

分类号 TK 密级
UDC 620 编号

中国科学院研究生院 博士学位论文

钴基催化剂制备及其催化合成汽油类烃的性能

李 宇 萍

指导教师 吴创之 研究员

王铁军 研究员

申请学位级别 博士学位 学科专业名称 热能工程

论文提交日期 2008 年 12 月 论文答辩日期 2008 年 12 月

培养单位 中国科学院广州能源研究所

学位授予单位 中国科学院研究生院

答辩委员会主席 武书彬教授

Fischer-Tropsch synthesis of gasoline-range hydrocarbons
from syngas over cobalt-based catalysts

Submitted by: Li Yuping

Directed by: Prof. Wu Chuangzhi

Prof. Wang Tiejun

Specialty: Thermal Engineering

Dissertation Submitted in Fulfillment of the Requirements for
the Ph.D of Thermal Engineering

Guangzhou Institute of Energy Conversion,

Chinese Academy of Science,

Guangzhou, Guangdong, P.R. China

2008.12

摘 要

我国能源资源的基本特点是“富煤、贫油、有气”，特别是今后交通运输的快速发展，必将导致巨大的洁净、高效、液体燃料需求。2000 年我国汽油和柴油总消耗量已超过 8000 万吨，2004 年原油的进口量达到 1.2 亿吨，预计 2020 年逾 2 亿吨。而 1990~2003 期间，我国原油产量从 1.4 亿吨增长到 1.7 亿吨，年均增长率仅为 1.68%。预计到 2030 年，中国原油净进口比率将达到 74%。根据国民经济持续发展的要求，到 2010 年我国至少应通过非石油途径解决 0.3~0.5 亿吨可比原油供应，到 2020 年，将扩大到 0.8 亿吨，折合成品油约 0.6 亿吨。这一巨大缺口，只有通过煤、天然气或生物质等经合成气制备、费托催化技术转化为油品，实现油品供给的多样性，才能解决。

以煤或天然气为原料，费托合成油品已在南非和中东开展大规模的运行或正在兴建，但仍摆脱不了对化石能源的依赖。以生物化学或热化学法从“非食用”的生物质原料中获取第二代生物燃料已经引起全世界的关注，该工艺克服了第一代生物燃料（发酵乙醇，生物柴油等）对粮食及耕地的依赖，特别是生物质费托催化合成油品工艺与现有以煤/天然气为原料的工艺相似，且合成油在化学成分和燃烧特性上与车辆技术体系和基础设施兼容程度高，可成为汽/柴油等交通燃料的有效补充，缓解对化石能源生产及供应不确定性的依赖。

在费托合成技术应用背景日趋明朗的新能源形势下，开发具有自主知识产权、性能优良的催化剂核心技术和费托合成工艺显得尤为迫切。传统以煤或天然气为原料，进行的费托合成受到 Anderson-Schultz-Flory (ASF) 聚合机理限制，在铁基或钴基催化剂上重质烃选择性高，一般需要对合成产物进一步加氢或异构化处理，以获得中等馏分的汽/柴油燃料。且生物质气化得到的粗燃气中 CO_2 含量高，氢碳比较低，导致催化剂活性低、稳定性差。针对传统费托合成对汽油类烃（特别是异构烃）选择性不高及生物质合成气的气质特点，本论文开展了费托合成汽油类烃 ($\text{C}_5\sim\text{C}_{12}$) 的钴基催化剂制备研究，并将其应用于生物质合成气的催化转化。在采用浸渍法制备 Co 基催化剂的基础上，考察了 $\text{SiO}_2/\text{Zeolite}$ 复合载体中 SiO_2 孔径结构和分子筛类型及硅铝比对费托合成产物选择性控制的影响。在 Co/ SiO_2 /HZSM-5 催化剂上，考察了贵金属 Ru 的添加对催化活性的影响，对生物质合成气的 CO_2 和 H_2 含量对转化性能影响进行了研究，并对生物质制备汽

油类燃料的整体工艺路线进行了分析评价，得出了如下主要结论：

1. 具有大比表面积的中孔 SiO_2 (9nm, SG-2) 可均匀分布分子筛并降低其酸性，这种中孔和微孔共存的 $\text{SiO}_2/\text{Zeolite}$ 复合载体，耦合了中孔结构有利于传质、微孔结构和酸性加强重质烃裂解和异构化等优点，提高了 $\text{Co}/\text{SiO}_2/\text{Zeolite}$ 催化剂的费托合成活性，并使合成产物向汽油类烃偏移，合成气总烃收率均达到 $150\text{g}/\text{Nm}^3$ 以上。在分子筛类型 (USY、H β 、HZSM-5) 和分子筛硅铝比的影响考察中，以 HZSM-5 ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=38$) 的改性效果最佳。

2. 少量贵金属 Ru 的加入即可提高 $\text{Co}/\text{SiO}_2/\text{HZSM-5}$ 催化剂的 Co 分散度和 Co 还原度。当 Ru 负载量为 1~2wt% 时，Ru-Co/ $\text{SiO}_2/\text{HZSM-5}$ 催化剂在 150~400 °C 还原度的提高幅度较大。当 Ru 添加量高于 2wt% 时，虽然提高了合成气总烃收率，但快速的 CO 加氢速率和 Ru 的氢溢流，使得合成产物向低碳烃方向偏移，降低了汽油类烃的时空产率。Ru 的添加还减轻了催化剂的积碳现象。Ru 对 H_2 的解离吸附及 H_{ads} 从 Ru 表面溢流到 Co 表面是催化剂表面积碳降低的主要原因。

3. 一定范围内提高生物质合成气中 CO_2 含量，虽然可提高 CO_2 转化率，但 CO 和 CO_2 的竞争吸附加氢及低 CO_2 加氢活性，降低了 CO 转化率及合成气总碳转化率，更多的 CO_2 是作为稀释气体。受共存的 CO 影响，含 CO_2 的生物质合成气上烃类产物选择性仍呈现典型的费托分布，合成气氢碳比严重影响合成效率。比较三种典型生物质合成气的 F-T 结果，发现气体中少量的 CO_2 (7.5%)，一方面可以使合成气的总碳转化率保持在较高水平，另一方面低 CO_2 加氢活性避免了 $\text{Co}/\text{SiO}_2/\text{HZSM-5}$ 催化剂的氧化失活。反应后催化剂中碳物种主要为烃类物质或积碳。合成条件在 $T=250^\circ\text{C}$ ， $P=2.0\sim2.5\text{MPa}$ ， $\text{WHSV}=6.27\sim12\text{mg}/\text{g}_{\text{cat}}/\text{h}$ 范围内，合成气 (C) 的总烃收率及汽油类烃时空产率较高。

4. 生物质合成气 F-T 合成液态油品过程采用单程转化结合尾气发电工艺较完全转化工艺具有较高系统效率，维护简单，是比较合理的整体式生物质合成-发电联合系统典范。提高合成气氢气含量始终是合成气组分调变和影响 F-T 合成效率的关键。根据粗燃气的组成，设计重整或水煤气变换或脱碳工序，均可满足 F-T 合成对原料气的要求。在提高氢碳比的前提下，采用重整或脱碳工序均可获得较好的整体合成效率。

关键词：Co 基催化剂，钌，费托合成，汽油类烃 ($\text{C}_5\sim\text{C}_{12}$)，生物质合成气

Abstract

There is an urgent demand for clean, liquid fuels for transportation. In China, the total consumption amount of gasoline/diesel was more than 80 million ton during 2000. The overall import amount of crude oil will be 0.2 billion ton in 2020. At the same time, the liquid fuel production was less than the actual requirement. It has been expected that at least 0.03~0.05 billion oil fuels is needed from non-oil technology to keep sustainable development of economy in 2010. The only solving method is to find new ways to get liquid fuels, such as catalytic Fischer-Tropsch(F-T) synthesis of synthesis gas from coal/natural gas/biomass.

F-T synthesis to get gasoline/diesel has been carried out in South Africa and Middle East from coal or natural gas in large scale. However, this process was still depending on traditional fossil fuels. Second-generation biofuels are usually bio-chemical or thermo- produced from non-edible part of biomass residues as corn stalk or rice husk. That enhances the economic competition, fatally associated with most first-generation biofuels like food-ethanol. Thermo-chemical production of petroleum-gasoline(diesel) substitutes from biomass is more attractive because the catalytic F-T synthesis processes are almost identical to those industrialized ones from coal/natural gas-derived syngas in case biomass syngas is obtained, which is an effect supplement for transportation fuels.

While hydrocarbon distribution of traditional F-T synthesis from coal/natural gas over Co- or Fe-based catalyst is determined by the limit of Andson-Schultz-Flory (ASF) law and the selectivity to heavy products is high with low selectivity to gasoline. Usually the following hydrocracking and hydroisomerization are needed to obtain gasoline/diesel fuels. At the same time biomass syngas is generally CO₂-rich with low H₂/C ratio, which is unfavorable for F-T synthesis directly over Co- or Fe-based catalyst. In the present work, the hybrid support of mesoporous SiO₂ and microporous zeolite were used to prepare multifunctional catalysts. The support features of the impregnated Co-based catalysts, such as the texture properties of SiO₂, the types of zeolite with different SiO₂/Al₂O₃ ratio were evaluated to synthesize

gasoline-range hydrocarbons ($C_5\sim C_{12}$). Noble metal (Ru) was loaded to modify the catalytic activity of Co/SiO₂/HZSM-5 catalysts. The F-T synthesis performance of biomass syngas was also investigated over Co/SiO₂/HZSM-5 by activity test and catalyst characterization, where H₂ and CO₂ content in the syngas were the main influence factors. And the whole route of biomass to liquid fuels(BTL) was roughly analyzed to optimize the efficiency of F-T synthesis from biomass. The results obtained are listed below

1. The high dispersion degree of cobalt particles resulted from high surface area of the supports, but the strong acidity of zeolite decreases this tendency. When the zeolite (USY、H β 、HZSM-5) with different SiO₂/Al₂O₃ ratio was used along with mesoporous SiO₂ (9nm) as hybrid supports, the large surface area of SiO₂ dispersed zeolite particles and reduced the acidity of zeolite without meso-pore structure destruction. The meso- and micro-pore structure of tailor-made Co/SiO₂/Zeolite catalysts combined the advantage of quick diffusion rate and high shape selectivity to $C_5\sim C_{12}$, which increased the hydrocarbon yield to 150 g/Nm³. HZSM-5(38) was better than the other two zeolites during F-T synthesis.

2. Loading small amount of noble metal(Ru) increased the dispersion degree and reduction of Co/SiO₂/HZSM-5 catalysts by H₂ spillover. When Ru content was 1~2wt% on Co/SiO₂/HZSM-5 catalyst, the increase degree of reduction degree at 150-400°C was high. Although the hydrocarbon yield was increased when Ru loading amount was higher than 2wt%, the accelerated CO hydrogenation rate derived from high Co dispersion degree and reduction resulted in low space-time yield of $C_5\sim C_{12}$. The characterization of the used catalyst implied the carbon species deposited were hydrocarbons from F-T synthesis. And the decreased carbon depositing amount was due to the dissociative adsorption of H₂ on Ru surface and H_{ads} spillover from Ru to Co surface.

3. Proper amount of CO₂ in biomass syngas increased CO₂ conversion, but decreased CO conversion and total carbon conversion because of relatively slow hydrogenation rate of CO₂ and the competing adsorption of H_{ads} between CO and CO₂. But CO₂ conversion would be debased when quite amount of CO₂ played as diluting

gas without being catalyzed. While the product selectivity still showed typical F-T distribution model, resulted from CO hydrogenation in CO and CO₂-containing biomass syngas. The proper H₂/C ratio also affected the total synthesis results. 7.5% CO₂ in the biomass syngas(C) inhibited WGS reaction and decreased the re-oxidation of Co-based catalysts, which kept the carbon usage and F-T performance at high level. The carbon species in the used catalysts were mainly hydrocarbons and carbon deposition. The favorable hydrocarbon yield and space-time yield of C₅~C₁₂ were achieved at T=250°C, P=2.0~2.5MPa, WHSV=6.27~12mg/g_{cat}/h

4. For liquid fuel synthesis, the “Once-through” route combined with power generation from unconverted tail gas has higher efficiency with easier maintenance than 100% syngas conversion. And to increase H₂ content is the primary task for stoichiometric adjustment of syngas composition and the key factor that affect efficiency of biomass to liquid technology. Both reformation and decarbonization of crude biomass gas can get fine BTL results.

Keywords: Co-based catalyst, Ruhenium, F-T synthesis, Gasoline-range hydrocarbons((C₅~C₁₂)), Biomass syngas

目录

摘 要.....	I
ABSTRACT.....	III
目录.....	VI
1.1 引言.....	1
1.2 煤/天然气/生物质 F-T 合成油品燃料概况及进展.....	1
1.2.1 煤基 F-T 合成油品燃料的发展概况.....	2
1.2.2 天然气基 F-T 合成油品燃料的发展概况.....	2
1.2.3 生物质基 F-T 合成油品燃料的发展概况.....	3
1.2.4 国内 F-T 合成油品燃料进展.....	5
1.2.5 F-T 合成的产物控制研究.....	6
1.3 负载型 Co 基催化剂对 F-T 合成产物调控的影响.....	7
1.3.1 负载型 Co 基催化剂的组成.....	7
1.3.2 贵金属对 F-T 合成产物调控的影响.....	7
1.3.3 载体对 F-T 合成产物调控的影响.....	8
1.3.4 Co 分散度和还原度对 F-T 合成产物调控的影响.....	12
1.3.5 Co 基催化剂中 Co-载体物种的形成及对活性的影响.....	12
1.3.6 Co 基催化剂的失活.....	13
1.3.7 新型 Co 基 F-T 合成催化剂的研究.....	13
1.3.8 F-T 合成机理和动力学.....	14
1.4 CO ₂ 加氢催化转化为燃料的研究进展.....	15
1.4.1 CO ₂ 加氢甲烷化反应研究.....	15
1.4.2 CO ₂ 加氢合成醇醚燃料的研究.....	16
1.4.3 CO ₂ 加氢合成低碳(烯)烃的研究.....	16
1.4.4 合成气中 H ₂ /CO ₂ /CO 转化的机理.....	17
1.4.5 CO ₂ 加氢催化转化的利用前景.....	17
1.5 存在问题.....	18
1.6 课题的提出及研究内容.....	18
参考文献.....	18
第二章 实验装置及分析方法的建立.....	25
2.1 引言.....	25
2.2 原料.....	25
2.3 催化剂制备.....	25
2.4 催化剂的 F-T 反应性能测试.....	26
2.4.1 F-T 反应系统.....	26
2.4.2 反应性能测试 F-T 反应系统.....	26
2.4.3 F-T 合成产物分析.....	26
2.4.4 F-T 反应中各物理量.....	27
2.5 催化剂的表征.....	28
第三章 硅胶和分子筛载体对 Co 基催化剂合成汽油类烃(C₅~C₁₂)的影响.....	31

3.1 引言	31
3.2 SiO ₂ /HZSM-5 复合载体对 Co 基催化剂 F-T 合成的影响	32
3.2.1 实验部分	32
3.2.2 Co/SiO ₂ /HZSM-5 催化剂的表征	32
3.2.3 Co/SiO ₂ /HZSM-5 催化剂的 F-T 合成结果	38
3.3 分子筛类型对 Co/SiO ₂ /Zeolite 催化剂 F-T 合成性能的影响	42
3.3.1 实验部分	42
3.3.2 Co/SiO ₂ /Zeolite 催化剂的表征	42
3.3.3 Co/SiO ₂ /Zeolite 催化剂的 F-T 合成结果比较	49
3.4 小结	55
参考文献	56
第四章 Ru 助剂对 Co/SiO₂/HZSM-5 催化剂合成汽油类烃 (C₅~C₁₂) 的影响	59
4.1 引言	59
4.2 实验部分	60
4.3 结果与讨论	60
4.3.1 Ru-Co/SiO ₂ /HZSM-5 催化剂的表征	60
4.3.2 Ru-Co/SiO ₂ /HZSM-5 催化剂的 F-T 合成性能	65
4.3.3 F-T 反应后 Ru-Co/SiO ₂ /HZSM-5 催化剂的表征	70
4.4 小结	74
参考文献	75
第五章 生物质合成气合成汽油类烃 (C₅~C₁₂) 的研究	77
5.1 引言	77
5.2 CO ₂ 加氢的 F-T 反应热力学分析	78
5.2.1 温度对 CO 和 CO ₂ 加氢的 F-T 反应热力学影响	78
5.2.2 合成气组成对 F-T 合成平衡的影响	79
5.3 生物质合成气的 F-T 合成研究	84
5.3.1 实验部分	84
5.3.2 生物质合成气中 CO ₂ 含量对 F-T 合成的影响	84
5.3.3 生物质合成气中 H ₂ 含量对 F-T 合成的影响	87
5.3.4 三种生物质合成气对催化剂稳定性的影响	88
5.4 F-T 合成条件对 Co/SiO ₂ /HZSM-5 催化剂 F-T 合成的影响	93
5.4.1 合成温度的影响	93
5.4.2 合成压力的影响	95
5.4.3 质量空速的影响	95
5.5 小结	96
参考文献	97
第六章 生物质合成汽油类烃的技术经济可行性分析	99
6.1 前言	99
6.2 影响生物质合成气制备成本的关键过程	100
6.2.1 固体生物质气化	100
6.2.2 氧气的制备	100
6.2.3 脱碳工艺	100

