

改性 Fe/MnO 催化剂在费-托合成中的反应活性变化*

关乃佳 曾海生

(南开大学化学系 天津 300071)

李 梅

(天津轻工业学院基科系 天津 300222)

关键词 Fe/MnO, 转化率, $C_2 \sim C_4$ 选择性, 稳定性

铁催化剂是传统的费-托合成催化剂。众多研究表明, Fe/MnO 相结合可以打破产物的 S-F 碳数分布规律, 在合成气转化中显示出较高活性并提高产物中低碳烯烃选择性。Cu 在该反应中可增加产物中的含氧化合物成分。我们在过去的工作中^[1,2]曾将 Cu 担载在 Fe/MnO 上发现: Cu 对 Fe/MnO 基费-托合成催化剂有较好的助催化作用, 可以进一步提高 CO 的转化率和 $C_2 \sim C_4$ 的选择性。在研究过程中还发现, 1% Cu 改性的 Fe/MnO 催化剂活性随反应时间有所变化, 即随着反应时间增加而逐渐增大, 对烯烃的选择性也逐渐提高。为了摸索催化剂在长时间工作状态下反应性能的变化, 本文研究了近 200h 内催化剂活性及选择性的变化。鉴于催化剂对某种产物的选择性与反应物转化率有关, 本工作通过改变空速, 将不同温度下的转化率维持在 80% 左右, 探讨了几种产物的选择性, 得出了一系列有意义的结果。

1 实 验

1.1 催化剂制备 Fe/MnO 催化剂通过共沉淀法制得。将 1-4 (摩尔比) 的 Fe、Mn 的硝酸盐混合溶液在 343K 下用 NH_4OH 调 pH 至 9.2, 得棕黑色沉淀物, 将其洗涤后在 120 下干燥 16h, 随后在 500 下氩气氛中焙烧 24h。1% Cu 改性样品的制备是将焙烧后的黑色 Fe/MnO 粉用 $Cu(NO_3)_2$ 溶液浸渍, 然后在 120 下干燥和氩气氛中 500 下焙烧, 干燥和焙烧时间同上。确切的 Cu 含量由原子吸收光谱(AAS)测得。

1.2 费-托合成反应 反应在连续流动微反-色谱装置上进行, 压力为 1.1MPa, 反应气组成为 $CO/H_2 = 1/2$, 另含 10% Ar 气作为内标。反应前先在 Ar 气流下将反应器加热至 400, 再导入 H_2 (65ml/min) 将催化剂还原 24h, 然后降至反应温度通入合成气进行 F-T 反应。

1.3 产物分析 产物中的气相部分采用 Carle-AGC- 气相色谱仪(含四根分离柱)在线分析, 液相冷凝后将油水层分离后进行分析。

2 结果与讨论

采用 1% Cu-Fe/MnO 催化剂在 $GHSV = 215h^{-1}$, $T = 543K$ 下进行费-托反应, 反应 48h 前的 CO 转化率随时间变化如图 1。图中可见, 在反应 20h 后催化剂活性趋于稳定, CO 转化率保持在 80% 左右, 随反应时间延长略有上升, 从 48h 至 64h CO 转化率基本稳定(见图 2), 但表现出轻微的上升趋势。

为了考察一定温度范围里该催化剂 F-T 合成产物选择性随时间变化情况, 将体系温度

* 收稿日期: 1998-01-26

提高到 573K, 此时空速相应提高至 1100h^{-1} 方可保持转化率在 80% 左右; 而当温度上升至 603K 时, 空速需调至 1500h^{-1} 。值得注意的是, 反应 125h 以后将体系温度降回至 543K, 空速也调回 215h^{-1} , 此时的 CO 转化率不再与初始状态相同, 而是几近 100% (图 2), 只有将空速提高到 900h^{-1} , 转化率才与初始状态持平。可见经过近 200h 的反应, 催化剂活性非但没有降低, 而是有所提高。

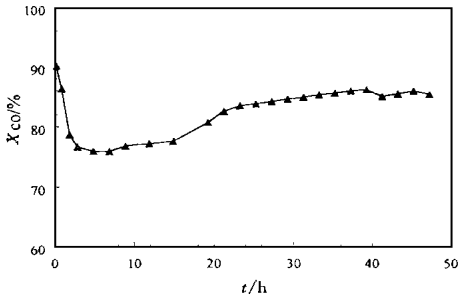


图 1 CO 在 1% Cu - Fe/MnO 上的转化率与反应时间的关系

Fig. 1 Synthesis activity over 1% Cu - Fe/MnO as a function of reaction time at 543K, 1.1MPa, GHSV 215h^{-1}

