

载体的孔道结构对 FT 合成产物的影响

陈倜佺, 张广瑞, 凡俊琳, 郭士岭

(郑州大学 化工学院, 河南 郑州 450001)

摘要: 为了研究催化剂的孔道结构对 FT 合成产物的影响, 分别制备了层状黏土结构的铁基催化剂、L 沸石负载铁催化剂以及硅胶负载铁催化剂。对这 3 种催化剂分别用比表面积测定和 XRD 进行表征。并分别在 FT 合成条件为 0.5 MPa, 270 °C, 合成气 $H_2:CO=2:1$, 合成气流量为 34.5 SCCM 的条件下, 在连续搅拌釜式反应器中反应 8 h, 收集液相产物, 分析产物中的成分, 得出产物的碳数分布, 且催化剂的 FT 合成产物的碳数分布与 0#柴油十分接近。

关键词: FT 合成; 层状黏土结构; 负载铁; 载体结构; 产物分布

中图分类号: TQ 426

文献标识码: A

0 引言

FT 合成即 CO 催化加氢碳链增长反应, 迄今为止已有 80 多年的历史^[1]。最早的工业化 FT 合成催化剂采用的是钴和镍, 钨的混合硝酸盐溶液沉积在硅藻土上制得^[2]。后来研究发现, 过渡元素 Fe、Co、Ni、Ru、Rh 都具有 FT 合成的催化活性^[3], 反应条件下这些元素可以以金属氧化物, 或者碳化物状态存在, 同时可以对反应物进行物理吸附和化学吸附, 且对 CO 的吸附比对 H_2 的吸附高出好几倍, 传统的 FT 合成产物分布遵循 Schulz-Flory 分布规律, 即是只有甲烷和高分子蜡具有较高的选择性, 其余馏分都有选择性限制^[4], 提高液体燃料的选择性是 FT 合成工作的一个重点。铁基催化剂由于价格优势和反应活性高的特点得到广泛应用, 目前铁基催化剂的制备方法有熔融法、沉淀法和浸渍法 3 种。国内外不少研究者为了研究载体对合成产物的影响把活性组分负载在不同载体上, 考察反应产物的分布规律。笔者基于这些研究, 初步探讨了孔道分布对于反应产物的影响。

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

1.1.1 新型蒙脱土催化剂的制备

原料: 水玻璃 (SiO_2 含量为 287.14 g/L, 硅源)、氯化铁 (铁源) 和碱金属助剂 (NaOH) (所用试剂均为分析纯)。

催化剂的制备过程: 要求得到催化剂中 $m(Si):m(Fe)=8:6$ (摩尔比), 合成时 pH 值为 6~9。计算得原料配比如下: 水玻璃为 30 mL; $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ 为 28 g。催化剂制备步骤如下: 取 30.00 mL 水玻璃和一定量的水, 搅拌均匀, 再加入适量 NaOH, 混合均匀, 称其为 A 液; 向 A 液中逐滴加入 280.00 mL 浓度为 100 g/L 的 $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ 溶液, 然后调节 pH 至溶液呈红棕色, 搅拌 1 h。将沉淀放入高压釜内, 密封后在搅拌速率为 500 r/min, 温度为 200 °C 下水热合成 2 h, 冷却至室温。取出, 过滤, 洗涤至溶液中没有 Cl^- (用 $AgNO_3$ 检测)。在 80 °C 下干燥 10 h, 然后充分研磨催化剂至 75 μm , 于马福炉中, 在 350 °C 条件下焙烧 5 h。得到红棕色的铁基层状黏土催化剂, 备用。

1.1.2 L 沸石负载铁催化剂的制备^[5-7]

原料: $Fe(NO_3)_3$ 溶液 (浸渍液)、L 沸石 (载体)。

催化剂的制备过程: 采用等体积浸渍法制备催化剂。按 Fe_2O_3 与 L 沸石质量比为 1:10, 用 $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 溶液与 L 沸石等体积浸渍。把 L 沸石 550 °C 焙烧后称取配比量放入烧杯中, 取对应量的 $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 配成溶液与 L 沸石混合, 静置 24 h 后真空常温干燥 20 h, 再于 110 °C

收稿日期: 2007-10-11; 修订日期: 2007-12-29

基金项目: 河南省科技厅重大科技攻关项目 (524270010)

作者简介: 陈倜佺 (1953-), 女, 河北保定人, 郑州大学教授, 主要研究方向为催化新材料分子筛设备, E-mail: liangcheng@zzu.edu.cn.