6.2.4 生物质粗燃气组分调节工艺	101
6.3 生物质合成气 F-T 合成系统计算分析	101
6.3.1 生物质富氧-水蒸汽气化合成气的完全 F-T 转化计算	102
6.3.2 生物质富氧-水蒸汽气化合成气的单程转化-联产电力工艺路线优化	103
6.4 小结	109
参考文献	109
全文总结与研究展望	111
攻读博士学位期间发表的学术论文目录	115
致 谢	116

第一章 前言

1.1 引言

随着世界原油资源的日益缺乏和原油价格的波动,能源消费结构从石油依赖型逐渐向石油、煤、天然气、核能、生物质能等联供型转变。我国经济的可持续发展,也使得洁净高效的汽/柴油燃料需求越来越迫切。我国具有“富煤、贫油、有气”的化石能源分布和丰富的生物质来源,煤/天然气/生物质转化而成的合成气可在费托((Fischer-Tropsch, F-T)合成催化剂上进一步催化转为油品燃料,因此 F-T 合成的研究对解决我国油品短缺的现状具有重要意义。

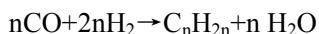
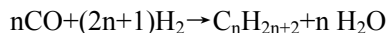
以煤为原料合成油品燃料已经在南非进行大规模研究和工业应用,从 90 年代开始的世界范围内天然气重整转化为油品燃料研究正方兴未艾。这些工艺多采用合成气经 F-T 法合成重质烃,再经加氢裂解或异构化转化为汽/柴油或石蜡的“两段式”合成路线,合成成本较高。如能降低合成气成本及减少后续裂解及加氢等处理成本,将提升合成油品燃料的经济竞争性。

从生物质出发,经气化、催化合成含氧燃料(醇/醚/酯)和烃类燃料(汽油/柴油)的 BTL(Biomass to liquid)技术,以农林废弃物为原料,扩大了原料来源,是目前替代燃料 XTL(天然气制油 GTL、煤制油 CTL 和生物质制油 BTL 的总称)技术的重要组成部分,也是各国当前重点发展方向。其中 F-T 法得到的合成油在化学成分和燃料特性上与现有车辆技术体系和基础设施兼容程度高,且不含硫、氮、重金属和芳烃,并减少了污染物和 CO₂ 排放,是摆脱石油战略“最感兴趣的选择”,可望在中长期发挥重要作用。生物质合成汽/柴油技术在实验室的基础研究正在展开,但主要技术尚待完善和面临的成本挑战,还没有大型商业化工厂投入运行。

目前,煤/天然气基合成气 F-T 合成油和生物质气化分别有工业生产装置和成熟生产工艺。因此,以生物质为原料合成油品燃料的关键技术在于两段技术的匹配和集成。传统以煤/天然气为原料,开发的 Co 基或 Fe 基 F-T 合成催化剂上汽油类烃选择性较低,且对于生物质合成气(氢/碳比低,CO₂ 含量高)的催化活性低,寿命短。寻找合成气总碳利用率高、汽/柴油选择性高、稳定性良好的催化剂及生物质合成气组分调变处理仍是生物质合成油品燃料研究的关键。

1.2 煤/天然气/生物质 F-T 合成油品燃料概况及进展

F-T合成实质为合成气（CO+H₂）在Fe、Co基催化剂上发生的一系列复杂平行或顺序反应，包括了合成烃的主反应和生成少量醇/醛含氧化合物或析碳等副反应。合成烃类物质可以从甲烷至重质烃[1]。



因此，理论上任何可能转化为 CO 和 H₂ 的原料均可应用于生产 F-T 液体燃料（FTL）。F-T 合成烃类产物的碳链增长基本服从聚合反应机理，即每次碳链增长均是单个-CH₂-物种加到增长的碳链中，产物分布符合 Anderson-Schulz-Flory (ASF)分布规律[2]。F-T 合成产品纯度高，几乎不含 S、N、重金属和芳烃等，燃料燃烧过程中烟尘排放量也有所降低，这一过程与石油路线相比表现出一定的优势。随着原油价格及供应不稳定等限制的加剧，新一轮能源革命也使 XTL 技术焕发新的活力，驱动了世界范围的 F-T 合成能力扩张[3]。

1.2.1 煤基 F-T 合成油品燃料的发展概况

煤基 F-T 合成油品燃料技术即间接煤液化自 1923 年首先在德国发现，富煤缺油的南非从 20 世纪 50 年代已经开始了大规模研究和工业应用。拥有 Sasol 浆态床、流化床、固定床等工艺。煤间接液化不依赖煤种，操作条件温和，可在 250℃、15~40atm 下操作。先将煤气化后，高 H₂/CO(1.5~2.1)比的合成气进入固定床反应器或低 H₂/CO(0.5~1.0)比的合成气直接进入浆态床反应器合成烃，不同链长的烃产物经加工改质后可得汽油/柴油/煤油等。从技术方面考虑，间接液化的核心部分是 F-T 合成环节。实际操作中，间接液化煤耗为 4.5~5 吨煤/吨油（南非）。南非 Sasol 公司当前生产能力约为 175,000bpd，已形成大规模的商业化运行。美国能源部支持的 5,000 bpd CTL 示范项目将在 Pennsylvania 开工。一些大型项目也在其他国家相继开展计划[4]。

1.2.2 天然气基 F-T 合成油品燃料的发展概况

从 90 年代开始的世界范围内天然气重整转化为油品燃料研究正方兴未艾[5]。特别以偏远地区的天然气为开发对象，生产中等馏分汽/柴油是这股研究热潮的重心。目前主要有 Shell 公司中间馏分油（SMDS）工艺、Sasol 公司淤浆床(SSPD)和 SAS 工艺、Exxon 公司(AGC-21)工艺、Syntroleum 公司(Syntroleum)工艺、Mobil 公司 MTG 工艺。SMDS 采用列管式固定床反应器和钴基催化剂，

催化剂寿命 2 年以上。除了 Shell 公司在马来西亚（14,500 bpd）和 PetroSA 公司在南非（23,000 bpd）的工艺已实现工业化外，大量大型 GTL 工厂正在兴建或立项，预计到 2011 年世界范围内的 GTL 生成规模可达 200,000bpd[6]。

1.2.3 生物质基 F-T 合成油品燃料的发展概况

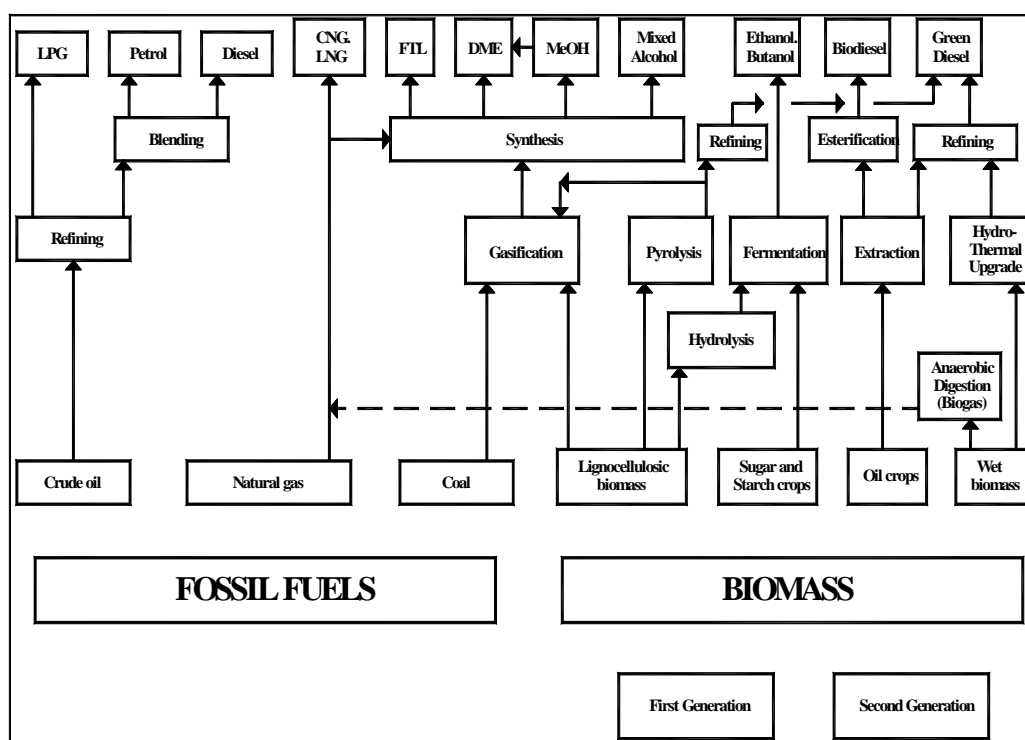


图 1-1 生物质生产液体燃料途径及与化石能源的对比[6]

Fig.1-1 Production pathways to liquid fuels from biomass and comparison with that from fossil fuels

在寻找可再生能源持续供应的驱使下，生物质能利用新技术-生产液体燃料的研究与应用在 20 世纪后期得到了快速的发展。主要发展了发酵、F-T 合成、热裂解等多种液化工艺。图 1-1 为化石燃料和生物质液体燃料技术对比。

热化学和 F-T 催化化学相结合的生物质合成液体燃料集成系统才刚刚起步，但已成为 C₁ 化学新分支，也是生物质气的新应用领域。该技术包括了与煤/天然气间接液化合成类似的工艺过程，也是先通过先进的生物质气化工艺，生产出高品质生物质气。合成气经调整氢碳比后，进入 F-T 合成过程。通过控制合成条件（温度、压力、H/C、催化剂等），得到如甲醇、二甲醚[7]、汽/柴油等产品[8]。

1.2.3.1 生物质气化制合成气和气体组分调节的主要途径

生物质原料及气化工艺不同，气化得到的生物质粗燃气组分有较大差别。但主要成分均为 N_2 , H_2 , CO , CO_2 , CH_4 等，通常氢碳比低， N_2 、 CO_2 、焦油和灰份含量高。而液体燃料或化学品的合成，需要清洁、满足一定化学当量比（尤其是氢碳比）的合成气，才能进一步按照 C_1 化学路线生产所需产品。在借鉴相对成熟的天然气重整、煤液化制合成气技术的基础上，各国学者发展了多种生物质气化工工艺，一些已进入成熟的商业化运营阶段[9]。其中，典型的代表如下表。

表 1- 1 典型的生物质合成气制备途径
Table1- 1 Typical conversion routes of biomass to syngas

Project	Characters
TNO-MEP Two stage gsification	1. Easilier transportion and gasification of bio-oil to high pressure syngas than gas compressor. 2. Separated plant of pyrolysis and gasifier. 3. High viscosity and instability of bio-oil
TNO-MEP Biomass/coal co-gasification	1.IGCC to get high thermal efficiency 2.Dependence of coal
Hynol (EPA) H_2 added gasification	1.Dependence of H_2 by water electrolysis or natural gas reformation 2. complex processing
MHI, NREL Gasification under pressure	1. Unitary biomass as feed 2.Difficulty of pressurized feeding

TNO-MEP 两段气化工工艺中，生物质先在常压、 $500^{\circ}C$ 下快速热解，获得生物油；生物油被以水蒸汽或氧气气化，获得合成气。TNO-MEP 生物质/煤气化-F-T 合成-联合发电系统中，生物质和煤粉混合进料，气化后的富 CO 合成气，分流一部分进入水煤气变换单元，调整 H_2/CO 比例以适应 F-T 合成单元，尾气进入燃气透平发电[10]。美国环保署和加州大学联合开发的 Hynol 生物质/天然气甲醇合成系统，采用加氢气化[11]。氢气来源为水蒸汽—甲烷重整单元和甲醇合成单元排出的含氢尾气。德国太阳能和氢能研究中心及意大利环境研究所采用分离 $60\%CO_2$ ，电解水补充氢；不分离 CO_2 ，电解水补充足够氢；分离 $95\%CO_2$ ，不补氢等 3 种工艺来调节生物质合成气成分，并对转化效率和甲醇成本进行了评价。Hawaiian 大学开发的加压生物质气化途径，完全使用生物质为原料，系统效率高，引起了许多研究机构的兴趣[12]。日本三菱重工（MHI）/美国能源部所属国家可再生能源实验室（NREL）也开展单纯以生物质为原料，加压气化技术[13]。但

加压气化存在生物质进料困难问题,尚有待完善解决。且大部分仍不能摆脱对煤、天然气等常规能源的依赖[14]。

1.2.3.2 生物质合成气合成油品燃料现状

合成醇、醚等含氧化合物和高品质汽/柴油是生物质间接液化转化为液体燃料主要两种方向。前者技术比较成熟,如上述 Hynol Process 示范工程, NREL 的 Biomass methanol 项目和 Volvo 等公司的 Bio-DME 工程计划[15]。

生物质合成汽/柴油的开发才刚刚起步,已被寄与重望,被称为“来自太阳的优质液体燃料(SunDiesel)”。欧盟 2003/30/EC 指令推荐各成员国在 2005 年底消耗的生物汽油和生物柴油量占 2%,在 2010 年底,将要求达到 5.75%[16]。德国 CHOREN 公司成功开发了生物质间接液化制备柴油的 Carbo-V 技术,并于 2002 年开始进行 200 吨/a 合成柴油的中试示范装置的运行。最近该公司在德国 Freiberg/Saxonia 合资兴建商业化生物质合成 F-T 燃料工厂,预计 F-T 柴油为 1.5 万吨/a。该技术与煤气化循环利用(Integrated gasification combined cycle, IGCC)相同,将燃料生产和能源供应联合起来,引入“一次转化”(once through)概念,将反应尾气联合供热和发电,可降低再循环压缩成本和提高整体效率。

1.2.3.3 生物质合成气合成油品燃料趋势

总的来讲,生物质气化工艺和设备已实现商品化。生物质合成油品的研究才刚刚升温,合成油品在与现有车辆技术体系和基础设施兼容性和尾气排放方面的优势,可望在中长期发挥重要作用[17]。在生物质气化和 F-T 合成两段各自成熟技术的匹配和集成研究中,仍有很多问题急需解决[18],大型生产工艺和配套设备还需进一步攻关研究。由于目前生物质气化技术效率不高,为满足合成液体燃料所需氢碳比要求,在反应气中加入电解水或天然气重整得到的 H_2 ,也造成工艺流程复杂、经济性差等不足。合成气制造成本往往占总成本的 50~70%,也成为影响生物质合成燃料经济性的关键。

1.2.4 国内 F-T 合成油品燃料进展

中国科学院山西煤化所从 80 年代开始的 F-T 合成研究[19]。研制的新型 Co 基催化剂,性能接近 SMDS 催化剂[20]。煤间接液化基础性研究也已经完成,整个流程已经打通。水煤气变换反应的技术开发已产业化,其中包括反应器在内的所有设备和控制系统均可在国内制造。1997~2000 年,煤炭科学研究总院分别

同德国、日本、美国等有关政府和公司合作，完成了神华煤、云南先锋煤和黑龙江依兰煤在国外中试装置上的放大实验和煤直接液化示范厂可行性研究，估计 2007 年全国合成油产量约为 20,000bpd。神华集团与 Sasol 合作的两个规模为 120,000 bpd CTL 项目有望在 2013 年开工[21]。

