

费托合成催化剂助剂研究进展

杨晋垣 刘静霄 (山西潞安煤基清洁能源有限责任公司, 山西 长治 046200)

摘要: 在费托合成技术活动开展过程中, 如果单一性地选择运用 Fe 基催化剂物质, 或者是 Co 基催化剂物质, 则其实际展现的催化活性层面、选择性层面, 以及稳定性层面都会与现代工业生产领域提出的相关需求之间存在差距。为有效解决上述问题, 在具体开展催化剂物质制备技术活动过程中, 通常考虑引入运用其他种类的金属物质, 或者无机氧化物充当助剂成分。文章将会围绕费托合成催化剂助剂研究进展, 展开简要的综述分析。

关键词: 费托合成; 催化剂; 助剂; 研究进展; 探讨分析

Abstract: in the process of carrying out Fischer Tropsch synthesis technology activities, if Fe based catalyst or Co based catalyst is used singly, there will be a gap between its actual catalytic activity, selectivity and stability and the relevant needs put forward in the field of modern industrial production. In order to effectively solve the above problems, other kinds of metal substances or inorganic oxides are usually considered to be used as auxiliary components in the specific technical activities of catalyst material preparation. This paper will focus on the research progress of Fischer Tropsch synthesis catalyst additives.

Keywords: Fischer Tropsch synthesis; catalyzer; auxiliary; Research progress; Discussion and analysis

0 引言

从费托合成技术诞生开始, 研究人员和技术实践人员针对费托合成技术涉及的催化剂物质种类, 展开了广泛且深入的研究。基于现有的研究结论, 在费托合成技术活动具体开展过程中, 能够发挥最高水平催化作用活性的金属化学元素, 都是归属于元素周期表中第Ⅷ族的过渡性金属化学元素, 具体包含 Fe 元素、Co 元素、Ni 元素, 以及 Ru 元素等。

在费托合成化学反应的技术环境之中, 如上所述的金属类化学元素通常以金属氧化物物质形态, 或者是金属碳化物物质形态持续存在, 客观上能够针对化学反应过程中涉及的各类相关物质施加吸附作用。Ni 基催化剂物质对 CH₄ 物质分子的选择性通常处在较高水平, 因而其极易与 CO 物质分子相互结合形成羰基类化合物, 并且在此过程中引致催化剂活性丧失, 客观上不适宜在针对长链烃类物质开展的合成技术活动过程中充当催化剂。在所有已知的金属催化剂物质之中, Ru 基催化剂物质的活性水平通常显著高于其他种类的金属催化剂物质, 但是 Ru 元素的储量相对较低, 市场销售价格相对较高, 客观上影响限制了 Ru 基催化剂物质的推广普及运用。当前历史发展阶段, 工业生产事业领域最为常用的金属催化剂物质, 在于 Fe 基催化剂物质和 Co 基催化剂物质。金属铁在地壳环境中的储备数量较为丰富, 其市场交易价格相对低廉, 在水气变换技术环节中展示的活性水平较高, 适宜针对低碳氢比条件下的煤基合成气转化化学反应过程发挥催化作用。Co 基催化剂物质实际具备的加氢活性, 与 Fe 基催化剂物质高度相似, 其在分子量增长层面发挥的作用优于 Fe 基催化剂物质, 且实际化学反应过程中不容易发生积碳现象, 但是金属 Co 的市场销售价格显著高于金属 Fe, 且金属 Co 对水煤气变换反应过程的敏感性相对较低。

1 电子型助剂

1.1 碱金属助剂

碱金属助剂物质作为一类极其典型的电子型助剂物质, 其在费托合成技术活动过程中具备着较为广泛的应用。

从实际发挥的基本技术作用角度展开阐释分析, 碱金属阳离子物质形态能够为金属 Fe 提供电子, 继而能够显著降低 C-O 化学键强度, 提升 C-Fe 化学键强度, 支持促进针对 CO 物质分子的化学吸附作用过程, 调节干预针对催化剂物质所发挥的选择作用。

碱金属 K (钾) 是最为常用的催化剂助剂物质, 其在 Fe 基催化剂所处化学反应环境中的添加使用, 能够支持金属 Fe 物质表面分布的电子云密度显著提升, 促进完成针对 CO 物质分子的吸附环节与解离过程, 降低表面氢的总体覆盖程度。除此之外, 对碱金属 K 的添加使用, 还能支持促进金属铁的氧化物完成还原过程和碳化过程, 且相关化学反应过程中通常会形成数量较多的 Fe_xC 活性相物质, 继而能够进一步地改善提升催化剂物质在化学反应过程中的活性表现水平。

在费托反应开展过程中, 原料中包含的主要物质成分, 在于 CO 物质和 H₂ 物质, 此两种物质在催化剂物质的表面通常存在竞争吸附关系, 在金属 K 物质含量较高条件下, 通常能有效促进 CO 物质的解离过程, 同时 H₂ 物质的吸附过程会被抑制, 降低 Fe 物质表面的分散程度, 继而降低活性相表面位置所存在的浓度水平, 继而引致化学反应过程中的总体活性水平无法获取到显著提升。

1.2 过渡金属助剂

费托催化剂物质中包含的主要组成部分, 在于金属氧化物, 其本身不具备化学反应活性, 在具体开展的化学反应过程中, 通常需要针对金属氧化物展开还原处理,

才能确保其在参与化学反应过程中展示出催化活性。

在金属氧化物发生还原反应过程中,其通常对所处的反应环境会提出较为苛刻的要求,在实际运用过程中,Fe基催化剂物质在具体运用过程中通常会结合其他助剂物质,以及载体物质,客观上会提升金属氧化物的还原过程难度。