干燥 2 h, 然后充分研磨催化剂至 75 μm , 在 325 $^{\circ}\text{C}$ 下焙烧 2 h.

1.1.3 硅胶负载铁催化剂

原料: $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 溶液(浸渍液)、硅胶(载体).

催化剂的制备过程: 把硅胶于 650 $^{\circ}\text{C}$ 下焙烧 3 h 以上, 并研磨至粒径大概为 75 μm 左右. 配制 1.5 mol/L 的 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 溶液, 加入到一定量的硅胶中, 能没住硅胶为好, 这样的浸渍效果较好, 静置 24 h 后于 80 $^{\circ}\text{C}$ 下干燥, 然后充分研磨催化剂至 75 μm 左右, 于 650 $^{\circ}\text{C}$ 下焙烧 24 h.

1.2 催化剂的前处理

催化剂的还原用 300 $^{\circ}\text{C}$ 常压 H_2 还原, 还原时间为 4 h, H_2 流速为 40 mL/min. 还原后继续在 H_2 气氛下冷却至室温, 然后用含 $V(\text{O}_2) = 1\%$ 的 N_2 混合气老化 10 h. 这样制得的催化剂即可用于 FT 合成反应.

1.3 催化剂的物相表征

1.3.1 催化剂的比表面积测定

N_2 吸附-脱附(BET)测催化剂的比表面积, 所用仪器为 NOVA1000e 型比表面积孔径分析仪, 抽真空时间为 1.5 h, 氮气吸附温度为 77 K, 脱附温度为 393.15 K, 得出比表面积.

1.3.2 催化剂的 X-射线衍射

催化剂的 XRD 分析采用仪器为日本理学 Dmax-3B X-射线粉末衍射仪, 分析条件为管压 35 kV, 管流 30 mA, 用 Cu 靶辐射, Ni 滤光片, 狭缝: 1° 、0.15 mm、 1° , 扫描速度 0.5 $^{\circ}$ /min, 步宽 0.02 $^{\circ}$. 样品在样品槽中经压片测定衍射数据, 收集 2 $^{\circ}$ ~50 $^{\circ}$ 的衍射峰.

1.4 催化剂评价系统与产物分析

1.4.1 FT 合成

如图 1 所示, 催化剂的 FT 合成是在连续搅拌釜式反应器(FYXD 型, 大连通产高压容器制造有限公司, 容量 300 mL)中进行的, 反应条件是 0.5 MPa, 270 $^{\circ}\text{C}$, 气流量 34.5 SCCM, 转子流量计读数 20 mL/min, 反应时间为 6 h. 合成气通过净化系统后通过质量流量计(D07 系列, 国营北京建中机器厂), 计量后进入高压反应釜, 反应后的高温气体通过连接管进入外加冰浴的液相收集装置, 剩余气体通过减压阀和转子流量计后收集起来, 做为分析和检测用.

1.4.2 产物分析

FT 合成后的液相产物用 GC-900 型色谱仪分析, 色谱柱用 0.53 μm \times 50 m 毛细管柱, 固定

程序为在 100 $^{\circ}\text{C}$ 保留 10 min, 然后以 2 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率升至 270 $^{\circ}\text{C}$, 并保持 30 min.

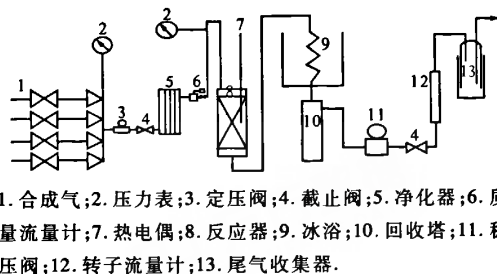


图 1 FT 合成流程图

Fig. 1 FTSengineering flow sheet

2 分析与讨论

2.1 3 种催化剂的孔道结构的不同

2.1.1 催化剂的比表面积分析

用 BJH 法对层状黏土结构催化剂的孔径分布进行了测定, 分析可知层状黏土结构催化剂的孔直径分布多集中在 5~7 nm 的中孔范围内. 进而检测到的这 3 种催化剂的比表面积如表 1 所示: 这 3 种铁催化剂比表面积都比较大, 能够提供很好的活性中心.