1.2.5 F-T 合成的产物控制研究

经典 F-T 合成中，烃类产物选择性一般遵循 ASF 分布规律，只有 CH₄ 和重质烃有较高选择性，汽油馏分 C₅~C₁₂ 和柴油馏分 C₉~C₂₅ 的选择性均不超过 50% [22]。为了提高油品燃料的合成效率，一个重要的概念是尽量提高 F-T 产物的碳链增长因子 α ，高选择性的合成重质烃（蜡）为中间产物；再经工业成熟的加氢裂解和加氢异构化分子筛等催化剂，转化为优质柴油和航空煤油等中间馏分油或成品油[23]。上述几大石油公司和国内山西煤化所开展的煤/天然气 F-T 合成汽/柴油技术中多采取上述“两段式”工艺。通过改变工艺过程参数，可选择生成目标产品，包括单产汽油、油—蜡联产、油—气联产、油—润滑油—蜡联产等。

合成气 (CO+H₂) → F-T 合成 → 加氢或异构化 → 汽油、柴油或石蜡

其中合成气制备、F-T 合成和加氢异构化/裂解三部分投资分别占总投资的 60%，25~33% 和 10~15% [24]。该合成工艺前期资金投入巨大，当天然气价格 <0.5 元/m³，合成油价格 <23.5 \$/b 时，才可与石油形成微弱竞争优势。且 F-T 合成的重质烃如不能及时转化，在催化剂表面积碳也严重影响了催化剂寿命[25]。因此，如要进一步使合成油产品逐步占据石油市场，必须降低成本。目前通过造气步骤大幅降低投资的可能性不大。因此，调整、改进现有工艺条件或研究新型的 F-T 合成油催化剂体系，使合成气直接合成汽/柴油馏分段产物，取消传统重质烃改质加工部分费用，是进一步降低合成油成本的有效手段[26]。

F-T 合成受到温度、压力、空速、反应介质、原料气组成及反应器类型等条件的限制，为了取得较高的液体油品时空产率，F-T 合成条件一般选择在压力 0.5~3.0MPa 和温度 200~300℃ 范围内。多数研究显示调控合成条件对产物有一定的影响，可使产物分布稍稍偏离 ASF 分布，但不能从根本上改变产物选择性[27]。使 F-T 定向合成一定碳链汽/柴油产品的控制问题是由动力学控制的反应步骤决定，这也一直是 F-T 研究的热点和难点。从催化剂出发开展研究依然是特别需要解决的核心问题，相当多的工作是围绕此展开。

1.3 负载型 Co 基催化剂对 F-T 合成产物调控的影响

1.3.1 负载型 Co 基催化剂的组成

第Ⅷ组金属都有相当的 F-T 合成活性, 合成产物的碳链增长因子顺序为 $\text{Ru} > \text{Fe} > \text{Co} > \text{Rh} > \text{Ni} > \text{Ir} > \text{Pt} > \text{Pd}$ [28]。Ni 催化剂易形成羰基镍和甲烷; Ru 低温活性最高, 但价格昂贵, 限于基础研究; Rh 易于生成含氧化合物。只有 Fe 和 Co 才被广泛研究和应用于工业生成。与 Fe 基催化剂相比, Co 基催化剂在 F-T 合成中具有高单程转化率、高碳链增长活性、低含氧化合物选择性, 低水煤气变换活性、不易积碳和中毒等优点。结合现代低温 F-T 合成趋势, 被认为是代表了未来 F-T 合成催化剂方向, 适合在固定床反应器上使用。目前, 需要解决的关键问题是降低合成对原料气氢碳比要求和较贵的价格问题。负载型或浸渍型 Co 基催化剂的研究最为广泛[29]。

负载型 Co 基催化剂主要包括活性金属 Co 和助剂。按功能上分, 助剂可分为载体助剂及电子助剂。载体如 SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , 活性碳, 分子筛等通常具有高比表面积, 起分散活性组分, 增加可利用活性 Co 表面积的作用, 还可稳定催化剂结构, 防止烧结及提高催化剂机械强度等, 有的载体助剂如分子筛还可改变催化剂的织构结构, 对合成产物有择形选择作用[30]。电子助剂的加入会改变催化剂活性 Co 相的电子轨道结构, 加强催化剂与反应物之间的相互作用。电子助剂包括贵金属助剂 (Ru、Rh、Pt、Ir、Re 等)、过渡金属助剂 (V, Cr, Mn 等) 和氧化物助剂 (ZrO_2 , TiO_2 等)、稀土助剂 (La、Th、Ce、 ThO_2 、)、碱金属助剂 K 等。

1.3.2 贵金属对 F-T 合成产物调控的影响

贵金属 Ru 是目前发现活性最好和抗积碳能力最强的 F-T 合成金属, 对于高分子量直链烷烃的选择性非常高, 但价格昂贵只能作为电子助剂少量加入[31]。Tsubaki 等发现贵金属对 $10\text{Co}/\text{SiO}_2$ 活性的提高顺序为: $\text{Ru} > \text{Pd} > \text{Pt}$, Ru 促进催化剂中 Co 的还原, Pt 和 Pd 则通过形成 Pt-Co 和 Pd-Co 合金提高 Co 的分散度[32]。TPSR 实验发现 Ru, Pd 和 Pt 助剂通过氢溢流促进催化剂表面 Co_3O_4 相及与非活性 Co-载体物相的还原, 对 CO 吸附解离能力也有所提高, 提高了 CO_{ads} 加氢活性[33]。Iglesia 证实 Ru 的加入使 Co/TiO_2 催化活性提高三倍, C_5^+ 选择性从 84.5% 提高到 91.2%[34]。Jacobs 等分别以 Ru, Pt 和 Re 为助剂, 对 $15\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 改性, 认为前两者降低了 Co 还原温度, Re 主要是影响 Co-载体物种的还原[35]。

多数实验证明少量 Ru 的加入, 可提高催化剂在工业还原条件下还原度, 提高催化剂的稳定性并且失活的 Ru-Co 催化剂可以在低于单金属 Co 催化剂的再生温度下用 H₂ 处理再生, 但对于会否提高 Co 分散度及催化转化速率 (TOF) 则有不同观点[32, 36, 37]。

1.3.3 载体对 F-T 合成产物调控的影响

考虑到载体本身往往是固体酸碱和具有丰富孔结构的物质, 载体特性影响 Co 物种的晶粒大小和晶粒取向、还原度、分散度和 Co-载体相互作用, 影响到反应物种和产物在催化剂表面上吸附和扩散状态, 并最终影响 F-T 合成性能。选择合适载体, 可改变 F-T 合成历程及通过择形选择作用提高特定产物选择性。

1.3.3.1 载体类型对 F-T 合成产物调控的影响

1.3.3.1.1 传统载体

传统 SiO₂ 载体对金属 Co 呈惰性, 比表面积高, 主要起分散、隔离金属晶粒作用, 国际上以 Shell 公司研发为主[20]。Al₂O₃ 由于有酸性, 存在较强的 Co-载体相互作用, 更易形成 Co-Al₂O₃ 表面化合物, 降低催化剂活性, 需要对载体进行改性或添加少量贵金属助剂, 以 Sasol, Gulf/Chevron, Statoil 研发为主。TiO₂ 活性高, 但比表面低, 在 Co-载体间存在强相互作用 (SMSI) [38], 需要以 SiO₂、Al₂O₃ 或 ZrO₂ 等改性和添加贵金属助剂提高 Co 还原度和催化剂再生能力, 国际上以 Exxon, Mobil 研发为主[39]。Iglesia 等人发现 Co/SiO₂, Co/Al₂O₃, Co/TiO₂ 催化剂上重质烃产物含量各不相同, 但产物最高碳数均达 50 以上[40]。据文献报道, 此类催化剂的 F-T 产物中硬蜡含量在 35% 以上。如果要得到合成中间汽/柴油 (C₅~C₂₀) 馏分则需要进一步加氢或裂化处理, 这也是当今工业 F-T 法合成汽/柴油的主要方法。

1.3.3.1.2 分子筛载体

分子筛是具有分子量级规整孔结构的硅铝酸盐晶体, 不同分子可以通过分子筛孔道得到有效分离。分子筛内表面孔道和孔腔中的阳离子可以被交换, 外表面可以通过化学气相沉积法 (CVD) 进行修饰, 使分子筛的孔径和吸附性能可调, 从而实现催化和分离的精确控制[41]。在石油炼制行业中, 分子筛催化剂往往利用自身酸性和孔道特性来实现重油向轻油的转化和异构化[42]。在煤/天然气合成油工艺中, 分子筛也是 F-T 合成的重质烃类加氢异构化/裂解的重要催化剂。分

分子筛载体比表面积大，孔径可调，其特殊的孔道结构可“拦截”F-T合成中碳链增长中间物，使产物偏离ASF分布，阻碍重质烃生成[43]。分子筛的酸中心还与重质烃脱水、聚合、异构、裂解、脱氢、环化等二次反应有关，是一种极有潜力的载体[44]。分子筛和传统Co基催化剂物理混合后，在提高短链烃选择性的同时，重质烃并没有完全被抑制[45]。从这种物理混合催化剂的构造特性及产品分布来看，似乎重质烃在分子筛酸性位上的裂解和异构化是随机发生的。

微孔分子筛载体

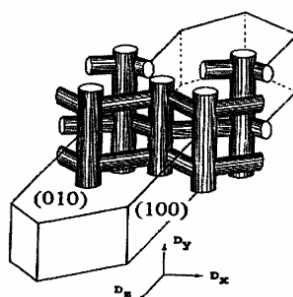


图 1-2 MFI 分子筛晶体结构

Fig.1-2 Crystal structure of MFI zeolite

微孔沸石分子筛 Y, β 和 ZSM-5 等常被用作催化剂载体，制备双功能 Co 基催化剂[46]。ZSM-5 分子筛是一种具有 MFI 拓扑结构的分子筛，二维孔道结构见错误！未找到引用源。。进入分子筛孔道中的金属粒子，处于受几何限制的环境中，有效地阻碍了重质烃的生成，使产物烃偏离 ASF 分布， $C_3 \sim C_{11}$ 烃含量增多，且原来的直链烃变成了支链烃[47]。ZSM-5 表面强酸性也对 F-T 生成烯烃的异构化和芳构化等二次反应有利，重质烃能够彻底消失，避免了传统低酸性载体上催化剂的后续处理步骤，但合成产物中出现少量芳烃[48]。而直接将 Co 负载在沸石分子筛上，F-T 合成结果并不乐观。主要原因是活性金属与分子筛间强相互作用导致了 Co 的低还原度，只能获得低 CO 转化率[49]。

中孔分子筛载体

中孔分子筛孔径介于 2.0~50nm，其中介于 2.0~10nm 之间的为介孔分子筛。中介孔分子筛孔径大且可调，在大分子催化方面大有前景。介孔分子筛载体主要有 M41S 系列（MCM-41, MCM-48 和 MCM-50 等），HMS, MSU-X, FSM-16, SBA, KIT-1 和 CMI-1 等。

中介孔分子筛与微孔分子筛及无定形载体相比，特点有（1）介孔分子筛较大的可调变孔径，为碳链较长的烃类分子在孔道内移动或固载提供了可能。如 Y 型微孔分子筛虽然有直径为 1.3nm 的超笼，但重质烃常会堵塞其 0.7nm 的孔道；（2）中介孔分子筛合成过程中硅羟基的不完全缩合使得介孔分子筛孔道内表面和外表面存在丰富的可功能化硅羟基（Si-OH）。大致分为：自由羟基，双羟基和相邻羟基。这也是介孔分子筛表面化学改性的基础，但水热稳定性差是中介孔分子筛载体应用的主要制约因素。

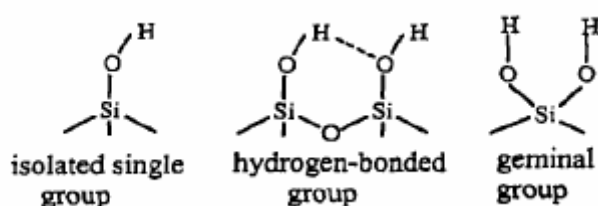


图 1- 3 介孔分子筛孔道内 Si-OH 的三种主要存在形式
Fig.1- 3 Si-OH types in the pore channels of mesoporous zeolite

近几年，研究者进行了大量的中介孔分子筛负载 Co 基催化剂研究[50]。Ohtsuka 比较了中孔 MCM-41（2.7~2.9nm）和 SBA-15（3.5~13nm）载体上 Co 基催化剂的 F-T 性能，两者的 $C_{10}\sim C_{20}$ 选择性均达到 27% 以上[51]。Martinez 系统研究了制备条件对 Co/SBA-15 合成性能的影响[52]。银董红等人制备了一种具有直通道孔道和短程六角对称特征中孔 HMS 分子筛，15Co/HMS 的 CO 转化率达到 93%， C_5^+ 选择性为 75.6%[53]。随 HMS 载体孔径增大，会提高产物中重质烃选择性和活性。Wei 等[54]在浆态床反应器上，研究了 Al-Si（铝硅酸盐）中孔材料上 Co 基催化剂的 F-T 性能， CH_4 选择性随着载体骨架 Al 含量增加而减少，产物集中分布在 $C_{10}\sim C_{20}$ 。柱撑蒙脱土（PILM）也被用于 F-T 催化剂制备，其二维孔道不易为积碳堵塞[55]。通过引入不同柱撑剂调节孔大小，实现高辛烷值支链液态烃的选择性催化。研究学者发现炭纳米管为钴催化剂载体时，高空速 $9400h^{-1}$ 下可得到较高 C_5^+ 选择性，且具有良好稳定性[56]。

1. 3. 3. 2 载体孔道对 F-T 合成产物调控的影响

CH_4 选择性随载体孔道尺寸的减少而升高被认为是传质影响的结果[57]， H_2 在液态烃填充的孔道内扩散能力高于 CO，导致孔道内 H_2/CO 升高，因此 CH_4

选择性增强。Bessel 认为在固定床上，孔结构对催化剂活性的影响是由于扩散或阻滞效应，阻止反应物到达活性 Co 位，而重质烃选择性则取决于载体酸性[58]。Vanhove 等[59]发现当金属 Co 负载量低的，金属主要分布在载体的孔内表面，一些烃产物被限制在酸性载体微孔中，随滞留时间的延长而发生氢解，轻质烃增多，存在载体的孔径效应。而对于 Co 负载量大的情况，由于金属主要分布在载体外表面，以上孔径效应不再显著。Saib 研究了孔径从 2~15nm 变化的 20wt%Co/SiO₂ 催化剂，当载体孔径为 10nm 时，合成活性和长链烃 C₅⁺选择性达到最大，与扩散能力有关[60]。Lapszewicz 则认为孔道改变的是浆态床层中 H₂ 和 CO 在催化剂表面的吸附性质而不是传质性质[61]。

大孔硅胶负载 Co 比细孔负载的具有更高的 C₅⁺选择性，虽然一度认为这是反应物扩散限制或吸附的结果，但 Khodakov[50]和 Panpranot[62]指出这与孔结构改变了金属的分散度、还原度有关。在小孔中 Co 晶粒较小，Co 还原度及活性均较低，而 CH₄ 选择性则升高。实际上，传统 SiO₂ 或 Al₂O₃ 载体具有不规整孔道结构和宽的孔径分布，很难得到影响 F-T 合成的确切孔道特征，而且反应产物蜡和催化剂积碳也会堵塞一部分孔道，影响了产物在孔道内的停留时间。即使有规整的孔道结构的分子筛载体，由于载体孔道的变化很可能改变金属晶粒大小，影响催化剂分散度等诸多因素。

1.3.3.3 载体表面酸性对 F-T 合成产物调控的影响

常用的氧化物载体一般能提供 Lewis 酸位（L 酸）和 Bronsted 酸（B 酸），酸强度大小顺序：Al₂O₃> Nb₂O₅> TiO₂> ZrO₂>SiO₂。Co 负载到强酸性载体上将促进烃的氢解与异构化反应，一般会使 F-T 产物中低碳烃选择性增加。载体表面酸性还可影响金属-载体间的相互作用，促进金属分散度提高，但形成的难还原的金属-载体表面化合物，导致催化剂还原度和活性降低[63]。

微孔分子筛为载体时，其表面酸性较强且孔径较小，反应产物在孔道中不易扩散移出，烯烃产物更易发生加氢裂解，形成低碳烃或异构化和芳构化等二次反应。一般沸石分子筛骨架硅铝比越低，载体表面强酸位增多，支链烃产物增多[26, 64]。Bessell[58]系统研究了载体（硅藻土，SiO₂，Al₂O₃，沸石和膨润土等）的表面性质（酸性和比表面积）对 F-T 合成的影响。高比表面载体上 Co 的 F-T 活性高，产物中烃的选择性则依赖于载体酸性，低酸性载体催化剂的产物主要为典型