有研究学者借由添加还原性助剂的形式改善调整催化剂物质的还原周期。

在Fe基催化剂物质具体运用过程中,最为常用的还原助剂物质,涉及金属Cu物质、金属Zn物质,以及金属Mn物质等。

学者Wielers带领的研究团队系统分析了以SiO₂物质作为载体的Fe/Cu双金属物质催化剂所具备的技术性能,其获取的主要研究结果显示,以金属Cu物质作为主要成分的助剂,能够改善加速Fe₂O₃物质的还原过程,在金属Cu原子物质的数量,在金属Cu/Fe物质之中所占的数量比例达到10.00%~20.00%之间条件下,通常能支持催化剂物质展示出最高水平的F-T化学反应活性。在金属Cu物质的含量处在较低水平条件下,其实际针对催化剂物质选择性的影响程度相对较小。在金属Cu原子物质的数量,在金属Cu/Fe物质之中所占的数量比例超过60.00%条件下,金属Cu助剂物质能够显著提升针对CH₄物质、CO₂物质,以及烷烃物质的选择性。

在添加运用较少数量的金属Cu助剂条件下,通常能有效降低还原反应过程中的温度参数,促进金属Fe物质的氧化物还原过程,且与C元素相互结合形成数量较多的Fe_xC活性相物质。

2 结构型助剂

2.1 无机氧化物载体

SiO₂物质载体具备着稳定且充足的耐酸性特点、耐热性特点、耐磨性特点,以及多孔技术特性,是现阶段技术研究领域普遍认可的,最适合与Fe基催化剂物质加以结合运用的结构助剂物质,其在费托合成催化剂物质中具备着广泛且充足的应用空间。

学者Suo借由制备获取具备差异化摩尔比例结构的Fe/SiO₂催化剂物质,其研究过程中获取的主要结果,是载体SiO₂物质能够借由Fe-O-Si化学键物质结构与金属铁物质发生相互作用,继而在具体推进的费托合成化学反应过程中生成Fe₂SiO₄,继而显著抑制催化剂物质的还原活化过程,降低催化剂物质的总体活性。

2.2 介孔分子筛

介孔分子筛的基本结构,以及技术性能,通常介于无定形无机化学材料,以及具备鲜明晶体物质结构的无机多孔化学材料之间。

介孔分子筛的基本特征集中体现在如下几个具体方面:

①具备显著且规则的孔道物质结构;

②孔径参数的分布范围相对较窄,且在2.00~50.00Nm范围之内能够调节,同时比表面积相对较大;

③经由开展物质合成制备条件优化处理环节,或者是后处理环节之后,能够展示出相对良好的热稳定性;

④具备较为规则的外形表现特征,且能够在微米级别的尺寸范围之内,能够始终保持较高水平的孔道结构有序性。

3 结束语

在费托合成技术活动开展过程中,如果单一性地选择运用Fe基催化剂物质,或者是Co基催化剂物质,则其实际展现的催化活性层面、选择性层面,以及稳定性层面都存在显著局限性,必须借由对适当种类的助剂物质的运用,针对具体存在的上述问题展开针对性的改良调整环节。

参考文献:

- [1] 蒙廷斐,江永军,金政伟,庄壮,张安贵.费托合成催化剂助剂研究进展[J].合成材料老化与应用,2021,50(03):134-137.
- [2] 刘振新,高玉集,赵晨曦,贾高鹏,田红美,邢宇.费托合成制烯烃铁基催化剂的铈(铬)酸锌载体效应[J].石油学报(石油加工),2021,37(05):1002-1013.
- [3] 陈康伟,熊文婷,符继乐,陈秉辉.合成气费托合成制重质烃Ru-Co/SiC催化剂的制备及性能[J].化工学报,2021,72(07):3648-3657.
- [4] 李玉峰,杨鹏举,姜枫,刘冰,胥月兵,刘小浩.钾掺杂对Fe/GO催化合成气制 α -烯烃的影响[J].燃料化学学报,2021,49(07):933-944.
- [5] 刘振新,赵晨曦,贾高鹏,田红美,高玉集,邢宇.碱土及锰系复合氧化物担载Fe-K催化剂的费托合成性能[J].石油学报(石油加工),2021,37(04):757-770.
- [6] 刘军辉,宋亚坤,宋春山,郭新闻.金属-有机骨架衍生催化剂在二氧化碳加氢和费托合成反应中的应用[J].应用化学,2020,37(10):1099-1111.
- [7] 龙彩燕,刘成超,赵燕熹,张煜华,李金林.高比表面积介孔TiO₂的制备及负载钴基催化剂费托合成反应性能研究[J].分子科学学报,2020,36(03):205-211.
- [8] 佟瑞利,杨卓,鲁波娜,冯留海,杜冰,赵用明,卜亿峰,门卓武.工艺条件对费托铁基催化剂气固流化特性的影响[J].煤炭学报,2020,45(04):1282-1289.
- [9] 苏海全,张晓红,丁宁,等.费托合成催化剂的研究进展[J].内蒙古大学学报(自然科学版),2009,40(04):499-513.
- [10] 杨霞珍,刘化章,唐浩东,等.Fe、Co基费托合成催化剂助剂研究进展[J].化工进展,2006(08):867-870.
- [11] 王野,康金灿,张庆红.费托合成催化剂的研究进展[J].石油化工,2009,38(12):1255-1263.
- [12] 杨志琴,贾峰,刘荣.费托合成催化剂的研究进展[J].南京师范大学学报(工程技术版),2011,11(02):62-67.