

文章编号: 0253-2409(2005)02-0218-06

焙烧温度对含 Mg 助剂的铁基催化剂 F-T 合成反应性能的影响

孙玉川^{1,2}, 杨 骏², 唐 渝², 郝庆兰¹, 田 磊¹, 张志新¹, 相宏伟¹, 李永旺¹

(1. 中国科学院山西煤炭化学研究所 煤转化国家重点实验室, 山西 太原 030001; 2. 暨南大学 化学系, 广东 广州 510632)

摘要:采用连续共沉淀和喷雾干燥技术相结合的方法制备了 Mg 助剂的 Fe/Cu/K/SiO₂ 催化剂, 采用 N₂ 物理吸附、XRD、MES 和 H₂-TPR 等表征手段, 考察了焙烧温度对催化剂比表面积、体相结构和还原性能的影响。结果表明, 随着焙烧温度的升高, 催化剂的比表面积降低, 平均孔径增大, 体相中 α -Fe₂O₃ 晶粒逐渐增大, 催化剂变的越来越难还原, 其结构更加稳定。在 H₂/CO (摩尔比) = 2.2, 250 °C、2.0 MPa 和 2 000 h⁻¹ 于固定床反应器考察了焙烧温度对该催化剂 F-T 合成反应性能的影响, 结果表明, 随着焙烧温度的升高, 催化剂的 F-T 合成反应活性降低, 在运行过程中反应活性逐渐增加直至达到平稳, 但达到平稳所需的诱导期越来越长, 提高焙烧温度使烃产物分布向重质烃方向转移, 有利于降低 CH₄ 的选择性, 促进重质烃的生成。

关键词: F-T 合成, 铁基催化剂, Mg 助剂, 焙烧温度, 喷雾干燥技术

中图分类号: TQ529.2 文献标识码: A

F-T 合成可将煤、天然气和生物质等含炭资源间接转化为液体燃料, 是解决燃料短缺的重要途径之一^[1]。F-T 合成催化剂中, 只有铁基和钴基催化剂在工业上得到成功的应用。由于铁基催化剂具有良好的 F-T 合成活性和水煤气变换 (WGS) 活性, 而且廉价易得, 更适用于煤基合成气的 F-T 合成。有关助剂对铁基催化剂 F-T 合成反应性能影响的研究很多, 且大部分涉及 K 和 Cu 助剂的研究^[2~7], 而有关 Mg 助剂的研究相对较少。本文采用连续共沉淀和喷雾干燥技术相结合的方法制备了微球状含 Mg 助剂的 Fe/Cu/K/SiO₂ 催化剂, 研究了焙烧温度对催化剂结构和还原性能的影响, 同时在固定床反应器上详细考察了焙烧温度对 F-T 合成反应性能的影响, 为工业催化剂的开发提供科学基础。

1 实验部分

1.1 催化剂制备 将 Fe(NO₃)₃、Cu(NO₃)₂ 和 Mg(NO₃)₂ 的混合溶液与 Na₂CO₃ 溶液并流进行连续共沉淀, 沉淀用去离子水洗涤至无 NO₃⁻ (棕色环实验检验), 过滤。所得滤饼加入一定量的钾水玻璃后打浆, 250 °C 喷雾干燥, 得到微球状含 Mg 助剂的铁基催化剂粉体, 该粉体分别在 350 °C、400 °C、450 °C、500 °C 和 550 °C 于马弗炉中焙烧 5 h, 获得不同温度焙烧后的催化剂, 分别标记为 M350、M400、M450、M500 和 M550, 该催化剂配方质量组成为