的直链烃如蜡或柴油，而具有较强酸的载体上因为有二次反应，得到更多支链烃产物。董银红的研究表明分子筛的酸性增强会降低活性位数量和 F-T 活性[53]。Iwasaki 发现负电荷的中孔 SCMM-1 载体上产物主要是烯烃和异构烃；而无电荷的中孔 SCMM-2 上以正构烃多，他们认为分子筛的孔径效应和表面效应共同影响了载体表面 Co 原子的化学态及对 CO 的化学吸附[57]。从总体上说，载体对催化剂性能的影响复杂而多样，不能从一个方面完全解释。

1.3.4 Co 分散度和还原度对 F-T 合成产物调控的影响

Co 基催化剂的活性除跟其本征催化活性有关，还取决于表面活性 Co 的数目、Co 分散度和还原度。Co 分散度与 Co-载体相互作用有关，作用越强，Co 分散度越高，暴露于催化剂表面的 Co 晶粒数越多，但强 Co-载体相互作用，升高了 Co 还原温度，使 Co 原子聚集程度加大，又降低了 Co 分散度。小晶粒 Co（直径 $<5\sim 6\text{nm}$ ）在产物水存在下，也极易氧化而迅速失活[35]。而弱的 Co-载体相互作用，虽然可使还原温度降低，但在催化剂浸渍和干燥过程时，不能稳固 Co 前驱体晶粒。可见，得到高分散度且稳定的钴晶粒并不容易。

目前，对于 Co 晶粒结构与反应活性关系的认识已基本趋一致：在低压（ 0.1MPa ）和低转化率（ $<10\%$ ）时，载体结构对 F-T 合成活性有影响，属于结构敏感性反应[65, 66]。高转化率和高还原度的 Co 基催化剂上 F-T 合成则为非结构敏感反应，催化剂的单位活性与其分散度无关[67]，也即在充分还原的 Co 催化剂上 CO 加氢比活性（转化频数，TOF）不随金属分散度的改变而改变。而关于分散度和还原度对烃产物选择性影响的认识则存在较大分歧。表面科学研究结果也表明，暴露的 Co 单晶[0001], [1012]或[1120]面上 CO 加氢具有相同的活化能（ 70kJ/mol ），碳链增长因子却随金属 Co 晶面不同而不同[29]。Reuel[65]等认为烃类产物的平均碳数与金属分散度近似成反比。而 Iglesia 和 Kikuchi[68]指出 Co 基催化剂活性及 C_5^+ 均随金属晶粒的减小而增加。

1.3.5 Co 基催化剂中 Co-载体物种的形成及其对活性的影响

Co-载体的强相互作用使得 Co/SiO₂ 催化剂分散度提高的同时增加了 Co-载体物种（硅酸钴）的生成可能性[69]，该物种只能在高温下才能被还原。虽然 SiO₂ 被认为是惰性载体，但负载量超过 35%，依然可能会与载体发生相互作用[70]。据文献报道 Co₂SiO₄ 的形成与催化剂制备方法及所用钴源种类密切相关[71]。周

玮等认为 $\text{Co/ZrO}_2/\text{SiO}_2$ 催化剂中, 硅酸钴物种的生成是催化剂失活的主要原因, 硅酸钴的生成还被认为与产物水分压有关, 约 5%Co 转化为 Co_2SiO_4 [72]。对于与 Co 作用较强的 Al_2O_3 或 TiO_2 载体, 更容易分散金属 Co, 也更易形成 Co-载体物种 (如 CoAl_2O_4 , CoTiO_3) [73]。在水蒸气存在的还原过程中, Co 离子更容易渗入载体内形成难还原度的 CoAl_2O_4 物种, 降低催化剂活性[74]。也有认为生成的 Co-载体物种不同于 CoAl_2O_4 尖晶石, 而是有 Co 缺陷的表面物种[75]。高温下 (>900K) 焙烧 $\text{Co/Al}_2\text{O}_3$, 也易因生成 CoAl_2O_4 尖晶石导致催化活性降低[76]。可见 Co 基催化剂中金属 Co 与载体的相互作用比较普遍, 并且这种相互作用将影响催化剂 F-T 过程的性能。

1.3.6 Co 基催化剂的失活

由于 F-T 合成过程中有水生成, 许多研究工作集中于水对催化剂失活的影响。高水分压可能造成催化剂失活, 其原因主要有: 催化剂中小 Co 晶粒被 H_2O 氧化并加强 Co 与载体之间作用。Kogelbauer 发现还原态 Co 在 220°C 下水热处理会生成难还原硅酸钴物种[77]。Jacobs 等发现虽然添加 Ru 或 Pt 助剂的 $\text{Co/Al}_2\text{O}_3$ 催化剂有较高初始 F-T 活性, 但在合成条件下, 由贵金属促进还原得到的小晶粒 Co 易被水氧化, 所以比未加助剂的催化剂更易失活[35], 在水分压低于 25% 时, 催化剂出现可逆失活, 当水分压高于 28%, 催化剂形成了类钴铝尖晶石, 出现永久失活。但 Rothaamel 研究结果表明, 水蒸气并未导致 TOF 减小, 只是使 F-T 合成中间体数量减少, XAFS 结果表明催化剂失活的主要原因还是烧结[78]。

由于 F-T 合成产物主要是直链烷烃, 含蜡较多, 因此催化剂表面易被重蜡覆盖而失活。在运转一段时间后, 常伴随着碳化钴物相的形成, 需对催化剂进行再生。如用沸点范围为 $170\sim 240^\circ\text{C}$ 的合成油, 在 170°C 温度下洗去催化剂表面蜡, 或者在 $203\sim 206^\circ\text{C}$ 下通入氢气, 使重质烃、石蜡加氢分解为低分子烃类和甲烷, 可恢复钴催化剂的活性。

1.3.7 新型 Co 基 F-T 合成催化剂的研究

降低 CH_4 等低碳烃的生成、提高目标烃类 (液体燃油、重质烃或烯烃) 的选择性始终是 F-T 催化剂研发的方向。在过去 20 年中, 随着测试技术的发展, 新型催化剂的探索及其制备技术的研究, 材料科学和催化化学取得了显著进步, 推动着合成气 F-T 合成的新型催化概念探索和新催化体系的设计、制备和应用。

一些研究者对传统载体提出了新的改进方法。例如, Tsubaki 将 SiO_2 溶胶浸渍于大孔商业硅胶中, 制备了双孔径载体[79]。Iglesia 提出蛋壳型催化剂的制备方法, 避免了大 Co 晶粒内 CO 的浓度梯度, 产品基本为 C_{10}^+ 烃类, 催化剂失活缓慢[80]。大连化学物理研究所开发的 $15\text{Co}2\text{Zr}/\text{AC}$ 催化剂具有低温高活性, 平均碳链增长因子为 0.78, 实现“一段式”合成气直接合成汽/柴油, 节省重质烃加氢或裂化获得汽/柴油的过程及装置投资[81]。新型分子筛材料的开发也为 F-T 合成高辛烷值芳烃、异构烃提供了新的发展方向[30]。

F-T 合成催化剂总的趋势是向着高价值化学品如汽/柴油和烯烃等的生产, 增加催化剂经济寿命的方向发展。新开发的催化剂既要从化学上解决活性、选择性问题, 还要考虑制备工艺简化, 成本低廉, 又要顾及催化剂的操作性能, 如强度和积碳性等。选用合适的催化剂载体, 开发出对汽/柴油馏分选择性高的催化剂体系不仅可以省去精制过程, 降低煤、天然气和生物质间接液化成本, 还可以提高收率, 有效降低能耗, 提高间接液化与常规石油产品生产方式的竞争力。

1.3.8 F-T 合成机理和动力学

经典 ASF 模型用碳链增长因子(α)描述产物分布, 其聚合机理模式为开发其它动力学模型奠定了基础。其数学表达式为:

$$M_n = (1 - \alpha) \alpha^{n-1} \text{ 或 } W_n/n = (1 - \alpha)^2 \alpha^{n-1}$$

$$\text{或 } \ln(W_n/n) = n \ln \alpha + \ln((1 - \alpha)^2 / \alpha), \text{ 其中 } \alpha = R_p / (R_p + R_t)$$

M_n 和 W_n 分别代表不同碳数烃的摩尔分数及重量分数, n 为碳数, α 为链增长因子, R_p 为链增长速率, R_t 为链终止速率。该模型简单明了地反映不同碳数烃的分布规律, 通常称为单 α 的 ASF 分布模型。对于特定催化剂, 一旦碳链增长因子 α 确定, 整个产物的分布也往往被确定, 即各碳数烃的选择性随碳数增加呈指数规律下降[1]。

虽然 ASF 模型较好地描述了 $\text{C}_4\text{-C}_{13}$ 范围内 F-T 合成产物分布的特征, 但越来越多的非 ASF 分布现象被发现, 如 CH_4 分率偏高、 C_2 分率偏低、产物分布在 C_{10} 附近产生“拐点”、烯烃分布随碳数增加呈指数下降以及碳链增长因子随碳数增加而增加。同时该模型也不能够预测 F-T 合成产物中异构烷烃及含氧化合物如醇、酸、醛、酮、酯、醚等的分布规律[2]。

随着实验检测技术的进步, 过去一直被认为是实验偏差的产物烃类呈非理想

ASF分布现象逐渐引起重视,发展了本体效应增强的烯烃再吸附碳化物理论[82]。即F-T合成初级产物 α -烯烃再吸附到催化剂上引起二次反应(加氢生成相应的烷烃、或引起新的链引发、增长、中止或异构化现象及加氢裂解等),引起偏离ASF现象,F-T产物由一次和二次反应共同决定。对影响烯烃再吸附及其二次反应的主要原因则发展了扩散传递效应增强(扩散)的 α -烯烃再吸附动力学模型[83]、烯烃在催化剂表面物理吸附效应[84]、烯烃在蜡相中溶解度效应[85]三种理论。另外有些研究者就烯烃再吸附的活性中心与初级烯烃生成的活性中心是否相同也存在一些分歧。

1.4 CO₂加氢催化转化为燃料的研究进展

CO₂是地球上最丰富的碳资源,由其引起的温室效应已给人类生态平衡带来了巨大的损失。因此,国际社会采取各种措施,一方面减少和控制CO₂排放,另一方面开发利用CO₂的新方法[86]。CO₂化学利用可分为无机化学利用和有机化学利用技术[87]。前者生成工艺比较成熟,多为碳酸盐类产品,后者主要通过催化转化将CO₂转化为小分子产品和其它具有高附加值,更有市场潜力的化工产品[88]。但CO₂热稳定性高且易还原、难氧化的特点使得实现CO₂直接化学转化有很大困难。目前开发的CO₂活化新方法主要有化学催化法、电化学还原法、微波活化法和等离子活化法等。90年代以来,以催化转化为主的CO₂有机化学利用取得了较大进展[89]。CO₂催化转化主要有以下几种途径:合成气中CO₂与H₂反应生成C₁化合物(甲烷、甲醇或二甲醚)或低碳(烯)烃、CO₂与CH₄反应生成合成气及低碳(烯)烃、CO₂与H₂O反应生成烃、醇类燃料。此外,日本学者首次报道了利用氧缺位磁铁Fe₃O_{4.8},把CO₂几乎100%转化为碳,为CO₂的固化开辟了新的途径。下面将重点讨论前两种转化技术[90]。

1.4.1 CO₂加氢甲烷化反应研究

CO₂甲烷化反应又叫做Sabatier反应[91]。化学反应式为: $\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$, 该反应为放热反应,大量的反应热可能促使温度升高而使合成难以进一步进行。甲烷化反应还与原料气的组成密切相关,高H₂/CO₂比有利于提高甲烷产率,高压可使反应在低H₂/CO₂比下进行,而不发生催化剂表面积碳,但也会因放热大而造成催化剂失活。

CO₂甲烷化反应的关键是选择高活性催化剂。贵金属Ru、Rh、Ir催化剂具

有较高活性和不易积碳的优点[92]。非贵金属催化剂的活性高低顺序一般为： $\text{Ni} > \text{Co} > \text{Cu} > \text{Fe}$ 。目前研究集中在负载型 Ru 和 Ni 基催化剂，前者价格昂贵，后者积碳严重，稳定性差。黄仲涛等研究发现，负载 Ru 催化剂的甲烷选择性几乎可以达到 100%[93]。 $9\% \text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 与 $9\% \text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 均有良好的催化活性[94]。添加第二种活性组分是改善催化剂活性的有效方法之一，Lee 等发现 Ru-Co、Ru-Fe 等二元金属催化体系能明显地提高 CO_2 甲烷化活性和选择性[95]。江琦等也发现添加了 Ni、Ru、Pd、Fe 等后，Co 基甲烷化催化剂显示出高活性[92]。仲华等发现负载 Co 提高了 Ni 基催化剂的 CO_2 甲烷化性能[96]。

1.4.2 CO_2 加氢合成醇醚燃料的研究

CO_2 加氢合成甲醇的研究主要集中于 Cu-Zn 系催化剂[97]，合成二甲醚催化剂是在 Cu 基催化剂上添加脱水组分组成。Haldor Topsoe 公司成功开发了从废气中回收 CO_2 和氢气作为原料合成甲醇的新方法（CDH），已完成了中试，并根据实验结果进行技术经济评价[98]。许多实验结果和工业实践都表明，合成气中加入适量的 CO_2 会显著提高甲醇的合成速度。 CO_2 不只是起惰性稀释剂的作用，而是一种真正的“化学助剂”。但是，对于这种化学助剂的作用本质，则有不同的认识。Ren 等认为， CO_2 的重要作用可能是取决于反应温度的高低，在低温时， CO_2 合成甲醇的转化率比 CO 的大，而在高温时相反[99]。中科院大连物化所的卢振举等在 Cu-Zn-Y 催化剂上，在 H_2 : $\text{CO}_2=3.3$, 260°C , 3.0 MPa , 2200 h^{-1} 条件下，得到 CO_2 转化率为 13.7%，二甲醚选择性为 50.2%[100]。 CO_2 加氢合成二甲醚作为一种新的 CO_2 利用路径，正处于探索阶段。另外 CO_2 加氢合成乙醇的研究也在开展[101]。 CO_2 加氢合成醇醚燃料虽然近几年来在催化性能方面有所改善，但在一些长期有争议的机理方面研究还没有大的突破，一是合成甲醇反应的中间物种；二是甲醇是 CO_2 直接合成得到还是通过 CO 间接得到。

1.4.3 CO_2 加氢合成低碳（烯）烃的研究

CO_2 加氢合成 C_2^+ 烃的研究也日渐活跃，催化剂多为铁系或 Ru 基催化剂[95, 102]，添加的助催化剂有 K, Cu, Co, Mn 等元素；另外从 CO_2 出发，在 Ni, Rh, Ru, Co 等金属催化剂上采用 F-T 合成技术催化加氢可合成混合汽油类烃，研究结果表明，合成气组成对反应选择性影响复杂， CO_2 分压对产物选择性影响较大[103, 104]。尽管由于催化剂等原因目前该工艺转化率还不高，但这方面的研究

正在加紧进行。

CO₂ 与 CH₄ 共活化制 C₂₊以上烃也是一条新颖的技术路线，为数不多的报道都发现 CO₂ 和 CH₄ 的转化率均低于 10%，对 CO₂ 的利用比较低[105]。但 CO₂ 与 CH₄ 重整制得合成气后，再进行 F-T 合成烃，引起众多研究者的兴趣[106]。CH₄-CO₂ 重整反应为可逆的强吸热过程 ($\Delta H^0=247\text{KJ/mol}$)，其高吸热性可被用于储存太阳能、核能和化石燃料能量，通过管道进行远程输送，再经可逆的放热反应释放能量。

