



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 104020249 B

(45) 授权公告日 2015. 12. 02

(21) 申请号 201410276295. 5

(22) 申请日 2014. 06. 19

(73) 专利权人 安徽工程大学

地址 241000 安徽省芜湖市北京中路 8 号

(72) 发明人 王翀 唐虹 侯春园 葛陈兵

(51) Int. Cl.

G01N 31/10(2006. 01)

(56) 对比文件

CN 101480614 A, 2009. 07. 15,

CN 101011662 A, 2007. 08. 08,

KR 20110008591 A, 2011. 01. 27,

王翀. 合成气直接制取低碳烯烃催化剂研究. 《中国博士学位论文全文数据库(电子期刊)》. 2007, (第 4 期), 第 B061-24.

陆丽姣 等. 提高费-托合成熔铁催化剂低碳烯烃选择性的研究. 《天然气化工》. 2011, 第 36 卷(第 5 期),

Chong Wang, et al.. Study on the carburizing character of iron catalyst by

temperature programmed surface reaction of carburization. 《React. Kinet. Catal. Lett.》. 2006, 第 88 卷(第 1 期),

审查员 陈永婧

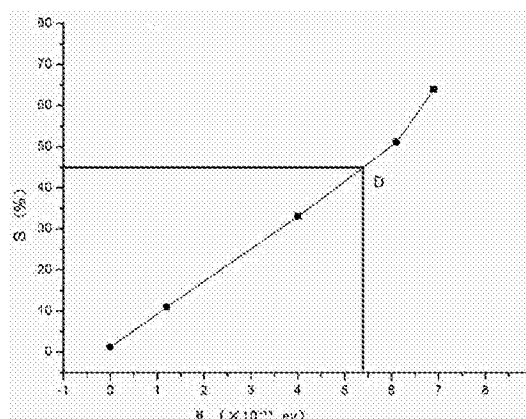
权利要求书1页 说明书5页 附图1页

(54) 发明名称

一种快速评价铁催化剂对低碳烯烃选择性的方法

(57) 摘要

一种快速评价铁催化剂对低碳烯烃选择性的方法,通过测试样品催化剂的渗碳性能的方式达到替代现有技术中催化剂评价方法的目的,因为不用考虑催化剂评价时诱导期的因素,节约了评价催化剂的时间,提高了评价效率。该方法尤其适用于费托合成中评价铁催化剂对低碳烯烃的选择性。



1. 一种快速评价铁催化剂对低碳烯烃选择性的方法,其特征在于,用渗碳性能参考曲线 Q 标定 Fe 催化剂样品在催化反应产物中烃类的选择性,步骤包括,

程序一,形成渗碳性能参考曲线 Q,具体的行程过程包括:第一步,制备添加不同含量 K 和 / 或 Mn 助剂的 Fe 的氧化态样品;第二步,对第一步中制备的样品进行 H₂ 的还原处理,形成还原态的金属样品;第三步,用含有 CO 的气体对第二步中还原态的样品进行渗碳处理,在线检测不同温度下 CO 的消耗量,形成以温度为横坐标,以仪器检测的 CO 信号强度为纵坐标的渗碳曲线;第四步,将第三步所得各样品的渗碳曲线中处于 360℃ 至 460℃ 温度区间内的 CO 消耗曲线的极值点的极值与该点在对应的基线上投影点的纵坐标值之间的相对差值 H 记录下来,形成数据表 A;第五步,对第二步中形成的还原态的样品进行催化反应评价,不同催化剂样品在催化反应中产物中的低碳烯烃选择性 S 形成数据表 B;第六步,综合比对数据表 A 和数据表 B,以 H 为横坐标,以 S 为纵坐标,形成渗碳性能参考曲线 Q;

程序二,对待测的 Fe 催化剂样品进行渗碳测试;

程序三,将程序二中的结果与程序一中的参考曲线 Q 进行比对,获得待测 Fe 催化剂样品的产物中低碳烯烃(乙烯、丙烯和丁烯及其异构体)选择性的结果。

2. 根据权利要求 1 所述的一种快速评价铁催化剂对低碳烯烃选择性的方法,其特征在于,完成程序一和程序二所用的设备为同一硬件平台,此平台包括,输送系统,反应系统,反应产物检测分析系统;输送系统中,不同的介质在不同的管路中流动,用不同的气体质量流量计控制气体的流量,用计量泵控制和输送液体;反应系统包括,装载催化剂样品的反应单元和提供反应所需能量的单元;反应产物检测分析系统包括可以在线检测从反应单元流出的产物组成的检测器系统和相应的数据收集分析系统。