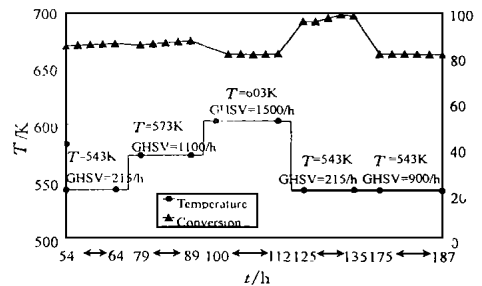


图 2 不同温度和空速下 CO 的转化率

Fig. 2 Conversion of CO at different temperature and GHSV

研究中还比较了在相同转化率下不同反应阶段产物 $\text{C}_2^- \sim \text{C}_4^-$ 的选择性(见图 3)变化趋势, 发现反应温度从 543K 升至 573K 时, 低碳烯烃的选择性增大 2% 左右, 然而当温度进一步升至 603K, 烯烃的选择性反而降低, 据以前的工作^[2], 在 3% K、1% Co 改性的 Fe/MnO 催化剂上 $\text{C}_2^- \sim \text{C}_4^-$ 选择性在相同转化率下随温度升高略有所增加, 随空速增大略有减小。其原因可据目前提出的几种 CO 加氢机理解释: CO 加 H_2 最初形成的断片多为 CH_2^- , 由 CH_2^- 再进一步加氢生成饱和烃或经历碳链增长反应生成汽油组分。温度升高有利于 CO 的活化, 空速增大亦有助于抑制后续加氢反应, 促使产物中的烯/烷比值增大。但温度升高虽有利于 CO 的活化, 同时也有利于 CH_2^- 的加氢反应, 使总 $\text{C}_2^- \sim \text{C}_4^-$ 选择性减小。本实验从 573K 至 603K 段即证明了这一点, 即升温利于加氢反应, 而加大空速又对其加以抑制, 在相同转化率、不同温度、不同空速的情况下, 体现在产物 $\text{C}_2^- \sim \text{C}_4^-$ 的选择性方面是一个总括的净结果。并且, 对不同催化剂, 所体现的总括结果不尽相同。本实验中的第三段(见图 2 中 603K 下 100h 至 112h) 即显示了升温造成的选择性下降。当反应进行至 175h 时, 体系温度虽回至 543K, 将 GHSV 调至 900h^{-1} , 此时 $S(\text{C}_2-\text{C}_4)^-$ 为最优。相反, 从图 4 所见, $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ 烷烃选择性随温度从 543K 至 603K 而升高, 尽管空速从 215h^{-1} 升至 1500h^{-1} , 对烷烃选择性应产生负的影响, $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ 的选择性总结果还是大幅度提高, 看来温度与空速两个因素相比, 温度占绝对主导地位。当将体系温度降回 543K, 对低碳烯烃的选择性仍较初始水平要高。甲烷、乙烷在各段的选择性分别见图 5 和图 6, 其变化规律与 $S_{\text{C}_1-\text{C}_4}^-$ 相同, 可见它们占 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ 烃的大部分。

对主要副产物 CO_2 的选择性规律与低碳烷烃基本相同, 但最后一段(175h 至 187h) 选择性略低于初始状态(见图 7), 说明经过 175h 反应后, 1% Cu - Fe/MnO 对副产物的抑制指标没有削弱, 而是有所加强。综上所述, 1% Cu - Fe/MnO 催化剂在经过一定时间反应后, 催化剂的

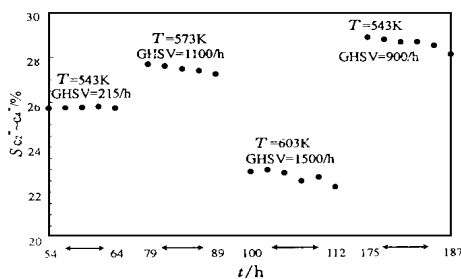
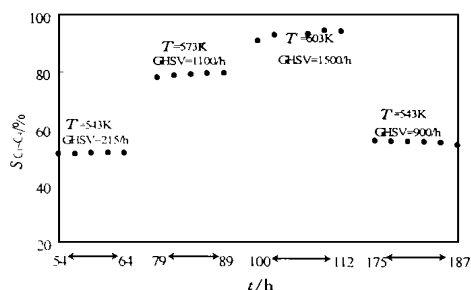
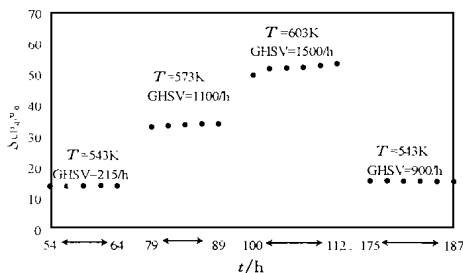
图 3 反应温度和空速对 $C_2 \sim C_4$ 烷烃选择性的影响Fig. 3 Selectivity to $C_2 \sim C_4$ at different temperature and GHSV图 4 反应温度和空速对 $C_1 \sim C_4$ 烷烃选择性的影响Fig. 4 Selectivity to $C_1 \sim C_4$ at different temperature and GHSV