1.4.4 合成气中 H₂/CO₂/CO 转化的机理

随着合成气中 CO₂ 甲烷化及 CO₂ 合成甲醇（二甲醚）研究的深入，H₂/CO₂ 催化反应机理逐渐为人们所关注。但是由于 CO₂ 转化生成的含碳中间物种在催化剂表面浓度较低，且 CO 的存在给检测带来一定难度，造成了对中间物种看法的分歧，并引起有关反应机理的争执。迄今为止，有两种机理：一种认为合成气中 H₂/CO₂ 转化过程经由与 H₂/CO 转化不同的表面中间体过程，称为其他表面中间体机理。该机理认为，吸附于催化剂表面的 H₂ 与气相 CO₂ 首先生成含碳中间产物如甲醛、甲醇、甲酸，再经过解离加氢过程生成产物；另一种认为 H₂/CO₂ 转化过程中首先经水煤气变化生成 CO，然后再经过 H₂/CO 转化，称为经由一氧化碳机理[107]。在 Fe 催化剂上一般认为 CO₂ 先发生水煤气变化[108]，而在 Cu 基合成甲醇（二甲醚）或 Co, Ru 基 F-T 合成催化剂上则认为是其他表面中间体机理。Ru/TiO₂ 催化剂上也发现 CO₂ 加氢生成甲酸，再经过分解生成 CO，再加氢生成 CH₄ [109]。在 Ni/Al₂O₃, Ni/ZrO₂ 催化剂下也发现表面含氧酸根类物种是 CO₂ 加氢转化的主要中间物[93]。

1.4.5 CO₂加氢催化转化的利用前景

目前国内外的研究主要集中在甲烷化和合成甲醇（二甲醚）方面，CO₂ 转化率和 C₂₊烃选择性较低，且需消耗大量氢气，因此仅在实验室研究。CO₂ 加氢虽然技术路线可行，但在寻找催化剂和转化工艺方面（如结合等离子体活化）仍需要较大努力[105]，在短时间内不可能有显著进展，现阶段难以实现工业化。

通过化学催化转化将 CO₂ 转化为化工产品无疑是最具有市场潜力、应用前景好的一个途径，也是近年来关于 CO₂ 催化转化研究不断升温的主要原因。毋庸置疑，化工利用的 CO₂ 量与化石燃料使用所排放的 CO₂ 量之间存在数量级的

差距，不能奢望通过 CO_2 催化转化来实现 CO_2 作为温室气体减排的主要措施。但是作为大量存在、廉价碳资源的有效利用， CO_2 的催化转化无疑具有环境、资源和经济效益等多重意义。

1.5 存在问题

F-T 合成作为一项工业合成油品燃料技术已在煤、天然气原料中得到应用。目前该技术面临的主要问题是：（1）传统 Co/SiO_2 催化剂上 F-T 合成产物分布多遵循 ASF 分布规律，以这种催化体系为基础，进一步改进、使产物分布落在汽/柴油段，可能性不大；（2）F-T 合成及汽/柴油的生产多分开为合成和加氢裂解两个步骤分别进行，增加了设备运行费用；（3）单独以分子筛为载体的负载 Co 基催化剂用于定向合成油品，其活性较低且在油相产物中发现大量芳烃，降低了汽/柴油品质；（4）针对生物质合成气低氢碳比、高 CO_2 含量等气质特点的相关催化剂开发和合成工艺改进正在萌芽阶段，缺乏深入研究与优化。

1.6 课题的提出及研究内容

基于以上问题，考虑具有规整孔道的载体材料对 F-T 合成产物选择性的控制作用，本文侧重“一段式”合成汽油的高活性、高选择性负载 Co 基催化剂研制及生物质合成气 F-T 反应性能研究。以中孔硅胶与微孔分子筛复配为复合载体材料，采用浸渍法制备多功能 Co 基催化剂，探索载体种类及 Co-载体相互作用影响催化剂性能的本质因素，以期提高 Co 分散度、还原度和合成性能。考察了贵金属助剂 Ru 含量对 Co 基催化剂合成的影响。采用 XRD, H_2 -TPR, BET, TG, FTIR 等表征方法，对催化剂的还原、吸附规律及硅胶/分子筛载体复合效应进行了研究。关联催化剂结构和性能的关系，开发出性能稳定的高活性 Co 基合成汽油催化剂，为今后催化剂的研发提供思路。优化生物质合成气组成特别是 H_2 和 CO_2 含量及与最佳操作条件对 F-T 合成效果的影响。以生物质合成气合成结果为基础，结合煤/天然气基合成气的技术参数，对生物质制备汽油的工艺路线进行了计算分析，以期将来工业设计提供有价值的参考。

参考文献

- [1] 应卫勇, 曹发海, 房鼎业. 碳一化工主要产品生产技术. 北京, 化学工业出版社, 2004.
- [2] N. Tsubaki, K. Yoshii, K. Fujimoto. Anti-ASF Distribution of Fischer-Tropsch Hydrocarbons in Supercritical-Phase Reactions. J. Catal., 2002, 207(2), 371-375

- [3] 黄仲涛等译. C1 化学中的催化. 北京, 化学工业出版社, 1989.
- [4] M. E. Dry. The Fischer-Tropsch process: 1950-2000. *Catal. Today*, 2002, 71(3-4), 227-241
- [5] V. M. Mysov, K. G. Ione, A. V. Toktarev, et al. The investigation of the processes of organic products synthesis from natural gas via syngas. *Studies in Surface Science and Catalysis*, pp. 533-538 Elsevier, 1998.
- [6] U. N. C. o. T. a. Development. Biofuel production technologies: status, prospects and implications for trade and development. pp. 1-48, 2008.
- [7] J. Wang, J. Chang, X. Yin, et al. Synthesis of clean fuel dimethyl ether by indirect liquefaction of biomass. *Acta Energiæ Solaris Sinica*, 2005, 26(3), 413-418
- [8] R. W. R. Zwart, H. Boerrigter, A. van der Drift. The impact of biomass pretreatment on the feasibility of overseas biomass conversion to Fischer-Tropsch products. *Energy Fuels*, 2006, 20(5), 2192-2197
- [9] 袁振宏, 吴创之, 马隆龙. 生物质能利用原理与技术. 北京, 化学工业出版社, 2005.
- [10] Y. Dong, M. Steinberg. Hynol--An economical process for methanol production from biomass and natural gas with reduced CO₂ emission. *Int. J. Hydrogen Energy*, 1997, 22(10-11), 971-977
- [11] 98/00203 Co-processing coal and natural gas by Hynol process for enhanced methanol production and reduced CO₂ emissions. *Fuel Energy Abs.*, 1998, 39(1), 17-17
- [12] F. S. Lau. Hawaiian project. *Biomass Bioenergy*, 1998, 15(3), 233-238
- [13] M. J. A. Tijmensen, A. P. C. Faaij, C. N. Hamelinck, et al. Exploration of the possibilities for production of Fischer Tropsch liquids and power via biomass gasification. *Biomass Bioenergy*, 2002, 23(2), 129-152
- [14] 王铁军. 高稳镍基催化剂生物质燃气重整制合成气的研究. 博士学位论文 2005.
- [15] The bio-DME consortium. The bio-DME project (phase I). Report to Swedish National Energy Administration: Sweden; < http://www.atrax.se/pdf/Final_report_DME.pdf >.
- [16] A. P. C. Faaij. Bio-energy in Europe: changing technology choices. *Energy Policy*, 2006, 34(3), 322-342
- [17] A. Demirbas. Biofuels sources, biofuel policy, biofuel economy and global biofuel projections. *Energy Convers. Manage.*, 2008, 49(8), 2106-2116
- [18] C. N. Hamelinck, A. P. C. Faaij. Outlook for advanced biofuels. *Energy Policy*, 2006, 34(17), 3268-3283
- [19] 李国辉, 周敬来, 李煜等. 固定床 F-T 合成 Fe-Cu-K 催化剂 3000 小时模试. *燃料化学学报* 2000, 28(1), 88-92
- [20] 高海燕, 陈建刚. Co / SiO₂ 催化剂合成重质烃的反应性能. *催化学报*, 2001, 22(2), 133-137
- [21] 国际煤炭网. 液化“黑色黄金”
<<http://www.in-en.com/coal/html/coal-20062006051511038.html>>.
- [22] 吉媛媛, 相宏伟. Fischer-Tropsch 合成烃生成机理研究进展. *燃料化学学报*, 2002, 30(2), 186-192
- [23] R. Bechara, D. Balloy, D. Vanhove. Catalytic properties of Co/Al₂O₃ system for hydrocarbon synthesis. *Appl. Catal., A*, 2001, 207(1-2), 343-353
- [24] 刘勇, 颜建昭, 张杰杉. 天然气经费托法制备合成油的技术及经济. *石油与天然气化工*, 2001, 30(2), 62-68
- [25] L. A. Boot, M. Kerkhoffs, B. T. vanderLinden, et al. Preparation, characterization and catalytic testing of cobalt oxide and manganese oxide catalysts supported on zirconia. *Appl.*

- Catal.,A,1996, 137(1),69-86
- [26] C. Ngamcharussrivichai, X. Liu, X. Li, et al. An active and selective production of gasoline-range hydrocarbons over bifunctional Co-based catalysts. *Fuel*,2007, 86(1-2),50-59
- [27] 李晨, 张海涛, 应卫勇等. ZrO_2 改性 Co-Ru / γ - Al_2O_3 催化剂对 Fischer-Tropsch 合成反应的催化性能. *石油化工*,2006, 35(2),122-126
- [28] B. A. T. Catalytic synthesis of hydrocarbons over group VIII metals.A discussion of the reaction mechanism. *Cat. Rev. - Sci. Eng.*,1981, 23(1-2),203-232
- [29] A. Y. Khodakov, W. Chu, P. Fongarland. Advances in the development of novel cobalt Fischer-Tropsch catalysts for synthesis of long-chain hydrocarbons and clean fuels. *Chem. Rev.*,2007, 107(5),1692-1744
- [30] F. G. Botes, W. Bohringer. The addition of HZSM-5 to the Fischer-Tropsch process for improved gasoline production. *Appl. Catal., A*,2004, 267(1-2),217-225
- [31] T. K. Das, G. Jacobs, P. M. Patterson, et al. Fischer-Tropsch synthesis: characterization and catalytic properties of rhenium promoted cobalt alumina catalysts. *Fuel*,2003, 82(7),805-815
- [32] N. Tsubaki, S. Sun, K. Fujimoto. Different Functions of the Noble Metals Added to Cobalt Catalysts for Fischer-Tropsch Synthesis. *J. Catal.*,2001, 199(2),236-246
- [33] 徐东彦, 李文钊, 段洪敏等. Pt, Ru 和 Pd 助剂对 F-T 合成中 Co/ γ - Al_2O_3 催化剂性能的影响. *催化学报*,2005, 26(9),780-784
- [34] E. Iglesia, S. L. Soled, R. A. Fiato, et al. Bimetallic Synergy in Cobalt Ruthenium Fischer-Tropsch Synthesis Catalysts. *J. Catal.*,1993, 143(2),345-368
- [35] G. Jacobs, P. M. Patterson, Y. Zhang, et al. Fischer-Tropsch synthesis: deactivation of noble metal-promoted Co/ Al_2O_3 catalysts. *Appl. Catal., A*,2002, 233(1-2),215-226
- [36] X. Qiu, N. Tsubaki, S. Sun, et al. Promoting effect of noble metals to Co/ SiO_2 catalysts for hydroformylation of 1-hexene. *Catal. Commun.*,2001, 2(2),75-80
- [37] A. Kogelbauer, J. G. Goodwin, R. Oukaci. Ruthenium promotion of Co/ Al_2O_3 Fischer-Tropsch catalysts. *J. Catal.*,1996, 160(1),125-133
- [38] A. Trovarelli, C. Mustazzo, G. Dolcetti. Carbon dioxide hydrogenation on rhodium supported on transition metal oxides. Effect of reduction temperature on product distribution. *Appl. Catal.,A*,1990, 65(1),129-142
- [39] R. Riva, H. Miessner, R. Vitali, et al. Metal-support interaction in Co/ SiO_2 and Co/ TiO_2 . *Appl. Catal., A*,2000, 196(1),111-123
- [40] E. Iglesia. Design, synthesis, and use of cobalt-based Fischer-Tropsch synthesis catalysts. *Appl. Catal.,A*,1997, 161(1-2),59-78
- [41] 徐如人, 庞文琴. 分子筛与多孔材料化学. 北京, 科学出版社, 2004.
- [42] 陈清, 沈本贤, 谈晨刚. 改性 USY 型催化裂化催化剂提高氢转移性能的研究. *华东理工大学学报: 自然科学版*,2005, 31(4),438-441
- [43] 姚键华, 丁莹如. $\text{CO}+\text{H}_2$ 一段法合成汽油复合催化剂的研究 I .分子筛的影响. *燃料化学学报*,1987, 15(4),332-342
- [44] A. V. Abramova, A. A. Panin, G. A. Kliger, et al. Production of synthetic fuels from alternative petroleum raw material by method of Fischer-Tropsch on zeolite catalysts. *Studies in Surface Science and Catalysis*, pp. 1709-1716Elsevier, 2005.
- [45] X. H. Li, K. Asami, M. F. Luo, et al. Direct synthesis of middle iso-paraffins from synthesis gas. *Catal. Today*,2003, 84(1-2),59-65
- [46] Z.-W. Liu, X. Li, K. Asami, et al. Selective production of iso-paraffins from syngas over

- Co/SiO₂ and Pd/beta hybrid catalysts. Catal. Commun.,2005, 6(8),503-506
- [47] A. Martínez, C. Lopez. The influence of ZSM-5 zeolite composition and crystal size on the in situ conversion of Fischer-Tropsch products over hybrid catalysts. Appl. Catal., A,2005, 294(2),251-259
- [48] S. Bessell, H. E. C.-H. a. R. F. Howe. ZSM-5 as a support for cobalt Fischer-Tropsch catalysts. Studies in Surface Science and Catalysis, pp. 461-466Elsevier, 1994.
- [49] H. H. Nijs, P. A. Jacobs. New evidence for the mechanism of the fischer-tropsch synthesis of hydrocarbons. J. Catal.,1980, 66(2),401-411
- [50] A. Y. Khodakov, A. Griboval-Constant, R. Bechara, et al. Pore Size Effects in Fischer Tropsch Synthesis over Cobalt-Supported Mesoporous Silicas. J. Catal.,2002, 206(2),230-241
- [51] Y. Ohtsuka, Y. Takahashi, M. Noguchi, et al. Novel utilization of mesoporous molecular sieves as supports of cobalt catalysts in Fischer-Tropsch synthesis. Catal. Today,2004, 89(4),419-429
- [52] A. Martínez, S. Valencia, R. Murciano, et al. Catalytic behavior of hybrid Co/SiO₂-(medium-pore) zeolite catalysts during the one-stage conversion of syngas to gasoline. Appl. Catal., A,2008, 346(1-2),117-125
- [53] 银董红, 李文怀. 中孔分子筛 HMS 负载钴催化剂在费-托合成中的应用——载体 HMS 的孔径对钴基催化剂性能的影响. 催化学报,2002, 23(2),118-120
- [54] M. D. Wei, K. Okabe, H. Arakawa, et al. Fischer-Tropsch synthesis over cobalt catalysts supported on mesoporous aluminosilicate. New J. Chem.,2002, 26(1),20-23
- [55] M. J. Hernando, C. Pesquera, C. Blanco, et al. Synthesis, characterization, and catalytic properties of pillared montmorillonite with aluminum/cerium polyoxycations. Chem. Mater.,2001, 13(6),2154-2159
- [56] G. L. Bezemer, U. Falke, A. J. van Dillen, et al. Cobalt on carbon nanofiber catalysts: auspicious system for study of manganese promotion in Fischer-Tropsch catalysis. Chem. Commun.,2005, (6),731-733
- [57] T. Iwasaki, M. Reinikainen, Y. Onodera, et al. Use of silicate crystallite mesoporous material as catalyst support for Fischer-Tropsch reaction. Appl. Surf. Sci.,1998, 132,845-850
- [58] S. Bessell. Support effects in cobalt-based fischer-tropsch catalysis. Appl. Catal., A,1993, 96(2),253-268
- [59] D. Vanhove, Z. Zhuyong, L. Makambo, et al. Hydrocarbon selectivity in fischer-tropsch synthesis in relation to textural properties of supported cobalt catalysts. Appl. Catal.,A,1984, 9(3),327-342
- [60] A. M. Saib, M. Claeys, E. van Steen. Silica supported cobalt Fischer-Tropsch catalysts: effect of pore diameter of support. Catal. Today,2002, 71(3-4),395-402
- [61] J. A. Lapszewicz, H. J. Loeh, J. R. Chipperfield. The effect of catalyst porosity on methane selectivity in the fischer-tropsch reaction. J. Chem. Soc.-Chem. Commun.,1993, (11),913-914
- [62] J. Panpranot, J. G. Goodwin, A. Sayari. CO Hydrogenation on Ru-Promoted Co/MCM-41 Catalysts. J. Catal.,2002, 211(2),530-539
- [63] J. L. Zhang, J. G. Chen, J. Ren, et al. Chemical treatment of gamma-Al₂O₃ and its influence on the properties of Co-based catalysts for Fischer-Tropsch synthesis. Appl. Catal.,A,2003, 243(1),121-133
- [64] A. Martínez, C. López. The influence of ZSM-5 zeolite composition and crystal size on the in situ conversion of Fischer-Tropsch products over hybrid catalysts. Appl. Catal., A,2005,