Fe/0.05Cu/0.06K/0.04Mg/0.20SiO₂。催化剂制备详见文献 [8]。

1.2 反应器系统和产物收集 催化剂评价采用固定床反应器, 详细实验流程见文献 [9]。将不同温度焙烧的微球状催化剂压片, 破碎, 筛分后, 取 20 目~40 目催化剂 5 mL 装填至反应器中。然后用合成气置换反应器系统。合成气经过脱硫、脱氧、脱羰和脱水等系统净化后, 经质量流量计计量进入反应器。催化剂先用 H₂/CO (摩尔比) = 2.2 的合成气在 250 °C、0.25 MPa、1 000 h⁻¹ 还原 15 h, 还原过程中定时检测尾气中的 CO₂ 体积分数来判断催化剂的还原程度。还原完毕, 将反应器系统降至 150 °C, 再缓慢调至 2.0 MPa, 2 000 h⁻¹, 然后程序升温至 250 °C, 开始 F-T 合成反应。不同温度焙烧的催化剂均在此反应条件下稳定运行约 230 h。反应达稳定状态, 取 24 h 为物料平衡周期, 期间尾气保证 3 次以上的分析, 整个实验过程总物料及碳、氧和氢平衡保持在 98% 左右。F-T 合成反应有气相、液相和固相三种反应产物。气相产物经湿式流量计计量排空, 固相产物在热阱 (135 °C) 中收集, 液相产物在冷阱 (0 °C) 中收集。

1.3 产物分析方法 油相、蜡相、水相和尾气均用气相色谱离线分析。尾气中的 CO₂ 采用外标法, 硅胶柱分析, TCD 检测。H₂、N₂、CH₄ 和 CO 采用 13X

收稿日期: 2004-10-09; 修回日期: 2005-01-26

基金项目: 国家自然科学基金 (20590360); 国家高技术研究发展计划 (863 项目 2001AA523010)。

联系作者: 相宏伟, Tel: (0351) 4124899, E-mail: hwxiang@sxice.ac.cn.

作者简介: 孙玉川 (1979-) 男, 河南唐河人, 硕士研究生, 无机化学专业。

分子筛柱进行分离,TCD检测。 $C_1 \sim C_8$ 烃采用改性 Al_2O_3 玻璃柱分析,FID检测。气相产物的分析数据采用甲烷关联的校正归一法进行处理。液相产物采用DB-1 石英毛细管柱(60 m×0.25 mm)分析,FID检测。蜡相产物采用UV⁺-(HT)不锈钢毛细管柱(30 m×0.53 mm)分析,FID检测。详细分析方法见文献[10]。

2 结果和讨论

2.1 催化剂的织构特征 表1列出了不同温度焙烧后催化剂的织构特征。图1给出了不同温度焙烧后催化剂的孔分布曲线。由表1可知,随焙烧温度的升高,催化剂的比表面积呈下降趋势,由350℃焙烧的216.1 m²/g下降到550℃焙烧的97.4 m²/g。由表1和图1可见,在350℃和400℃焙烧的催化剂,其孔分布曲线在3.5 nm附近有一肩峰,随着焙烧温度的升高,这一肩峰逐渐减小并消失。催化剂的微孔塌陷,导致催化剂的比表面积下降,孔体积逐渐减小,孔径逐渐向大孔方向偏移。

表1 不同温度焙烧后催化剂的织构特征

Table 1 Textural properties of the catalysts calcined at different temperatures

Catalyst	BET $A/(m^2 \cdot g^{-1})$	Pore volume $v/(cm^3 \cdot g^{-1})$	Average pore diameter d/nm
M350	216.1	0.26	4.6
M400	200.4	0.25	4.9
M450	170.7	0.24	5.3
M500	148.8	0.22	5.7
M550	97.4	0.18	7.0

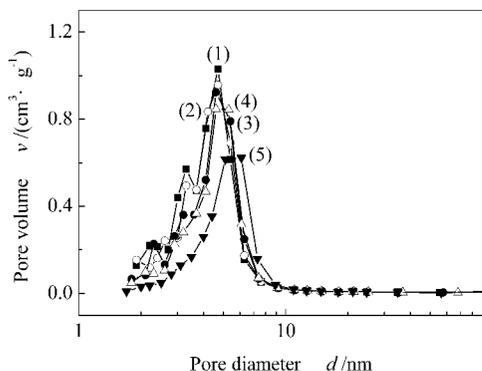


图1 不同温度焙烧后催化剂的孔分布曲线

Figure 1 Pore size distribution of the catalysts calcined at different temperatures