图 5 反应温度和空速对甲烷选择性的影响

Fig. 5 Selectivity to methane at different temperature and GHSV

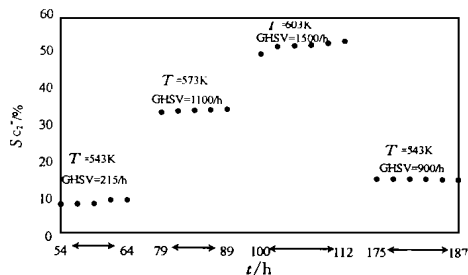
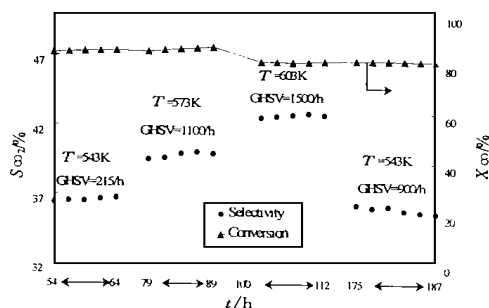


图 6 反应温度和空速对乙烯选择性的影响

Fig. 6 Selectivity to ethylene at different temperature and GHSV

活性、对低碳烷烃的选择性以及副产物 CO_2 的抑制和单位时间内对合成气的处理量指标均比初始状态要好。

Maiti^[3] 等研究了含 19.4%Fe 的 Fe/MnO 的活性随反应时间的变化, 发现在 573K 和 673K 下还原的催化剂, CO 转化率随时间呈上升趋势, 其中在 673K 下还原的催化剂上, 烷烃的选择性略高于 573K 下还原的催化剂, 而且在两个催化剂上烯/烷比值随反应时间增加也有所提高, 这与我们的结果一致。他们认为, Fe/MnO 催化剂在反应气氛下, 其结构会随反应时间改变。还原后的 Fe^0 在反应过程中与 Mn 产生混合的 Fe-Mn 尖晶石结构或 $MnFe_2O_4$,

图 7 反应温度和空速对 CO 的转化率和 CO_2 选择性的影响Fig. 7 Conversion of CO and selectivity to CO_2 at different temperature and GHSV

并且有部分产生碳化铁,其中 Fe_2C_5 占主要地位。Reymond^[4]认为 Fe_3O_4 可能比零价铁更有活性,而 MnFe_2O_4 也被认为是一种不同组成,并且有复杂晶格结构的“活性固溶体”,比纯铁催化剂更为稳定,可阻止铁的迅速碳化。Maiti^[3]认为不仅 Fe^0 而且尖晶石固溶体均有促进烯烃生成的功能。

参 考 文 献

- 1 关乃佳. 催化学报, 1996, 17(5):382
- 2 关乃佳. 催化学报, 1996, 17(5):387
- 3 Maiti G C, Malessa R, Loechner U et al. *Appl Catal*, 1985, 16: 215
- 4 Remond J P, Meriaudeau P, Teichner S J. *J Catal*, 1982, 75: 39

ACTIVITY CHANGE OF F - T SYNTHESIS OVER MODIFIED Fe/ MnO CATALYSTS

Guan Naijia Zeng Haisheng

(*Department of Chemistry Nankai University Tianjin*)

Li Mei

(*College of Light Industry of Tianjin Tianjin*)

ABSTRACT The conversion of CO and selectivity to $\text{C}_2^- \sim \text{C}_4^-$ over 1% Cu modified Fe/ MnO catalyst at different temperatures were intensively studied. The catalytic behavior of the catalyst varied with the reaction time slowly. The selectivities to $\text{C}_2^- \sim \text{C}_4^-$, $\text{C}_1 - \text{C}_4$ and CO_2 were obtained under the same conversion level. After more than 100hrs' run, the conversion of CO and selectivity to $\text{C}_2^- \sim \text{C}_4^-$ as well as the inhibiting capability from the production of CO_2 were all superior to the initial status.

KEY WORDS Fe/ MnO, conversion, selectivity to $\text{C}_2^- \sim \text{C}_4^-$, stability

第一作者: 关乃佳, 女, 41岁, 教授, 催化专业。