294(2),251-259

- [65] R. C. Reuel, C. H. Bartholomew. The stoichiometries of H_2 and CO adsorptions on cobalt: Effects of support and preparation. *J. Catal.*,1984, 85(1),63-77
- [66] J. Li, N. J. Coville. The effect of boron on the catalyst reducibility and activity of Co/TiO₂ Fischer-Tropsch catalysts. *Appl. Catal.*, A,1999, 181(1),201-208
- [67] E. Iglesia, S. L. Soled, R. A. Fiato, et al. Dispersion, support, and bimetallic effects in Fischer-Tropsch synthesis on cobalt catalysts. *Studies in Surface Science and Catalysis*, pp. 433-442Elsevier, 1994.
- [68] E. Kikuchi, R. Sorita, H. Takahashi, et al. Catalytic performances of cobalt-based ultrafine particles prepared by chemical reduction in slurry-phase Fischer-Tropsch synthesis. *Appl. Catal.*, A,1999, 186(1-2),121-128
- [69] A. Martinez, C. Lopez, F. Marquez, et al. Fischer-Tropsch synthesis of hydrocarbons over mesoporous Co/SBA-15 catalysts: the influence of metal loading, cobalt precursor, and promoters. *J. Catal.*,2003, 220(2),486-499
- [70] K. E. Coulter, A. G. Sault. Effects of activation on the surface-properties of silica-supported cobalt catalysts. *J. Catal.*,1995, 154(1),56-64
- [71] M. P. Rosynek, C. A. Polansky. Effect of cobalt source on the reduction properties of silica-supported cobalt catalysts. *Appl. Catal.*,A,1991, 73(1),97-112
- [72] 周玮, 陈建刚, 孙予罕. 费托合成中 Co / ZrO₂ / SiO₂ 催化剂的失活行为. *催化学报*,2004, 25(6),467-470
- [73] S.-W. Ho, J. M. Cruz, M. Houalla, et al. The structure and activity of titania supported cobalt catalysts. *J. Catal.*,1992, 135(1),173-185
- [74] Y. Zhang, D. Wei, S. Hammache, et al. Effect of Water Vapor on the Reduction of Ru-Promoted Co/Al₂O₃. *J. Catal.*,1999, 188(2),281-290
- [75] B. Jongsomjit, J. G. Goodwin Jr. Co-support compound formation in Co/Al₂O₃ catalysts: Effect of reduction gas containing CO. *Catal. Today*,2002, 77(3),191-204
- [76] 代小平, 余长春. 助剂 CeO₂ 对 Co / Al₂O₃ 催化剂上 F-T 合成反应性能的影响. *催化学报*,2001, 22(2),104-108
- [77] A. Kogelbauer, J. C. Weber, J. G. Goodwin. The formation of cobalt silicates on Co/SiO₂ under hydrothermal conditions. *Catal. Lett.*,1995, 34(3-4),259-267
- [78] M. Rothaemel, K. F. Hanssen, E. A. Blekkan, et al. Determination of reactivity distributions from steady-state isotopic transient data: A model study. *Catal. Today*,1998, 40(2-3),171-179
- [79] Y. Zhang, M. Koike, R. Yang, et al. Multi-functional alumina-silica bimodal pore catalyst and its application for Fischer-Tropsch synthesis. *Appl. Catal.*, A,2005, 292,252-258
- [80] E. Iglesia, S. L. Soled, J. E. Baumgartner, et al. Synthesis and Catalytic Properties of Eggshell Cobalt Catalysts for the Fischer-Tropsch Synthesis. *J. Catal.*,1995, 153(1),108
- [81] 熊建民. 合成气制液体燃料 F-T 合成 Co/Ac 催化剂的研究. 博士学位论文 2005.
- [82] C. N. Satterfield, G. A. Huff, Jr., H. G. Stenger. Effect of carbon formation on liquid viscosity and performance of fischer-tropsch bubble-column reactors. *Ind. Eng. Chem.*,1981, 20(4),666-670
- [83] R. J. Madon, E. Iglesia. Hydrogen and co intrapellet diffusion effects in ruthenium-catalyzed hydrocarbon synthesis. *J. Catal.*,1994, 149(2),428-437
- [84] E. W. Kuipers, C. Scheper, J. H. Wilson, et al. Non-ASF product distributions due to secondary reactions during Fischer-Tropsch synthesis. *J. Catal.*,1996, 158(1),288-300
- [85] G. P. Van der Laan, A. Beenackers. Kinetics and selectivity of the Fischer-Tropsch synthesis:

- A literature review. *Cat. Rev. - Sci. Eng.*, 1999, 41(3-4), 255-318
- [86] U. D. o. E. DOE's Office of Fossil Energy and Office of Science. Chapter 1 - Sequestration: A Third Approach to Carbon Management. 1999.
- [87] 肖亚平, 贝浛智. 二氧化碳, 温室效应, 对策. *现代化工*, 1995, 15(9), 34-36
- [88] S. K. Hoekman. Biofuels in the U.S. - Challenges and Opportunities. *Renewable Energy*, 2009, 34(1), 14-22
- [89] 张敏, 陈立班. CO₂ 催化转化研究新进展. *天然气化工: C1 化学与化工*, 2001, 26(1), 45-49
- [90] Y. Tamaura, M. Tabata. Complete reduction of carbon dioxide to carbon using cation-excess magnetite. *Nature*, 1990, 346(6281), 255
- [91] 孟运余, 尚传勋. 二氧化碳甲烷化还原技术研究. *航天医学与医学工程*, 1994, 7(2), 115-120
- [92] 江琦, 邓国才. 二氧化碳甲烷催化剂研究: I. 担载型VIII族金属催化剂的性能. *催化学报*, 1997, 18(1), 5-8
- [93] 江琦. Ru / ZrO₂ 作用下的二氧化碳甲烷化催化反应机理. *燃料化学学报*, 2001, 29(1), 87-90
- [94] 路勇, 邓存. 担载型钴金属催化剂上甲烷与二氧化碳转化制合成气. *催化学报*, 1995, 16(6), 447-452
- [95] S.-C. Lee, J.-H. Jang, B.-Y. Lee, et al. Promotion of hydrocarbon selectivity in CO₂ hydrogenation by Ru component. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2004, 210(1-2), 131-141
- [96] 仲华, 徐国林. 二氧化碳甲烷化催化剂的研究 I. 活性组分及担载量的选择. *哈尔滨师范大学自然科学学报*, 2001, 17(6), 24-59
- [97] F. Arena, K. Barbera, G. Italiano, et al. Synthesis, characterization and activity pattern of Cu-ZnO/ZrO₂ catalysts in the hydrogenation of carbon dioxide to methanol. *J. Catal.*, 2007, 249(2), 185-194
- [98] S. Ichikawa. Chemical conversion of carbon dioxide by catalytic hydrogenation and room temperature photoelectrocatalysis. *Energy Convers. Manage.*, 1995, 36(6-9), 613-616
- [99] Z.-X. Ren, J. Wang, L.-J. Jia, et al. Effect of carbon dioxide on methanol synthesis over different catalysts. *Appl. Catal., A*, 1989, 49(1), 83-90
- [100] 卢振举, 林培滋, 冯喜云等. CO₂+H₂ 制含氧化合物的研究. *分子催化*, 1993, 7(2), 159-159
- [101] H. Kusama, K. Okabe, K. Sayama, et al. CO₂ hydrogenation to ethanol over promoted Rh/SiO₂ catalysts. *Satellite Symposium on Scientific Aspects of Practical Metallic Catalyst, of the 2nd Tokyo Conference on Advanced Catalytic Science and Technology (TOCAT 2)*, pp. 261-266 1994.
- [102] 邓国才, 李梦青. 稀土对二氧化碳加氢合成低碳烯烃催化剂活性的影响. *中国稀土学报*, 1997, 15(3), 278-280
- [103] 夏勇德, 赵维君. 二氧化碳催化加氢研究进展. *石油化工*, 1996, 25(7), 513-522
- [104] 白荣献, 谭猗生, 韩怡卓. Fe-Zn-Zr / 分子筛复合催化剂上 CO₂ 加氢合成异构烷烃-I. 不同分子筛对催化剂性能的影响. *催化学报*, 2004, 25(3), 223-226
- [105] 陈栋梁, 张承聪. 二氧化碳和天然气经过微波等离子体直接转化成 C₂ 烃. *合成化学*, 1997, 5(2), 131-132
- [106] 黄伟, 刘桂英, 阴丽华等. “短接触” CH₄-CO₂ 两步反应和 CO₂ 加氢研究. *催化学报*, 2004, 25(6), 490-494
- [107] Y. Zhang, G. Jacobs, D. E. Sparks, et al. CO and CO₂ hydrogenation study on supported cobalt Fischer-Tropsch synthesis catalysts. *Catal. Today*, 2002, 71(3-4), 411-418

- [108] M. Rohde, D. Unruh, P. Pias, et al. Fischer-Tropsch synthesis with CO₂-containing syngas from biomass - kinetic analysis of fixed bed reactor model experiments. *Studies in Surface Science and Catalysis*, pp. 97-102 Elsevier, 2004.
- [109] M. R. Prairie, A. Renken, J. G. Highfield, et al. A fourier-transform infrared spectroscopic study of CO₂ methanation on supported ruthenium. *J. Catal.*, 1991, 129(1), 130-144

第二章 实验装置及分析方法的建立

2.1 引言

合成气经净化后进入F-T合成部分，在Co基催化剂上，经“一段式”直接合成中等长度碳链的烃类。F-T反应后尾气主要包括 H_2 、CO、 CO_2 、 H_2O 、 $C_1 \sim C_4$ 气态烃类、长链烃类及微量含氧物种。由于F-T合成产物复杂，并且长链烃产率较低，且在常温下是液相。最理想的分析方法是通过在线色谱分析不凝性尾气和收集一定时间间隔的液相产品，对两者进行归一化处理，实现F-T合成性能指标的计算。

本章主要内容是确定整个实验阶段的分析方案、包括固定床反应装置流程、F-T合成物理量的定义及催化剂的物理化学表征方法。

2.2 原料

$Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$: 汕头市光华化学试剂有限公司，分析纯

$RuCl_3 \cdot nH_2O$: 贵研铂业股份有限公司

NH_4NO_3 : 汕头市光华化学试剂有限公司，分析纯

硅胶 SiO_2 : 两种类型硅胶分别简写为SG-1 (BET比表面积: $101 \text{ m}^2/\text{g}$; 孔容: 0.58 ml/g ; 孔径: 40 nm ; NH_3 uptake: 0.02 mmol/g)和SG-2 (BET比表面积: $354 \text{ m}^2/\text{g}$; 孔容: 0.93 ml/g ; 孔径: 9 nm ; NH_3 uptake: 0.05 mmol/g)。

分子筛Zeolite: HZSM-5(硅铝比 $SiO_2/Al_2O_3(r)=25、38、50$)，南开大学催化剂厂

H β ($r=25, 60, 80$)，南开大学催化剂厂

USY ($r=2.5$)，上海欣年石化助剂有限公司

2.3 催化剂制备

载体硅胶和分子筛在 450°C 下焙烧 6h 备用。以硝酸钴水溶液为浸渍液，采用初始浸渍法制备 Co 负载量为 20wt% 的 F-T 合成催化剂。取一定量载体滴加蒸馏水至初润，记下消耗水的体积，然后按要求的 Co 含量，计算出硝酸钴浸渍液浓度。另取一定量载体，以硝酸钴溶液浸渍在载体上。当硅胶和分子筛共为载体时，两者质量比为 4: 1。浸渍后的催化剂前驱体在 120°C 干燥 12h 后，以 $2^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温到 400°C ，并在此温度下焙烧 1h。所得催化剂经压片、过筛后备用。催化剂命名及详细处理步骤见论文相关章节。催化剂中负载金属量均指质量含量，不再特别指明。

2.4 催化剂的 F-T 反应性能测试

2.4.1 F-T 反应系统

催化剂评价在内径为 $\phi=8\text{ mm}$ 的微型加压固定床反应器上进行。原料气为氢碳比不同的合成气，合成气流速用Brooks 5850E质量流量计控制。为保证反应在衡压下进行，在反应器入口和尾气出口分别安装后定压阀和前定压阀。合成气经过安装有催化剂的反应器后，依次进入旋风分离器和冷阱，使可凝性物质尽可能变成液态并储存，气体及未冷凝物质经过湿式流量计计量和成分分析后放空。在反应器中部安装两根热电偶检测实际温度，通过FCR-13A程序温控仪调节合成反应温度。

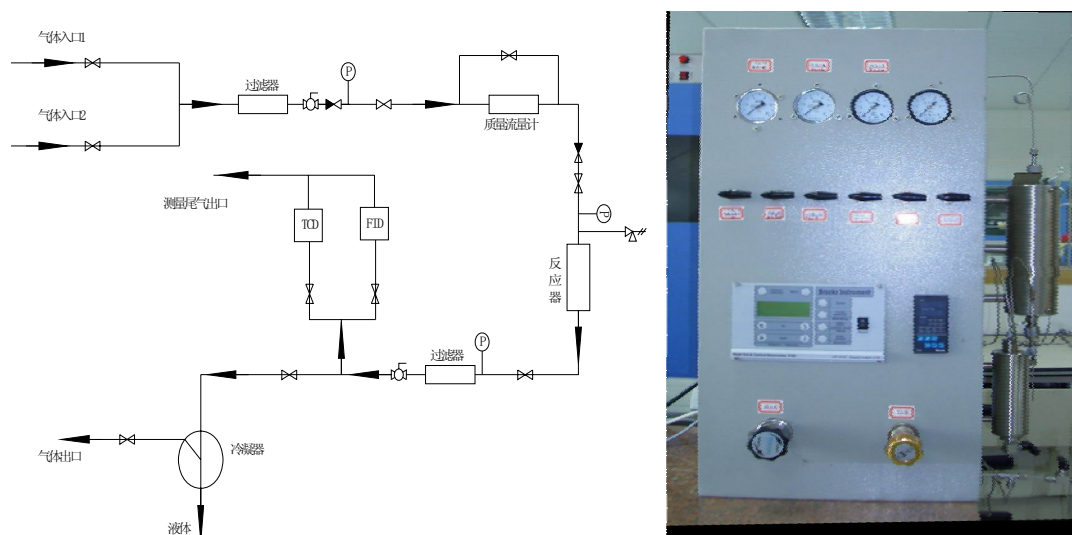


图 2-1 固定床微型反应装置图

Fig.2- 1 Flow chart of F-T Synthesis in the fixed-bed reactor

2.4.2 反应性能测试 F-T 反应系统

1.0g 催化剂在常压下，在 H_2/N_2 混合气体 (5/95, vol%) 和质量空速 (Weight hourly space velocity, WHSV) 为 $8.89\text{g}_{\text{cat}} \cdot \text{h/mol}$ 条件下还原。还原过程采用先程序升温到 400°C ，并在 400°C 下还原 8h。还原结束后，冷却至 180°C 切换为合成气，并缓慢升温至反应温度。典型的 F-T 合成条件为： $T=250^\circ\text{C}$ ， $P=2.0\text{MPa}$ ， $\text{WHSV}=12\text{g}_{\text{cat}} \cdot \text{h/mol}$ ， $\text{H}_2/\text{CO}=2$ 。每次改变操作条件后需要运行长时间的过渡操作，保证反应体系处于稳定运行和收集的可凝性产物具有代表性。待稳态操作结束后，分别从旋风分离器和冷阱取出液态产物，合并产物，分别收集计量。下述各章节所用气体组成，如无特别说明，均指体积或摩尔组成。

2.4.3 F-T 合成产物分析

F-T合成产物包括气相、液相、固体蜡相等。气相含有H₂、CO、N₂、CO₂和C_{1~5}烃；液相包括水相和油相产物，其中水相产物中含有微量乙醇，乙醛，乙酸等低碳含氧有机物，油相含有C_{5~23}烯烃、正构或异构烃及极少量低碳含氧有机物；固相蜡中含有C_{6~40}或更高碳数的烃类。