表 1 催化剂的比表面积

Tab. 1 Surface area of catalysts

项目	层状黏土 铁催化剂	L 沸石负载 铁催化剂	硅胶负载 铁催化剂
比表面积 /($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	219.72	330.41	356.95

2.1.2 催化剂的 XRD 分析

如图 2 所示, 层状黏土结构催化剂的 XRD 图与标准层状黏土的 XRD 图有较好的吻合性, 表明催化剂具有层状黏土结构; HL 沸石负载铁催化剂的结晶度有所下降, 但是仍是 L 沸石结构; 硅胶负载铁催化剂的结构显然是属于不规则结构.

2.2 3 种催化剂的 FT 合成产物分析

收集到的液相产物用气相色谱仪定量, 得出气相色谱图, 根据停留时间和浓度作图, 可以得出如下碳数分布, 如表 2 所示.

可以看出, 层状黏土结构催化剂反应得到的产物相对于 ASF 产物分布规律有了正偏移, 相对于 0#柴油来说, 该产物在 C_4 以下的低碳烃较少, 高碳烃较多, 可以直接用作柴油燃料. 对于标准汽油而言, L 沸石负载铁催化剂的液相产物却多是在 C_{12} ~ C_{18} 的烃类, 且其甲烷的含量较高, 汽油组

分较多. 硅胶负载铁催化剂的碳数分布更接近于 0#柴油的碳数分布, 相对于层状黏土结构催化剂液相产物来说其在 $C_5 \sim C_{18}$ 的烃较多, $C_{19} \sim C_{36}$ 的烃类较少.

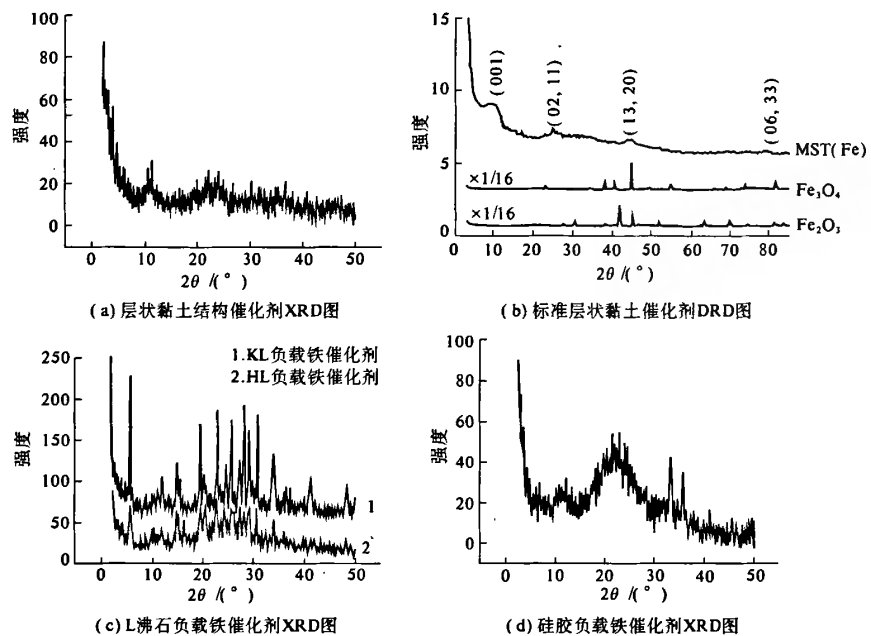


图 2 催化剂的 XRD 图
Fig2 XRD of catalyst

表 2 液相产物分布表
Tab.2 Distribution map of yield product

样品名	CH ₄	C ₂ ~ C ₄	C ₅ ~ C ₁₁	C ₁₂ ~ C ₁₈	C ₁₉ ~ C ₃₆
标准汽油	12.472 0	21.375 2	55.721 8	10.431 0	0.000 0
0#柴油	0.358 2	2.792 9	13.405 7	30.613 3	53.188 1
层状黏土催化剂 液相产物	0.030 0	0.368 0	7.599 0	31.660 1	60.342 9
L 沸石负载铁催 化剂液相产物	7.157 2	25.845 3	24.229 8	34.920 2	7.8475
硅胶负载铁催化 剂液相产物	0.001 57	1.832 6	20.155 5	22.850 4	55.161 6