(1) M350 ; (2) M400 ; (3) M450 ; (4) M500 ; (5) M550

2.2 催化剂的体相结构 不同温度焙烧后催化剂的XRD、MES谱图见图2和图3。由MES谱图确定的物相及其含量与MES参数见表2。由图2可知,随着焙烧温度的升高,催化剂的XRD衍射峰强度逐渐增加;焙烧温度较低时,催化剂的XRD谱图呈现两个大而宽的衍射区,没有明显的 $\alpha-Fe_2O_3$ 特征峰;焙烧温度较高时,催化剂的XRD谱图在 2θ 值为24.3°、33.3°、35.8°、40.9°、49.6°、54.2°、57.6°、64.1°时有比较强的衍射峰,峰形较尖锐。以上结果表明随着焙烧温度的升高,催化剂中的 $\alpha-Fe_2O_3$ 晶粒逐渐增大,晶形渐趋完美。

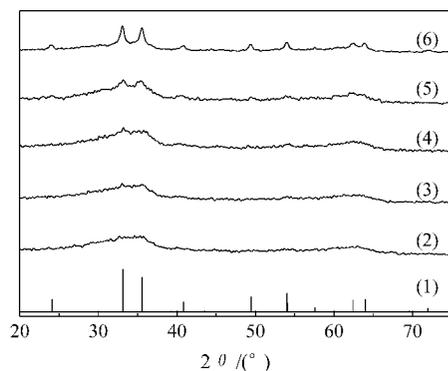


图2 不同温度焙烧后催化剂的XRD谱图

Figure 2 XRD patterns of the catalysts calcined at different temperatures

(1) $\alpha-Fe_2O_3$; (2) M350 ; (3) M400 ; (4) M450 ; (5) M500 ; (6) M550

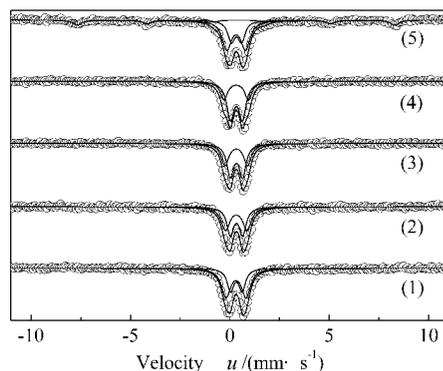


图3 不同温度焙烧后催化剂的MES谱图

Figure 3 Mössbauer spectra of the catalysts calcined at different temperatures

(1) M350 ; (2) M400 ; (3) M450 ; (4) M500 ; (5) M550

由图3可知,焙烧温度低于500℃,催化剂的MES谱图均有超顺磁态的二线谱组成。焙烧温度高于500℃的催化剂,其MES谱图上有超顺磁态的

表 2 不同温度焙烧后催化剂的 MES 参数

Table 2 Mössbauer spectra parameters of the catalysts calcined at different temperatures