3. 根据权利要求 2 所述的一种快速评价铁催化剂对低碳烯烃选择性的方法,其特征在于,反应系统中装载催化剂样品的反应单元的制造材质可以是金属的,也可以是石英的;反应单元可以是单通道的,也可以是多通道的;反应系统中提供反应所需能量的单元的供能形式可以是电阻丝加热,硅碳棒加热,也可以是微波供能,等离子体供能。

一种快速评价铁催化剂对低碳烯烃选择性的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种评价催化剂的方法,具体涉及一种快速评价铁催化剂在费托合成反应中对 C2 至 C4 烯烃选择性的方法。

背景技术

[0002] 费托合成是以 CO 和 H₂ 为原料气,在催化剂的作用下,合成具有不同碳链结构产物的反应。不同类型的催化剂在费托合成过程中会有明显的性能差异,这种差异主要表现在反应产物的选择性上,例如纯的 Fe 催化剂,其费托合成产物中多为饱和的烃类,而添加了 K 或者 Mn 作为助剂以后,催化反应产物中不饱和烃类的含量明显提高。

[0003] 传统的费托合成催化剂评价方法是將一定量的催化剂样品放在反应管中,先通入 H₂ 在一定的温度下将催化剂样品还原,然后将作为反应原料的不同 H₂/CO 比值的合成气通入反应器,在一定的反应条件下,经过催化剂的催化转化作用,生成不同结构的产物,将这些产物通过色谱、质谱等仪器监测分析组成含量,经过数据整理得出该催化剂样品的反应性能结果。由于反应诱导期的存在,在诱导期内获得的催化性能数据不是催化剂性能的真实反映,因此传统的评价反应时间至少要在 10 小时以上,这样获得的样品的反应结果数据才基本可信。由此可以看出,用传统方法评价催化剂是一个非常耗时的过程。为了提高催化剂评价过程的效率,新的工艺方法不断出现,CN 102539618 A 中公开了一种在同一反应温度和同一反应压力下同时评价多个催化剂的装置和方法,该发明提供了一种多通道高通量催化剂评价装置,包括进料系统、反应系统、取样分析系统以及产物收集系统,其反应系统由多通道反应器以及多通道反应器外部的加热单元组成,可以同时装入多个催化剂样品,在同一的温度和压力下同时评价催化剂。这种方法可以一定程度上提高催化剂的评价效率,但是因为同样要避免诱导期的影响,每批同时装入的样品的评价的时间依然不能少于 10 小时。

[0004] 为了克服现有技术中,催化剂反应评价时间因为诱导期的存在而过长的问题,本发明提供一种可以快速评价铁催化剂对低碳烯烃选择性的方法。本发明提供的这种评价铁催化剂对低碳烯烃选择性的方法,是利用测试样品的渗碳性能快速获取样品选择性。所谓渗碳性能是由于催化剂中金属粒子与 CO 分子之间的化学作用不同,催化剂样品在 CO 气氛中会随着温度变化,展现出不同的 CO 消耗趋势。渗碳测试的时间一般不会超过 90 分钟,比传统的至少 10 小时的评价时间大大缩短了。

发明内容

[0005] 本发明的目的在于提供一种可以快速评价铁催化剂对低碳烯烃(也就是乙烯、丙烯和丁烯及其异构体)选择性的方法,通过比对催化剂样品在渗碳试验中,360℃至 460℃温区内的渗碳特性,快速判断该催化剂样品对低碳烯烃的选择性。

[0006] 本发明提供的一种快速评价铁催化剂对低碳烯烃选择性的方法,是利用渗碳性能参考曲线 Q 标定铁催化剂样品在催化反应中产物中低碳烯烃的选择性,基本步骤包括下面

的三个程序,程序一,形成渗碳性能参考曲线 Q;程序二,对待测的铁催化剂样品进行渗碳性能测试;程序三,将程序二中的结果与程序一中的参考曲线 Q 进行比对,获得待测铁催化剂样品的产物中低碳烯烃选择性的数据。

[0007] 程序一中,形成渗碳性能参考曲线 Q 的步骤包括,

[0008] 第一步,按照摩尔比 K/Fe, Mn/Fe, K/Mn/Fe=0, 0.001, 0.01, 0.02 和 0.05, 制备添加不同含量助剂 K、Mn 的 Fe 的氧化态催化剂;需要说明的是,也可以添加如 Ca、Mg 等其它助剂,但是效果最简单有效的还是 K 和 Mn,所以在形成参考曲线 Q 的过程中可以不考虑 K、Mn 以外的助剂;