2.4.3.1 气相分析

合成气和尾气分别由两台上海科创公司气相色谱仪完成，六通阀在线进样。CO，CO₂，CH₄，N₂的分析以碳分子筛为色谱柱，Ar为载气，TCD检测器，仪器型号为GC9800TP；气态烃类分析以Porapak Q为色谱柱，N₂为载气，FID检测器，仪器型号为GC9800FP。数据分析以合成气中N₂为内标物，两台在线气相色谱所采集的数据通过甲烷关联法归一化处理。

2.4.3.2 液相分析

油相分析用 SE-30 毛细管柱（柱温为 40℃~280℃，升温速率 5℃/min），N₂ 为载气，FID 检测器，气化与检测温度为 300℃，仪器型号为岛津 GC2010。在此条件下，油相中的正构和异构烃及醇酯均能得到较好分离，约占质量 99% 以上的 200 多个色谱峰都能得到认定。分析数据采用面积归一法（质量分数）处理，典型的油相产物色谱分析见图 2.2。采用 GC-MS 确定油样产物成分。

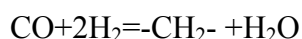
采用 Metrohm787KF 卡式水分分析仪测定水相含水量，采用 GC-MS 确定水样中含氧化合物成分，检出组分有甲醇、乙醇、丙醇、丙酮、乙酸和极少量乙酸丁酯。因水相中含水量通常在 98.5% 以上，含氧有机物含量较少，因此在计算中通常忽略不计。

2.4.3.3 蜡相分析

少量固体蜡溶解在CS₂中，用高温键合DB-1HT毛细管(柱温为40℃~360℃，升温速率8℃/min)分离，N₂为载气，FID检测器分析，气化与检测温度为380℃。色谱数据采用面积归一法（质量分数）处理。典型的蜡相GC-MS分析结果见图 2.3，其中小图为GC-MS结果。

2.4.4 F-T 反应中各物理量

Co 基催化剂上 F-T 反应主要包括生成烃类反应（及少量含氧化合物）。其中 F-T 反应可简化为：



-CH₂-代表所有有机产物。在实际过程中，除特别指明外，烃类是 F-T 合成的主要产物。合成气在有 CO₂ 存在的条件下，有可能发生 CO₂ 加氢反应。另外，F-T 合成的产物水有可能与 CO 发生水煤气变化反应，生成 CO₂。

定义 F-T 反应中各物理量如下：

(1) 转化率：合成气通过催化剂床层后，原料中有效成分的转化比率。

$$X_{\text{reactant}}(\%) = [(N_{\text{reactant, in}} - N_{\text{reactant, out}}) / N_{\text{reactant, in}}] \times 100\%$$
，反应物-H₂, CO, CO₂, Total C(CO+CO₂)

(2) 摩尔选择性：产物的碳摩尔数占已转化碳摩尔数的百分比。

$$S_{\text{CH}_4}(\%) = [N_{\text{CH}_4 \text{ produced}} / (N_{\text{Total C, in}} - N_{\text{Total C, out}})] \times 100\%$$

$$S_i(\%) = [n \times N_{\text{C}_n \text{ produced}} / (N_{\text{Total C, in}} - N_{\text{Total C, out}})] \times 100\%$$
, i—碳数为i的F-T合成烃类产物

$$S_{\text{CO}_2}(\%) = [N_{\text{CO}_2 \text{ produced}} / (N_{\text{CO, in}} - N_{\text{CO, out}})] \times 100\%$$
，当 CO₂ 为产物时

(3) 时空产率：单位时间内每克催化剂所能得到的碳数为i的烃重量。

$$\text{STY}_{\text{Ci}} = m_i / m_{\text{cat}} / t, \text{ g/g}_{\text{cat}}/\text{h}$$

(4) 烃类收率：标准状态下每立方米合成气的进料，通过催化剂床层所能得到的烃重量。

$$\text{C}_n\text{H}_m \text{ yield} = m_i / V_{\text{syngas}}, \text{ g/Nm}^3/\text{h}$$
, m_i—烃重量；V_{syngas}—合成气体积流量

(5) C₂₋₄ 烯烷比：碳原子数为2~4的所有烯烃与正构烷烃的摩尔比。

$$n = \text{C}_{2-4}^{\text{=}} / \text{C}_{2-4}^{\text{0}}$$

对气相、油相和蜡相的分析数据进行全归一处理，得到原料气转换率、烃碳数分布、链增长因子、烃收率。反应的碳平衡及质量平衡维持在 95% 以上。

2.5 催化剂的表征

2.5.1 X 射线衍射表征 (XRD)

XRD采用日本理学Rigaku D / max—rC 型X射线衍射仪，Cu K α 光源(λ =0.154 nm)，Ni滤波器，管电流50 mA，管电压40 kV，扫描速率0.02° / s。Co₃O₄ 平均晶粒大小通过谢乐方程 (Scherrer) 在2 θ =36.8°处晶面特征衍射法计算。

2.5.2 N₂ 物理吸附

催化剂比表面积及孔结构测试在MicromeriticsASAP 2010型自动物理吸附仪上进行，样品于120℃烘干后置于干燥器中冷却至室温，后转移至样品管，在温

度200℃, 压力 10^{-2} torr的条件下处理样品4h, 液氮冷却至-196℃, 进行低温N₂脱附。实验数据由计算机自动完成, 由Brunauer-Emmett-Teller(BET)方程计算样品比表面积; 基于Kelvin定律, 采用Barrett-Joyner-Halenda(BJH)模型计算中孔孔径分布和孔容, 微孔则采用Horvath-Kawazoe)HK模型。

2.5.3 H₂-程序升温还原(H₂-TPR)

H₂-TPR 实验在天津先权仪器厂生产的 TP-5000 多功能吸附仪上进行, 采用自制石英管反应器。100mg 催化剂在 100℃下用 N₂ 吹扫 1h 后, 采用 H₂/N₂ (5/95) 还原气, 流速 30Nml/min, 以 6℃/min 线性升温到 800℃, 通过 TCD 检测器测定尾气中 H₂ 信号变化计算耗氢量。还原气通过催化剂前, 用脱氧剂和脱水剂脱氧脱水, 用 5Å 分子筛吸收尾气中的水。以还原温度范围内耗氢量与 Co₃O₄ 在同样温度范围耗氢量比值, 计算催化剂的 Co 还原度。

2.5.4 催化剂的 H₂ 化学吸附量测定

设备条件及装样量均同于 H₂-TPR, 只是预还原后的催化剂在纯 H₂ 气氛下, 线性升温到 400℃后, 在该温度下还原 1h 后切换为 N₂ 吹扫 1h, 然后在 N₂ 吹扫下降温至 100℃, 切换为纯 H₂。测定催化剂在 100℃下的等温吸附氢气量, 计算出催化剂的 Co 分散度。

2.5.5 傅立叶红外光谱法 (FTIR)

采用德国Bruke 公司的Tensor27型红外光谱仪, 分辨率为4cm⁻¹。采用KBr压片法, 装样量约为1~2mg, 测定催化剂在400~4000cm⁻¹范围光谱。

2.5.6 热分析-傅立叶红外联用分析 (TG/DTG/DSC-FTIR)

采用德国耐驰 STA409C/PC 型综合热分析仪测定催化剂的热重 (TG)、微分热重 (DTG) 和差示扫描热量 (DSC) 数据。在干燥空气气氛下, 热分析实验中温度从 40℃升温到 900℃, 升温速率为 10℃/min, 样品用量<20mg。热分析后气体进入联机的在线红外色谱气体池, 检测流出气体成分。

2.5.7 扫描电镜 (SEM)

采用荷兰飞利浦 FEI 公司 Quanta 400 热场发射扫描电镜 (SEM)观测催化剂表面形貌。测试前, 样品涂于铜板上, 喷金后测量。

2.5.8 NH₃ 程序升温表征 (NH₃-TPD)

催化剂酸性利用 NH₃ 程序升温脱附法测定。NH₃-TPD 实验在天津先权仪器

厂生产的 TP-5000 多功能吸附仪上进行。催化剂用量为 100mg，样品程序升温至 150℃ 下并在此温度下用 N₂ 吹扫 30min，然后在 150℃ 下脉冲吸附 NH₃，待吸附饱和后，降温到 50℃ 用 N₂ 吹扫物理吸附的 NH₃。最后从 50℃ 程序升温到 800℃ 下脱附 NH₃，升温速率为 10℃/min。

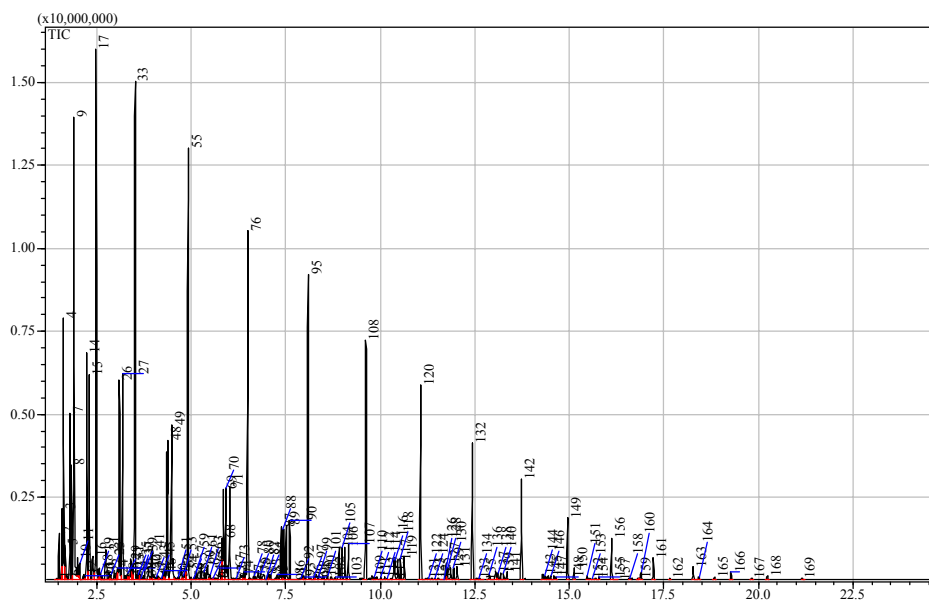


图 2- 2 Co 基催化剂上典型油样色谱图

Fig.2- 2 A typical GC chromatograph of the oil sample over Co-based catalyst

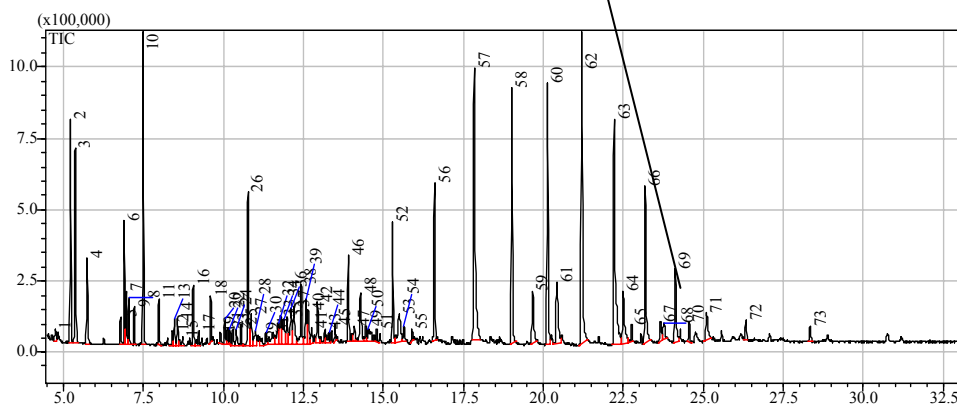
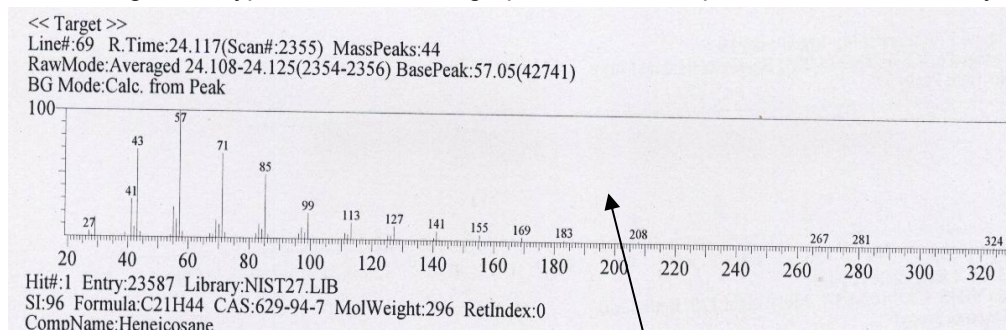


图 2- 3 钴基催化剂上典型的蜡样色谱图

Fig.2- 3 A typical GC-MS spectrum of the wax sample over cobalt-based catalyst

第三章 硅胶和分子筛载体对 Co 基催化剂

合成汽油类烃 ($C_5 \sim C_{12}$) 的影响

3.1 引言

Co 基催化剂以其高加氢活性、高长链烃选择性和低水煤气变换活性而成为 F-T 合成最有前途的催化体系之一[1]。传统 Co 基催化剂上 F-T 合成产物分布受 Anderson-Schultz-Flory (ASF) 规律限制, CH_4 及重质烃选择性高[2]。利用载体的孔结构等物理性能及表面酸性, 实现对 F-T 合成活性及产物选择性的控制是功能型 F-T 合成催化剂研制与开发的关键, 也是“一段式”高效获得汽油类组分, 特别是异构烃产品的重要研究方向[3, 4]。

介孔硅胶在 2.0nm~30nm 范围内可调变的规整孔道结构与弱的 Co-载体相互作用, 为 F-T 合成中 α -烯烃再吸附、碳链增长以及长链烃产物脱附、扩散和及时迁出催化剂孔道带来了希望, 使得 Co 基催化剂上 C_5^+ 选择性有所提高[5]。介孔材料表面丰富的功能化硅羟基也被用于调节催化剂的合成性能[6]。近代研究发现一些微孔分子筛如 Y, β 和 ZSM-5 等本身往往是固体酸类物质, 并具有丰富微孔结构, 是一种极有潜力的 F-T 合成载体[3]。尤其是进入分子筛超笼中的金属粒子, 处于受几何限制的环境中, 可有效地阻碍重质烃的生成, 改变 F-T 合成反应途径或对产物择形选择, 使中间馏分产品增加, 或生成更多支链烃, 可用于合成高辛烷值汽油[7]。微孔分子筛表面酸性中心上还可能发生加氢裂解和异构化反应, 也可使产物选择性偏离 ASF 分布。酸性 HZSM-5 分子筛载体的双交联十元环孔道结构对合成汽油具有优异催化特性。但若直接将 Co 负载在分子筛上, 其微孔结构限制了反应物和产物的扩散, 酸中心和 Co 之间容易生成难还原 Co-载体物种, 降低了催化剂活性且过高的芳烃类产物也降低了油品品质[8]。关于金属粒子与载体间结合形式的研究已有大量报道, 双孔载体模式[9]、多功能“胶囊状”及“蛋壳型”催化剂制备方法也被探讨[10, 11]。尽管上述一些研究认为载体对 F-T 反应物、中间产物有择形选择和空间效应, 但关于载体的织构性质如酸性, 孔道结构对金属粒子分散度、还原度及催化活性影响的研究相对少。目前为止, F-T 反应中载体的具体效应机理还不很明确。

本实验中, 两种中孔孔径硅胶 SiO_2 (9nm and 40 nm) 和 USY, H β , HZSM-5 等微孔分子筛被用作载体材料, 制备 Co 基催化剂。通过调节载体类型, 控制催

化剂的空间结构，并与催化性能关联，阐明 SiO_2 与分子筛及金属粒子间相互作用对F-T合成汽油类烃（ $\text{C}_5\sim\text{C}_{12}$ ）的影响。

3.2 SiO_2 /HZSM-5 复合载体对 Co 基催化剂 F-T 合成的影响

3.2.1 实验部分

催化剂制备：参见 2.3 节。实验中，采用两种孔径 SiO_2 (SG-1 和 SG-2)及 HZSM-5 (38) (BET 比表面积: $416 \text{ m}^2/\text{g}$; 孔容: 0.21 ml/g ; 孔径: 0.5 nm ; NH_3 uptake: 0.27 mmol/g ; $r=38$) 为载体材料。当 SiO_2 和 HZSM-5 共为载体时，两者的质量比为 4:1。催化剂命名为 Co/SG-(x)/HZSM-5, 其中 x 代表 SiO_2 的类别。