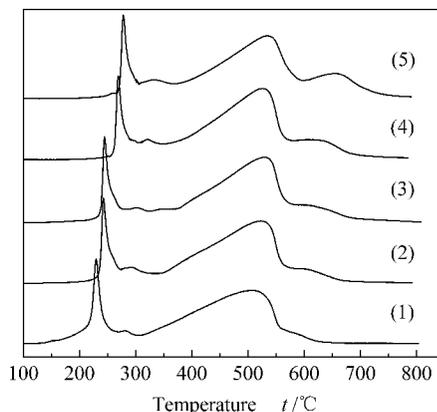
Catalyst	Phases	Mössbauer parameters			
		IS	QS	Hhf	Area
		$u / (\text{mm} \cdot \text{s}^{-1})$	$u / (\text{mm} \cdot \text{s}^{-1})$	(kOe)	$w / \%$
M350	$\text{Fe}^{3+}(\text{I})$	0.33	0.59	-	36.6
	$\text{Fe}^{3+}(\text{II})$	0.31	1.01	-	63.4
M400	$\text{Fe}^{3+}(\text{I})$	0.34	0.62	-	48.7
	$\text{Fe}^{3+}(\text{II})$	0.32	1.09	-	51.3
M450	$\text{Fe}^{3+}(\text{I})$	0.33	0.61	-	57.2
	$\text{Fe}^{3+}(\text{II})$	0.32	1.14	-	42.8
M500	$\text{Fe}^{3+}(\text{I})$	0.33	0.60	-	66.4
	$\text{Fe}^{3+}(\text{II})$	0.32	1.23	-	33.6
M550	$\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$	0.38	-0.14	496	17.6
	$\text{Fe}^{3+}(\text{I})$	0.33	0.51	-	29.1
	$\text{Fe}^{3+}(\text{II})$	0.32	0.94	-	53.3

I—spm in bulk ; II—spm in surface

二线谱和一条磁分裂的六线谱组成。表 2 的拟合参数显示,焙烧温度低于 500 °C 的催化剂全部以超顺磁态的 Fe^{3+} 形式存在,而焙烧温度高于 500 °C 的催化剂中, $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$ 一部分以大于 13.5 nm 的大晶粒存在,另一部分以小于 13.5 nm 的超顺磁态 Fe^{3+} 形式存在^[11]。超顺磁态的二线谱又可以拟合成两套二线谱,其中具有较高的四极裂矩的二线谱代表处于晶粒表面的 Fe^{3+} ,而具有较低四极裂矩的二线谱代表处于晶粒体相内的 Fe^{3+} ^[12]。由表 2 可知,焙烧温度低于 500 °C 的催化剂,随着焙烧温度的提高,位于体相的 Fe^{3+} 质量分数越来越高,而位于表面的 Fe^{3+} 质量分数越来越低,此结果表明,随着焙烧温度的提高,催化剂中 $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$ 晶粒逐渐增大^[13,14]。以上由 XRD 和 MES 所得结果与催化剂的 BET 表面积有很好的一致关系。

2.3 催化剂的 $\text{H}_2 - \text{TPR}$ 图 4 给出了不同温度焙烧的催化剂的 $\text{H}_2 - \text{TPR}$ 谱图。由图 4 可知,不同温度焙烧的催化剂 $\text{H}_2 - \text{TPR}$ 谱图主要有四个峰组成,第一个峰可归于 CuO 和 $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$ 固溶体还原为 Cu 和 Fe_3O_4 ;第二个峰是 $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$ 还原为 Fe_3O_4 ,由于 Cu 助剂的作用使得与 CuO 相互作用比较强的 $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$ 的还原峰向低温方向偏移^[15];第三个峰对应于 Fe_3O_4 还原为 $\alpha - \text{Fe}$;第四个可能是铁镁氧化物固溶体的还原峰^[2]。随着焙烧温度的升高,第一、第二还原峰逐渐向高温方向偏移,这是因为随着焙烧温度的升高,催化剂的 $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$ 晶粒逐渐增

大,使得催化剂主物相 $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$ 越来越难以还原,这一结果与催化剂的 BET、XRD 和 MES 结果一致。同时随焙烧温度的升高, Cu 向催化剂表面偏析, Cu 助剂还原作用减弱, $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$ 相从 CuO 与 $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$ 固溶体中析出的量也会增加,因此随着焙烧温度的升高,第一个峰的峰温越来越高,而第二个峰的峰面积越来越大。由图 4 可知,对应于 Fe_3O_4 还原为 $\alpha - \text{Fe}$ 的还原峰受焙烧温度的影响并不大。随着焙烧温度的升高,第四个还原峰逐渐向高温方向偏移,并且其峰面积逐渐增大。这是由于焙烧温度升高可能促使 Fe 和 Mg 生成比较难以还原的铁镁氧化物固溶体,并且随着焙烧温度升高,生成固溶体的量越来越多,其结构越来越稳定。