[0009] 第二步,对第一步中制备的样品进行 H₂ 的还原处理,形成还原态的金属样品;具体的处理方式,压力范围是 0 MPa 至 10MPa,温度范围是 200℃至 600℃,处理时间范围是 1 至 4 小时;

[0010] 第三步,用含有 CO 的气体对第二步中还原态的样品进行渗碳测试,用可以在线检测 CO 含量的检测器检测不同温度下 CO 的消耗量,形成以温度为横坐标,以仪器检测的 CO 信号强度为纵坐标的渗碳曲线;在线检测 CO 含量的检测器可以是热导检测器,质谱检测器,红外检测器;具体的渗碳测试条件包括,样品的量为 0.01g 至 1g,具有渗碳作用的气体是 CO 与惰性气体的混合气,其中 CO 占总体积的 0.1%至 20%;具有渗碳作用气体的流量范围是 1mL·min⁻¹·g⁻¹催化剂至 20mL·min⁻¹·g⁻¹催化剂;渗碳测试过程中升温的速率为 1℃/min 至 20℃/min;

[0011] 第四步,将第三步中各样品的渗碳曲线中处于 360℃至 460℃温度区间内的 CO 消耗曲线的极值点的极值与该点在对应的基线上投影点的纵坐标值之间的相对差值 H 记录下来,形成数据表 A;

[0012] 第五步,对第二步中形成的还原态的金属样品进行催化反应评价,不同样品在催化反应中产物中的低碳烯烃选择性 S 形成数据表 B;评价的方法可以采用普通的固定床评价,具体的,样品的量为 1g 至 10g,合成气 H₂/CO=3,压力 2MPa 至 6MPa,体积空速 GHSV (单位时间内通过单位体积催化剂的反应物的体积) 200 hr⁻¹至 10000hr⁻¹,反应温度 200℃至 500℃,采用气象色谱分析产物中各组分的含量,低碳烯烃(C₂至 C₄ 的烯烃)选择性 S (以重量百分数计)按照下式计算,

[0013]
$$\sum C_n =$$

[0014]
$$S = \frac{\sum C_n}{\sum C_n H_{2n+2} + \sum C_n H_{2n}} \quad (n=2, 3, 4);$$

[0015]
$$\sum C_n H_{2n+2} + \sum C_n H_{2n}$$

[0016] 第六步,综合比对数据表 A 和数据表 B,以 H 为横坐标,以 S 为纵坐标,形成渗碳性能参考曲线 Q。

[0017] 程序二是对待测的铁催化剂样品进行渗碳性能测试,测试中使用的方法与程序一中测试含有钾和 / 或锰助剂的样品的方法一致,即先将待测的催化剂样品用 H₂ 还原,然后通入含有 CO 的气体进行渗碳测试,仪器检测 CO 的消耗量,形成待测样品的渗碳曲线。

[0018] 程序三,读取程序二中获得的待测样品渗碳曲线中处于 360℃至 460℃温度区间内的 CO 消耗曲线的极值点的极值与该点在对应的基线上投影点的纵坐标值之间的相对差值 H',将 H'置于参考曲线 Q 中进行比对,以 H'为横坐标,在参考曲线 Q 中获得待测 Fe 催化剂样品的产物中低碳烯烃选择性 S 的数据。

[0019] 上述程序一和程序二是在同一硬件平台上完成的,此平台包括,输送系统,反应系统,反应产物检测分析系统;输送系统中,不同的介质在不同的管路中流动,用不同的气体质量流量计控制气体的流量,用计量泵控制和输送液体;反应系统包括,装载催化剂样品的反应单元和提供反应所需能量的单元,反应单元可以是单通道的,也可以是多通道的,反应单元的制造材质可以是金属的,也可以是石英的,提供反应所需能量的单元的供能形式可以是电阻丝加热,硅碳棒加热,也可以是微波供能,等离子体供能;反应产物检测分析系统包括可以在线检测从反应单元流出的产物组成的检测器系统和相应的数据收集分析系统,检测系统可以是色谱检测器,质谱检测器,红外检测器。

[0020] 本发明提供了一种可以快速评价铁催化剂对低碳烯烃选择性的方法,它是通过测试样品催化剂的渗碳性能的方式达到替代现有技术中催化剂评价方法的目的,节约了评价催化剂的时间,提高了评价效率。