究其原因,可能是由于载体结构的不同造成的.对于催化剂来说载体的作用很多,这里可以总结为几点:①增加有效的表面积,提供一定的孔结构.而表面积和孔结构是影响催化活性和选择性的重要因素.②增加催化剂的热稳定性,防止烧结.③提供活性中心,载体的酸中心或碱中心可以与活性组分协同作用增加催化剂的活性.④增加催化剂的机械强度和节省活性组分的用量,降低催化剂的生产成本.层状黏土具有二维层状结构,由硅氧四面体和铝氧八面体组成^[8],所制备的层状黏土结构催化剂具有层状黏土结构和在八面体层都有铁的特

点,能提供较多的活性位和较大的分子链生长空间.L沸石具有一维孔道结构,是交替的六方柱笼与钙霞石笼在C轴方向堆积而成再按六重轴旋转产生十二元环孔道,孔径为0.71 nm 动力学直径为0.81 nm,为大孔分子筛^[9].硅胶是公认的具有不规则孔道的载体,孔径分布范围较宽.这几种不同的载体用相同的处理条件处理后,得到的液相产物的不同可以解释为催化剂的载体结构的不同造成的,不同的载体提供了不同的孔道结构和接触面积,以至于反应时分子链的生长环境不同,生成的分子链长度不一.

3 结论

(1) 为考察催化剂的不同对合成产物的影响,在相同反应条件下的 FT 合成中收集到的液相产物,分析表明不同的载体的孔道结构对产物的分布有很大的影响,大致规律是分子链生长空间越大所得的液相产物的碳数分布越高。

(2) 特别是层状黏土催化剂的成功制备,因为铁的价格低廉,产地广泛,为此催化剂的工业生产提供了优良的条件,而且催化剂的 FT 合成产物的碳数分布与 0# 柴油十分接近,不但使 ASF 产物分布规律发生了正偏移,而且还可以直接作为液体燃料使用,为 FT 合成的发展提供了很好的空间。

参考文献:

- [1] SCHULE H. Short history and present trends of Fischer-Tropsch synthesis[J]. Applied Catalysis A: General, 1999, 186: 3 - 12.
- [2] 张碧江. 煤基合成液体燃料[M]. 太原: 山西科学技术出版社, 1994.
- [3] 陈 伟. Fe-Mn 超细粒子催化剂费托合成反应动力学研究[D]. 太原: 中国科学院山西煤炭化学研究所, 2000.
- [4] JACOBS P A, WOUWE D V. Mossbauer spectroscopy of supported Fe-Co alloy catalysts for FT synthesis[J]. Catal, 1982, 17: 146 - 151.
- [5] JENTOFT R E, TSAPATSIS M, DAVIS M E. Platinum clusters supported in Zeolite LTL: influence of catalyst morphology on performance in n-Hexane reforming[J]. Journal of Catalysis, 1998, 179: 565 - 580.
- [6] MARCHETTI S G, CAGNOLI M V, ALVAREZ A M, et al. Study of the Fe/zeolite-L system Part I: Characterization of iron species and their structural properties[J]. Applied Surface Science, 2000, 165: 91 - 99.
- [7] ALVAREZ A M, MARCHETTI M V. Study of the Fe/zeolite-L system Part II: CO and H₂ chemisorption behavior[J]. Applied Surface Science, 2000, 165: 100 - 108.
- [8] JURAJ B, BERND M R. The effect of clay structure on peptide bond formation catalysis[J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 1999, 144: 129 - 136.
- [9] 柯 明, 朱坤磊, 宋昭峰, 等. L 沸石的合成及其在催化方面应用的研究进展[J]. 化工科技, 2005, 13 (6): 46 - 51.

The Influence of the Carrier Structure of Catalyst for FT Synthesis Product

CHEN Yi-liang, ZHANG Guang-rui, FAN Jun-lin, GUO Shi-ling

(School Chemical Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: In order to investigate the influence of the carrier structure of the catalyst on FT synthesis product, three kinds of iron clay catalyst were produced. They are iron clay catalyst, iron loaded L zeolite catalyst and iron loaded silica gel catalyst. The three catalysts were characterized by XRD and BET. The condition of FT synthesis are 0.5 MPa, 270 °C, H₂: CO = 2: 1, air current 34.5 SCCM, FT synthesis was done for 8h in a continuous stirred bed reactor to simulate the slurry bed reactor, then the liquid product is collected. The carbon distribution of the liquid product ferric radical catalyst with different carrier was compared. It shows that the carrier structure plays an important part in the capability of the catalyst.

Key words: FT synthesis; clay layered structure; loaded iron; carrier structure; distribution of yield product