图 4 不同温度焙烧催化剂的 $\text{H}_2 - \text{TPR}$ 谱图Figure 4 $\text{H}_2 - \text{TPR}$ patterns of the catalysts calcined at different temperatures

(1) M350 ; (2) M400 ; (3) M450 ; (4) M500 ; (5) M550

2.4 催化剂的活性 图 5 给出了不同温度焙烧的催化剂在 H_2/CO (摩尔比) = 2.2, 250 °C, 2.0 MPa 和 2 000 h^{-1} , 230 h 的运转过程中的 F-T 合成活性及其变化趋势。由图 5 可知,相同反应条件,焙烧温度对催化剂的反应活性有很大影响。催化剂的初活性均较低,CO 转化率分别为 74.09%、64.30%、57.06%、50.16% 和 46.19%。催化剂的活性随着焙烧温度的升高而逐渐下降,400 °C 和 450 °C 焙烧的催化剂在反应运行稳定后,催化剂的活性相差不大。每个催化剂均经历一定的诱导期,在运行过程中反应活性逐渐增加直至达到平稳,但随着焙烧温度的升高达到活性平稳所需的诱导期越来越长。五个催化剂的诱导期分别为 48 h、96 h、120 h、155 h 和 190 h。由于随着焙烧温度升高,催化剂的比表面积逐渐降低, $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$ 晶粒增大,使得催化剂越来越

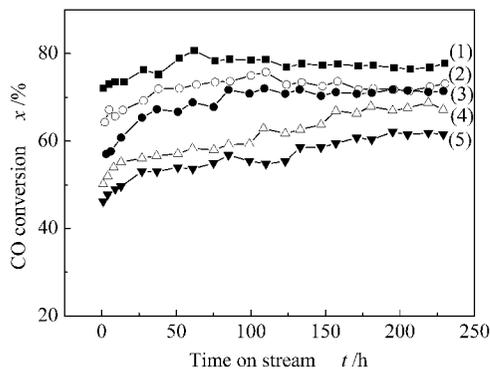


图 5 不同温度焙烧后催化剂的 F-T 反应活性和稳定性

Figure 5 CO conversion and stability of the catalysts after calcination at different temperatures

reaction conditions : $H_2/CO = 2.2$ (mol ratio) ,
 GHSV = $2\ 000\ h^{-1}$, $p = 2.0\ MPa$, $t = 250\ ^\circ C$

(1) M350 ; (2) M400 ; (3) M450 ; (4) M500 ; (5) M550

难以还原 ,造成其还原后能够提供的活性位逐渐减少 ,反应活性降低 ,随反应时间的延长 ,催化剂进一步发生还原 ,催化剂的反应活性逐渐升高直至平稳。

2.5 产物选择性

2.5.1 烃产物分布 不同温度焙烧的催化剂在不同反应时间内产物选择性见表 3。由表 3 可知 ,提高焙烧温度 ,可明显降低甲烷的选择性。350 $^\circ C$ 焙烧的催化剂 ,甲烷选择性为 9% 左右 ,而 550 $^\circ C$ 焙烧的催化剂 ,甲烷的选择性维持在 4.5% 左右。重质烃 C_{19+} 选择性随着焙烧温度的升高而增大。350 $^\circ C$ 焙烧的催化剂 C_{19+} 的选择性为 28% 左右 ,550 $^\circ C$ 焙烧的催化剂 C_{19+} 的选择性维持在 33% 左右。焙烧温度低于 500 $^\circ C$ 的催化剂 ,总有效烃 ($C_2^- - C_4^- + C_{5+}$) 的选择性随着焙烧温度的升高而增加 ,由 79% 增加到 87% 左右。焙烧温度高于 500 $^\circ C$ 的催化剂 ,