附图说明

[0021] 图 1 为 $Mn/Fe = 0.01$ 的样品的渗碳曲线。

[0022] 图 2 为渗碳性能参考曲线 Q。

具体实施方式

[0023] 下面结合附图和实施例对本发明做进一步的说明:

[0024] 下面的实施例仅用于详细解释说明本发明,并不以任何方式限制本发明的范围。

[0025] 实施例 1

[0026] 待评价的样品为一种市售的合成氨催化剂 HA202Q (萍乡市百盛化工填料有限公司)。

[0027] 首先,形成渗碳性能参考曲线 Q。

[0028] 第一步,采用硝酸铁(沪试, AR)、硝酸锰(沪试, AR) 和氨水(沪试, GR) 共沉淀的方法,按照摩尔比 $Mn/Fe = 0, 0.001, 0.01, 0.02$ 和 0.05 制备添加不同含量助剂 Mn 的 Fe 的氧化态样品;

[0029] 第二步,称取第一步中制备好的氧化态的样品 $0.1g$,放入测试平台中的反应单元,进行 H_2 的还原处理,形成还原态的金属样品;具体的处理方式,温度 $450^\circ C$ 下, H_2 常压下处理 2 小时后, H_2 气氛中降至室温后切换为 Ar 吹扫 20 分钟;

[0030] 第三步,第二步完成后,气体切换成用 Ar 稀释的 CO 的气体(摩尔比 $Ar / CO = 9$),同时开始加热,升温速率 $10K/min$,原位对还原态的样品进行渗碳测试,用在线质谱检测器(Omnistar 300)检测流出反应单元中的 CO 含量,形成以温度为横坐标,以仪器检测的 CO 信号强度为纵坐标的渗碳曲线,如图 1,图 1 是 $Mn/Fe = 0.01$ 的样品的渗碳曲线,横坐标是温度($^\circ C$),纵坐标是质谱检测的 CO 粒子电量(ev),因为渗碳测试中 CO 是不断被消耗,所以渗碳曲线形成的谱图特征为倒峰,如图 1 中的峰 P、P1 和 P2,其中峰 P 就是落在 $360^\circ C$ 至 $460^\circ C$ 范围内的渗碳曲线,这部分曲线的极值点也就是峰 P 的顶点 P($391^\circ C, 1.27 \times 10^{-9} ev$),这段渗碳曲线的基线为如图 1 中的线段 WE,基线上对应 P 点横坐标 391 的纵坐标值为 $1.31 \times 10^{-9} ev$,也就是投影点 K 点($391^\circ C, 1.31 \times 10^{-9} ev$)的纵坐标,因此,该样品的 $H = (1.31 - 1.27) \times 10^{-9}$,也就是 4.0×10^{-11} 。

[0031] 第四步,将第一步中所有制得的氧化态的样品分别按照第二步和第三步描述过程顺序操作,得到所有这些样品的渗碳曲线,并记录下所有曲线中的 H 值,形成表 A,如下

[0032] 表 A

[0033]

样品	H ($\times 10^{-11}$)
Mn/Fe=0	0
Mn/Fe=0.001	1.2
Mn/Fe=0.01	4.0
Mn/Fe=0.02	6.1
Mn/Fe=0.05	6.9

[0034] 第五步,对第一步中制备的所有样品进行固定床反应评价,获取它们对低碳烯烃的选择性数据,过程如下

[0035] 每个样品称取 1g,放入不锈钢反应管中,450℃,2 MPa 压力下,用 H₂ 对样品进行还原处理 2 小时后,切换为 H₂/CO=3 的合成气,在压力 3 MPa,体积空速 GHSV=1000hr⁻¹,反应温度 300℃的条件下进行评价反应,反应 10hr 时,采用气相色谱分析从反应管流出产物中各组分的含量,按照下面的公式计算并记录每个样品的低碳烯烃(C₂ 至 C₄ 的烯烃)选择性 S (以重量百分数计)

[0036]

$$\sum C_n =$$

[0037] $S = \frac{\sum C_n}{\sum C_n H_{2n+2} + \sum C_n H_{2n}} \quad (n=2, 3, 4);$

[0038]

$$\sum C_n H_{2n+2} + \sum C_n H_{2n}$$

[0039] 形成数据表 B 如下

[0040] 表 B

[0041]

