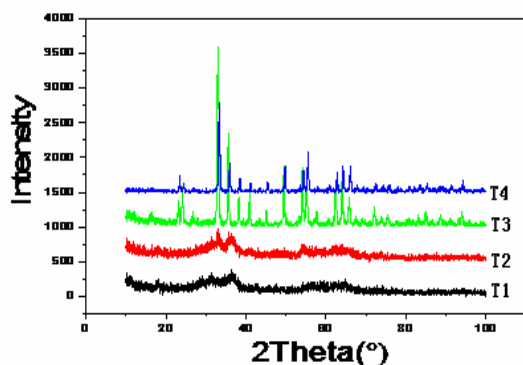


Figure.2 X-Ray diffraction patterns of catalyst

图 2 不同催化剂的 X 射线衍射图

4. 总结

1. 钾助剂对催化剂的表面性质影响较小, 对催化剂的还原有促进作用; 可以大幅提高催化剂的烯烃选择性。

2. 对三种碳质材料进行实验发现, 活性碳是性质优良的制低碳烯烃催化剂载体。催化剂烯烃选择性随负载量的减少而先降低后提高, 适当的催化剂负载量对催化剂活性和经济性尤为关键。

3. 焙烧温度对催化剂选择性影响巨大, 当达到一定焙烧温度生成晶体型催化剂, 有利于烯烃产物的生成。

References (参考文献)

- [1] Xu, Long-ya; Wang, Qing-xia; Cai, Guang-yu. TPSR Characterization Of The Supported Fe-Mn Catalysts For CO Hydrogenation [J], Journal of Catalysts 1993, 14(6), P420-425 (Ch).
徐龙呀, 王清遐, 蔡光宇 担体对 Fe-Mn 催化剂 CO 加氢合成烯烃性能影响的 TPSR 表征[J], 催化学报, 1993, 14(6), P420-425.
- [2] Wenping Ma, Edwin L. Kugler and Dady B. Dadyburjor. Potassium Effects on Activated-Carbon-Supported Iron Catalysts for Fischer-Tropsch Synthesis[J] Energy & Fuels 2007, 21(4), P1832-1842.
- [3] Douglass G. Miller, and Martin Moskovits. A study of the effects of potassium addition to supported iron catalysts in the Fischer-Tropsch reaction[J] The Journal Of Physical Chemistry 1988, 92(21), P6081-6085.
- [4] Wenping Ma, Edwin L. Kugler, and Dady B. Dadyburjor. Potassium Effects on Activated-Carbon-Supported Iron Catalysts for Fischer-Tropsch Synthesis[J] Energy & Fuels 2007, 21, P 1832-1842.
- [5] Zhang chun, Yang xiao-mei, Liu dian-hua. Liquid Fuel Synthesis from Syngas over Fe/AC Catalyst [J] Journal of East China University of Science and Technology (Natural Science Edition) 2005, 31(4): P413-416 (Ch).
张春, 杨晓梅, 刘殿华 Fe/活性炭催化剂上合成气合成液体燃料[J] 华东理工大学学报 2005, 31(4): P413-416.
- [6] Wang Hong, Yang Yong, Wu Baoshan. Effect of Calcination Temperature on the Reduction Kinetics of Iron-Based Fischer-Tropsch Catalyst [J] Chinese Journal of Catalysis 2009, 31(11): P1101-1108 (Ch).
王洪; 杨勇; 吴宝山 焙烧温度对费托合成铁基催化剂还原动力学的影响[J] 催化学报 2009, 31(11): P1101-1108.
- [7] Douglass G. Miller and Martin Moskovits. A Study of the Effects of Potassium Addition to Supported Iron Catalysts in the Fischer-Tropsch Reaction [J] The Journal Of Physical Chemistry 1988, 92 (21), P6081-6085.
- [8] Dae Jung Kim, Brian C. Dunn, Frank Huggins . S B A - 15 -Supported Iron Catalysts for Fischer-Tropsch Production of Diesel Fuel[J] Energy & Fuels 2006, 20(6), P2608-2611
- [9] Shen Jianyi, Lin Liwu, Zhang Su. Studies on Highly Dispersed Iron/Activated Carbon Catalysts for Fischer -Tropsch Synthesis iv. Features Of The Catalysts [J] Journal of Fuel Chemistry and Technology 1991, 19(4): P289-297(Ch).
沈俭一; 林励吾; 章素; 梁东白 高分散费-托合成铁/活性催化剂的研究 IV. 催化剂特性[J] 燃料化学学报 1991, 19(4): P289-297.