表 3 不同温度焙烧后催化剂的活性和烃产物选择性

Table 3 Hydrocarbon selectivity and activity of the catalysts calcined at different temperatures

Catalyst	M350		M400		M450		M500		M550	
	86	230	86	230	86	230	86	230	86	230
Time on stream t/h	86	230	86	230	86	230	86	230	86	230
CO conversion $x/\%$	78.77	77.77	73.64	73.14	71.71	71.46	59.17	67.19	54.78	61.50
CO + H ₂ conversion $x/\%$	48.86	44.43	46.98	46.59	39.84	43.97	37.34	44.75	32.68	34.93
(H ₂ /CO)FG *	6.81	7.10	6.03	5.89	5.82	5.30	4.41	4.94	4.45	4.91
HC distribution $s/\%$										
CH ₄	10.96	8.64	8.56	7.11	6.37	5.95	5.37	5.30	4.45	4.81
C ₂ - C ₄	20.95	22.93	19.72	19.41	20.51	20.28	19.15	19.68	19.37	20.18
C ₂ ⁻ - C ₄ ⁻	11.01	13.41	10.34	10.93	10.84	11.98	10.19	11.70	10.38	11.93
C ₅ - C ₁₁	22.82	25.09	23.05	24.07	24.15	26.08	23.57	23.24	23.62	25.31
C ₁₂ - C ₁₈	15.90	16.21	20.47	21.69	17.81	19.85	20.87	21.30	19.38	17.54
C ₁₉₊	29.37	27.13	28.20	27.72	31.16	27.84	31.04	30.48	33.18	32.16
C ₂ ⁻ - C ₄ ⁻ + C ₅₊	79.10	81.84	82.06	84.41	83.96	85.75	86.30	87.72	87.76	86.94

* denotes the molar ratio of H₂/CO (mol ratio) in tail gas

表 4 不同温度焙烧的催化剂有机含氧化物的选择性

Table 4 Oxygenates selectivities of the catalysts calcined at different temperatures

Catalyst	M350		M400		M450		M500		M550	
	86	230	86	230	86	230	86	230	86	230
Time on stream t/h	86	230	86	230	86	230	86	230	86	230
Oxygenates selectivity										
in water phase										
Acid $w/\%$	3.12	3.02	3.25	3.09	3.40	3.43	3.32	3.69	3.39	3.69
Alcohol $w/\%$	15.90	16.05	18.60	17.44	16.66	15.63	15.77	17.16	17.89	16.42
Aldehyde $w/\%$	0.60	0.72	0.77	1.49	0.61	0.65	1.32	0.63	1.31	0.70
Ketone $w/\%$	0.87	0.82	0.55	0.64	0.42	0.35	0.40	0.34	0.47	0.33
Ester $w/\%$	0.11	0.09	0.08	0.09	0.06	0.04	0.15	0.04	0.05	0.04
Oxygenates in oil phase $w/\%$	18.90	18.90	18.45	19.85	19.80	18.81	19.51	19.47	17.66	21.12

总有效烃的选择性变化不大,维持在 87% 左右。其他烃的选择性变化不明显。以上结果表明,提高焙烧温度,可以降低甲烷的选择性,增加重质烃和总有效烃的选择性。由于反应是在积分反应器中进行,反应器出口的 H_2/CO (摩尔比)对产物的选择性有很大的影响。在催化剂床层后部较高的 H_2/CO (摩尔比)反应,不利于烃链增长,反而在较低的 H_2/CO (摩尔比)反应,有利于烃链增长。由表 3 可知,尾气中 H_2/CO (摩尔比)的比率随着焙烧温度的升高而逐渐减小。这一结果与重质烃的选择性有很好的—致关系。

2.5.2 有机含氧化物选择性 不同温度焙烧后催化剂有机含氧化物的选择性见表 4。由表 4 可知,水相中有机含氧化物主要由醇和酸组成,其余的为酮、醛、酯等;油相中约含 19% 的有机含氧化物,随焙烧温度的升高,各有机含氧化物的选择性均变化