样品	S (重量 %)
Mn/Fe=0	1.2
Mn/Fe=0.001	11.0
Mn/Fe=0.01	33.1
Mn/Fe=0.02	51.1
Mn/Fe=0.05	63.9

[0042] 第六步,综合比对数据表 A 和数据表 B,以 H 为横坐标,以 S 为纵坐标,形成渗碳性能参考曲线 Q,如图 2。

[0043] 接着是待测的催化剂样品,即市售的合成氨催化剂 HA202Q,进行渗碳性能测试。称取该催化剂 0.1g,放入测试平台中的反应单元,450℃下, H₂ 常压下处理 2 小时后, H₂ 气氛中降至室温后切换为 Ar 吹扫 20 分钟,接着气体切换成用 Ar 稀释的 CO 的气体(摩尔比 Ar / CO =9),同时开始加热,升温速率 10K/min,用在线质谱检测器(Omnistar 300)检测流出反应单元中的 CO 含量,形成类似图 1 的渗碳曲线,从该催化剂的渗碳曲线中,读出 H'=5.4,将该值置于参考曲线 Q 中,即在曲线上读取 H=5.4 时的 S 值,也就是图 2 中 D 点的坐标,即可获得待测催化剂 HA202Q 的低碳烯烃选择性 S 为 45wt%。

[0044] 比较例 1

[0045] 用普通的固定床装置评价实施例 1 中同样的催化剂 HA202Q。称取该样品 1g,放入不锈钢反应管中,450℃,2 MPa 压力下,用 H₂ 对催化剂样品进行还原处理 2 小时后,切换为 H₂/CO=3 的合成气,在压力 3 MPa,体积空速 GHSV=1000hr⁻¹,反应温度 300℃的条件下进行评

价反应,反应 10hr 时,采用气相色谱分析从反应管流出产物中各组分的含量,得到选择性 $S=46.1$,即低碳烯烃选择性为 46.1wt%。

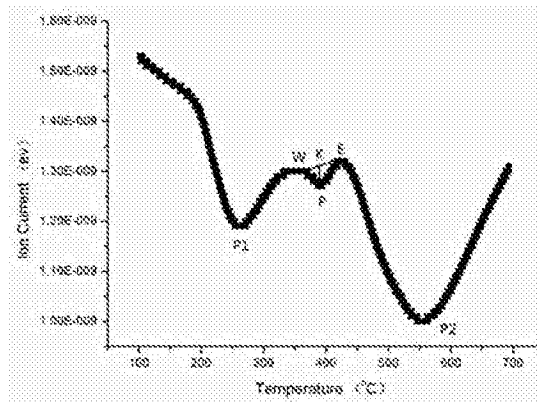


图 1

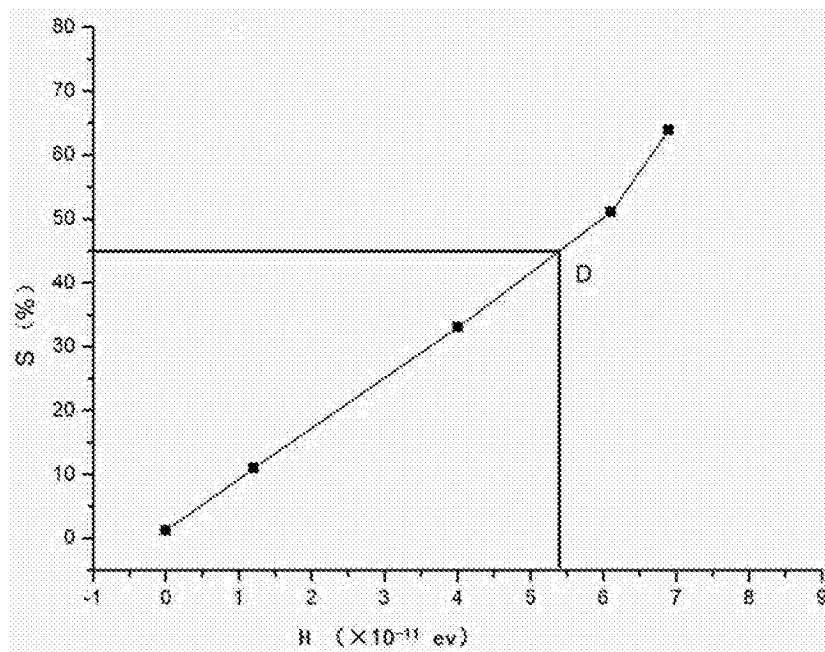


图 2