不大,说明焙烧温度对 Mg 助剂的铁基催化剂有机含氧化物的生成影响不大。

3 结 语

(1) 喷雾干燥的含 Mg 助剂 Fe/Cu/K/SiO₂ 催化剂随着焙烧温度的升高,其 BET 表面积和孔体积下降,平均孔径增大,体相中的 $\alpha - Fe_2O_3$ 晶粒逐渐增大,催化剂变的越来越难还原。

(2) 催化剂在固定床反应器上的 F-T 合成反应评价表明,随着焙烧温度的升高,催化剂的 F-T 合成反应活性降低,在运行中反应活性逐渐增加直至达到平稳,但达到平稳所需的诱导期越来越长。

(3) 提高焙烧温度可以有效地降低 CH₄ 的选择性,促使烃产物向重质烃方向偏移,但焙烧温度对水相、油相中有机含氧化物的选择性影响不明显。

参考文献:

- [1] 相宏伟,唐宏青,李永旺. 煤化工工艺评述与展望:IV 煤间接液化技术[J]. 燃料化学学报,2001,29(4):289-298. (XING Hong-wei, TANG Hong-qing, LI Yong-wang. Perspectives on R&D in coal chemical industry: IV Synthesis of fuel from coal via Fischer-Tropsch reaction[J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2001, 29(4):289-298.)
- [2] PUTANOV P, BOSKOVIC G, GUCZI L, et al. Promoter effect of Cu, Co, and K on Fe/MgO in CO hydrogenation[J]. *J Mole Catal*, 1992, 71(1):81-92.
- [3] LI Sen-zi, LI An-wu, IGLESIA E, et al. Effect of Zn, Cu, and K promoters on the structure and on the reduction, Carburization, and catalytic behavior of iron-based Fischer-Tropsch synthesis catalysts[J]. *Catal Lett*, 2001, 77(4):197-205.
- [4] BUKUR D B, SIVARAJ C. Supported iron catalysts for slurry phase Fischer-Tropsch synthesis[J]. *Appl Catal :A*, 2002, 231(1-2):201-214.
- [5] WESNER D A, COENEN F P, BONZEL H P. Influence of potassium on carbon monoxide hydrogenation over iron: a surface analytical study[J]. *Langmuir*, 1985, 1(4):478-487.
- [6] 王洪,郝庆兰,刘福霞,等. 助剂 Cu、K 对 F-T 合成铁基催化剂作用的表征研究[J]. 燃料化学学报,2005,33(1):89-95. (WANG Hong, HAO Qing-lan, LIU Fu-xia, et al. Effects of Cu and K promoter on Fe-based catalysts for Fischer-Tropsch synthesis[J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2005, 33(1):89-95.)
- [7] YANG Yong, XIANG Hong-Wei, LI Yong-Wang, et al. Effect of potassium promoter on precipitated iron-manganese catalyst for Fischer-Tropsch synthesis[J]. *Appl Catal :A*, 2004, 266(2):181-194.
- [8] 李永旺,吴宝山,相宏伟,等. 一种微球状费托合成催化剂的制备方法[P]. 中国专利,申请号 01120416.8,2001. (LI Yong-wang, WU Bao-shan, XIANG Hong-wei, et al. The preparation of a micrometer scale spherical Fischer-Tropsch catalysts[P]. China patent application No.01120416.8,2001.)
- [9] JI Yuan-Yuan, XIANG Hong-Wei, LI Yong-Wang, et al. Effect of reaction conditions on the product distribution during Fischer-Tropsch synthesis over an industrial Fe-Mn catalyst[J]. *Appl Catal :A*, 2001, 214(1):77-86.
- [10] BAI Liang, XIANG Hong-Wei, LI Yong-Wang, et al. Slurry phase Fischer-Tropsch synthesis over manganese-promoted iron ultrafine particle catalyst[J]. *Fuel*, 2002, 81(11-12):1577-1581.
- [11] KÜNDING W, BÖMMEL H, CONSTABARIS G, et al. Some properties of supported small $\alpha - Fe_2O_3$ particles determined with the Mössbauer effect spectroscopy[J]. *Phys Rev*, 1966, 142:327-332.
- [12] 杨勇. Fe-Mn 催化剂的制备、表征及其 F-T 合成反应性能研究[D]. 太原:中国科学院山西煤炭化学研究所,

2004. 9 - 33.

(YANG Yong , Preparation , characterization and Fischer - Tropsch performance of iron - manganese catalyst[D]. Taiyuan : Institute of Coal Chemistry , Chinese Academy of Sciences , 2004. 9 - 33.)

[13] JIN Ya - ming , DATYE A K. Phase transformations in iron Fischer - Tropsch catalysts during temperature - programmed reduction[J]. *J Catal* , 2000 , **196** (1) : 8 - 17.

[14] 杨 勇 相宏伟 李永旺 等. 焙烧温度对 Fe - Mn 催化剂结构和 F - T 合成性能影响[J]. *燃料化学学报* 2004 **32**(6) : 717 - 722.

(YANG Yong , XIANG Hong - wei , LI Yong - wang , *et al* . Effect of calcination temperature on the structure and Fischer - Tropsch performance of Fe - Mn catalyst[J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology* , 2004 , **32**(6) : 717 - 722.)

[15] DLAMINI H , MOTJOPE T , JOORST G , *et al* . Changes in physico - chemical properties of iron - based Fischer - Tropsch catalyst induced by SiO₂ addition[J]. *Catal Lett* , 2002 , **78**(1 - 4) : 201 - 207.

Effect of calcination temperature on magnesium promoted iron - based catalyst for Fischer - Tropsch synthesis

SUN Yu - chuan^{1, 2} , YANG Jun² , TANG Yu² , HAO Qing - lan¹ , TIAN Lei¹ ,
ZHANG Zhi - xin¹ , XIANG Hong - wei¹ , LI Yong - wang¹

(1. State Key Laboratory of Coal Conversion , Institute of Coal Chemistry , Chinese Academy of Sciences , Taiyuan 030001 , China ;

2. Department of Chemistry , Jinan University , Guangzhou 510632 , China)

Abstract : Magnesium - promoted Fe/Cu/K/SiO₂ catalyst for Fischer - Tropsch synthesis (FTS) was prepared using spray - dried technology. The structures of the catalysts after calcination at different temperatures were characterized by means of N₂ physisorption , X - ray diffraction (XRD) , Mössbauer spectroscopy (MES) , and H₂ temperature - programmed reduction (TPR). It showed that increasing calcination temperature decreased the BET surface area and increased the average pore diameter and the size of α - Fe₂O₃ crystallite for the catalyst , leading to a difficult reduction of the active phase. The Fischer - Tropsch performance of the catalysts after calcination was tested in a fixed bed reactor under the conditions of 250 °C , 2.0 MPa and 2 000 h⁻¹. With the increase of the calcination temperature , the initial activity of the catalyst decreased , and the activity gradually approached to a stable value with time on stream , depending on the induction period which prolonged with increasing calcination temperature. Additionally , the increase of the calcination temperature also favored the formation of heavy hydrocarbons and declined the CH₄ selectivity.

Key words : Fischer - Tropsch synthesis ; iron - based catalyst ; magnesium promoter ; calcination temperature ; spray - dried technology

Foundation item : National Natural Science Foundation of China (20590360) ; National High Technology Research and Development Program of China (Program 863 , 2001AA523010).

Corresponding author : XIANG Hong - wei , Tel : (0351) 4124899 , E - mail : hwxiang@sxicc. ac. cn.

Author introduction : SUN Yu - chuan (1979 -) , male , Master student , major in inorganic chemistry.