3.2.2 Co/ SiO_2 /HZSM-5 催化剂的表征

3.2.2.1 SiO_2 和 HZSM-5 的 FTIR 表征

图 3-1 为 SiO_2 和 HZSM-5 的红外光谱图。位于 1118 cm^{-1} 和 803 cm^{-1} 的振动峰为 Si-O-Si 伸缩振动， 470 cm^{-1} 为 Si-O 弯曲振动。在 HZSM-5 光谱图上，除了有上述振动峰外，位于 1224 cm^{-1} 的振动峰为分子筛相邻的 TO_4 (T=Al 或 Si) 四面体上 Si-O-T 反对称伸缩振动， 545 cm^{-1} 为分子筛的五元环特征谱峰，这两处峰位可作为分子筛骨架结构存在的标志[12, 13]。

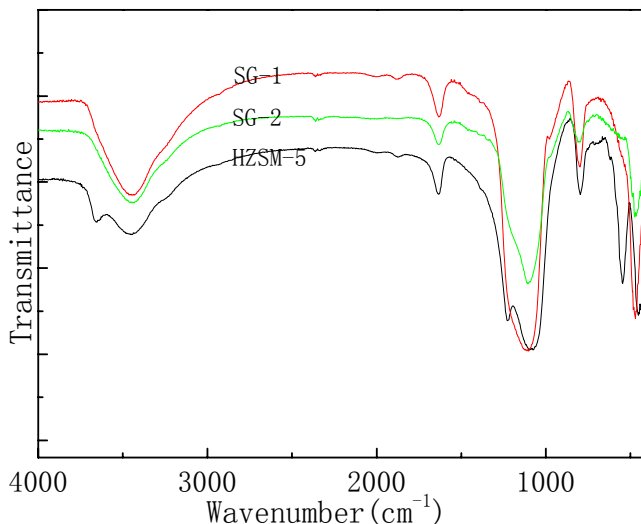


图 3-1 SiO_2 和 HZSM-5 载体的 FTIR 图

Fig.3-1 FTIR spectra of SiO_2 and HZSM-5 supports

SiO_2 和分子筛表面羟基是由于表面上 Si 原子价键不饱和而形成，这些羟基的存在与载体酸碱性直接相关。研究表明，它们主要以三种形式存在：1) 隔离羟基或自由羟基，被硅氧烷键隔离开的孤立羟基；2) 双羟基，在同一个硅原子上有两个羟基；3) 相邻羟基，分布在相邻硅原子上各有一个羟基。本实验在测试

前将所有载体在 450℃ 焙烧 6h, 可以最大程度排除水汽的影响, 在 3300cm⁻¹ 处水的吸收峰消失。SG-1、SG-2 和 HZSM-5 在 3444cm⁻¹ 处均有羟基的氢键吸收峰, 980cm⁻¹ 峰为硅羟基 (Si-OH, SG-1 更明显)。HZSM-5 分子筛在 3645cm⁻¹ 处还有明显的相邻羟基吸收峰。这些羟基的不同振动强度表明高温处理后, 载体表面羟基的缩合程度不同, 硅胶更容易发生羟基间的缩合作用。1636cm⁻¹ 归为载体上 B 酸伸缩振动峰[14], 以 HZSM-5 最强。

3.2.2.2 Co/SiO₂/HZSM-5 催化剂的组织结构特征

分别以 SiO₂ 或 HZSM-5 为载体及 SiO₂/HZSM-5 复合载体制备了 5 种催化剂, 其孔结构数据见表 3-1, 孔径分布见图 3-2。

表 3-1 Co/SiO₂/HZSM-5 催化剂的组织性能
Table 3-1 Textural properties of Co/SiO₂/HZSM-5 catalysts

Catalysts	BET (m ² /g)	Micropore area (m ² /g)	Mesopore volume (cm ³ /g)	Micropore volume (cm ³ /g)	Pore size(nm)	
					BJH	HK
Co/SG-1	95	--	0.40	--	35.2	32.7
Co/SG-2	300	--	0.63	--	7.5	25.0
Co/HZSM-5	216	172.7	--	0.08	--	59.3
Co/SG-1/ HZSM-5	113	63	0.30	0.03	4, 30.2	27.5
Co/SG-2/ HZSM-5	356	76	0.60	0.03	6.8	21.1

当钴负载在单一载体 SiO₂(SG-1 或 SG-2) 及 HZSM-5 上时, 催化剂的比表面积、孔体积和孔径均比载体的组织指标减小。但从图 3-2 可以看出, 催化剂基本保持了载体原有的孔结构特征, 说明负载金属 Co 不影响载体的骨架特征。由于 HZSM-5 具有微孔结构和大比表面积(BET=416m²/g), SiO₂/HZSM-5 复合载体上的 Co/SG-1/HZSM-5 和 Co/SG-2/HZSM-5 催化剂分别与 Co/SG-1 和 Co/SG-2 相比, 比表面积、微孔比表面积和微孔体积均有所增加。Co/SG-1/HZSM-5 的 BJH 中孔分布图(图 3-2.a)在 35nm 左右与 Co/SG-1 具有类似孔结构, 但在 4nm 处另有一种孔径分布, 而 Co/SG-2/HZSM-5 催化剂在 4nm 处仅有一个肩峰。

这种差别仅可能从两种 SiO₂ 的不同孔结构方面解释: (1) 催化剂在浸渍、焙烧过程中, 分布在 SiO₂ 表面的 HZSM-5 酸中心会和 SiO₂ 表面羟基发生脱水反应, 聚集为 HZSM-5 大颗粒, 这些大颗粒之间形成孔径为 4nm 的孔结构; (2) 具有较大孔径和较小比表面积的 SG-1 (BET=101m²/g) 比 SG-2 (BET=354m²/g) 更易发生载体间脱水和聚集作用。当 SG-1 中加入 HZSM-5 后, Co/SG-1/HZSM-5 的中孔体积、中孔比表面积分别从 0.40m³/g, 95m²/g 减小到 0.30m³/g, 50m²/g。从

减小的中孔比表面积和体积可以推断出部分 SG-1 中孔被聚集的 HZSM-5 大颗粒所堵塞。而具有较大比表面积 SG-2 可以均匀分散 HZSM-5 颗粒，几乎无 HZSM-5 大颗粒形成。因此 Co/SG-2/HZSM-5 催化剂的 BJH 图在 4nm 处仅出现一个肩峰，并且其微孔比表面积增加了 $76\text{m}^2/\text{g}$ ，微孔体积也略有增加，中孔体积与 Co/SG-2 相比，则稍有减少，这些现象均证明了上述观点。催化剂织构性质的差异，会影响下述 F-T 合成性能[15]。

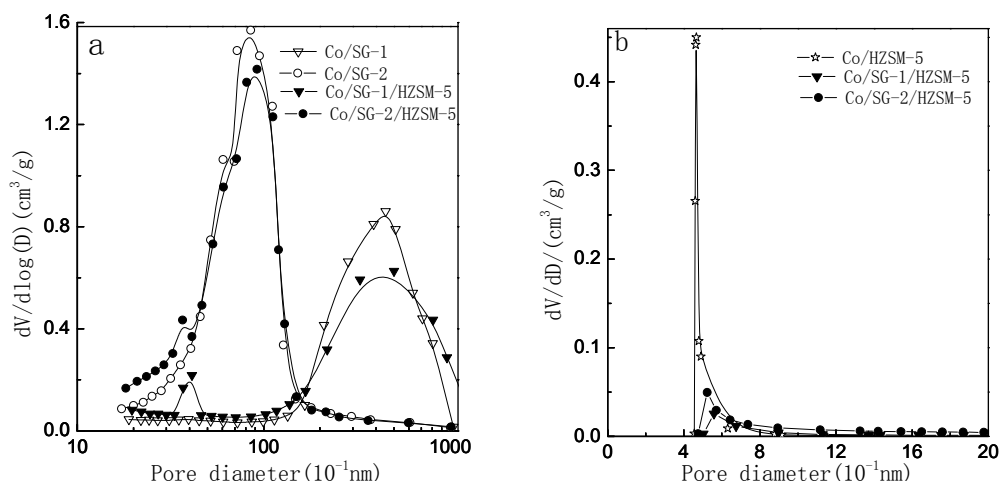


图 3- 2 Co/SiO₂/HZSM-5 催化剂的孔径分布图(a) BJH 中孔模型; (b)HK 微孔模型

Fig.3- 2 Pore size distribution of Co/SiO₂/HZSM-5 catalyst:

(a) BJH mesopore model and HK micropore model

3. 2. 2. 3 Co/SiO₂/HZSM-5 催化剂的 XRD 表征

从催化剂的 XRD 衍射谱图（图 3- 3）看出， Co₃O₄ 均为各催化剂活性反应前驱体。但载体类型影响 Co₃O₄ 分散度和 Co 晶粒大小（表 3- 2）。具有大表面积的 Co/SG-2 催化剂的 Co 粒径比 Co/SG-1 的小。但是大比表面积载体并不一定会带来金属粒子的高度分散，如 HZSM-5 载体具有最大比表面积，但 Co/HZSM-5 催化剂的 Co 晶粒反而最大，为 40.5nm。

表 3- 2 Co/SiO₂/HZSM-5 催化剂的 Co 晶粒粒径

Table3- 2 Co particle size of Co/SiO₂/HZSM-5 catalysts

Catalysts	XRD Co particle size (nm) ^a
Co/SG-1	24.2
Co/SG-2	18.8
Co/HZSM-5	40.5
Co/SG-1/ HZSM-5	21.6
Co/SG-2/ HZSM-5	15.8

^a Calculated by $d_v(\text{Co}^0)=0.75d(\text{Co}_3\text{O}_4)$ at $2\theta = 36.8^\circ$

Van Steen 等人发现当以酸性材料为载体时，表面酸中心形成的大量独立硅

羟基容易与 Co 盐的配位水发生键合作用, 促进难还原 Co-Si 物种的生成[16]。Co/HZSM-5 催化剂的 XRD 谱图也显示有 Co-载体物种形成, 这些物种的存在抑制了 Co 粒子在 HZSM-5 表面的分散性, 并使 Co/HZSM-5 比表面积降低了近一半。而以 SiO_2 /HZSM-5 为复合载体时, SiO_2 削弱了 HZSM-5 的酸性及其与金属粒子间相互作用, 使得 Co/SG-1/HZSM-5 和 Co/SG-2/HZSM-5 催化剂的 Co 粒径分别比 Co/SG-1 和 Co/SG-2 的小。

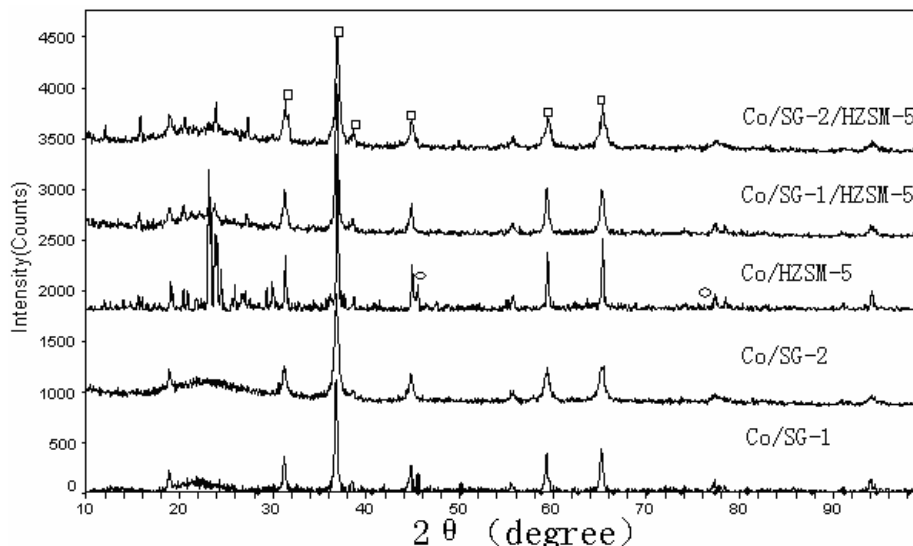


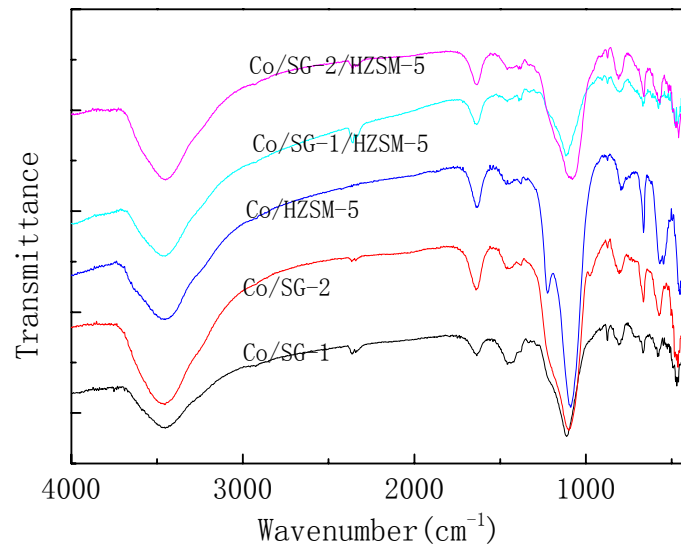
图 3-3 Co/ SiO_2 /HZSM-5 催化剂的 XRD 图 (□: Co_3O_4 ; ○: Co-Si)

Fig.3- 3 XRD patterns of Co/ SiO_2 /HZSM-5 catalysts((□: Co_3O_4 ; ○: Co-Si)

Co/HZSM-5、Co/SG-1/HZSM-5 和 Co/SG-2/HZSM-5 在微孔分子筛衍射区域 ($20 \sim 26^\circ$) 的衍射线证实了三种催化剂中均有微孔结构存在。后两者的衍射强度比 Co/HZSM-5 的有所降低, 这是由于 HZSM-5 分布在 SiO_2 表面或进入其孔道, 形成复合结构, 这也证实了上述有不同类型孔结构形成的推论。 SiO_2 、HZSM-5 及 Co 粒子之间相互作用形成的催化剂具有不同的孔结构和 Co 分布形式, 共同影响到催化性能。

3.2.2.4 Co/ SiO_2 /HZSM-5 催化剂的 FTIR 表征

与载体的红外谱图 3- 1 对比发现, 催化剂的谱图中除了存在载体的 Si-O-Si 谱峰外, 在 $664cm^{-1}$ 和 $569cm^{-1}$ 均存在 Co-O 振动峰[1], 其中 Co/HZSM-5 的强度最大, 这与其 Co 晶粒粒径最大有关。Co/HZSM-5 催化剂在 $1224cm^{-1}$ 处同样出现 TO_4 四面体 Si-O-T 的反对称伸缩振动峰。在 $545cm^{-1}$ 处分子筛的五元环特征峰, 尽管与 Co-O 振动谱峰 ($569cm^{-1}$) 位置较为接近, 但仍可分辨出。说明催化剂制备过程未破坏分子筛的结构, 与上述催化剂织构的表征结果一致。

图 3- 4 Co/SiO₂/HZSM-5 催化剂的 FTIR 谱图Fig.3- 4 FTIR spectra of Co/SiO₂/HZSM-5 catalysts

Co/SG-1/HZSM-5 和 Co/SG-2/HZSM-5 催化剂在 1224cm⁻¹ 和 545cm⁻¹ 处的两个分子筛特征峰则部分被强吸收的 Si-O 和 Co-O 振动峰重叠。并且这两种催化剂在 470cm⁻¹ 附近的 Si-O 弯曲振动峰宽化并向高频方向移动,可能是由于载体中引入 HZSM-5, 在增加催化剂比表面积的同时,使表面张力增加,导致载体与活性金属界面存在大量缺陷,因此界面上原子排序出现一定差异,使得催化剂的整体键长有较宽分布。同时, HZSM-5 的酸性中心与 SiO₂ 相互作用,诱使 SiO₂ 的 Si-O 发生畸变使键长缩短,使其振动频率向高频移动。

3. 2. 2. 5 Co/SiO₂/HZSM-5 催化剂的 H₂-TPR 表征

文献报道, 负载型催化剂上 Co₃O₄ 的还原分为两步进行: Co₃O₄+H₂→CoO+H₂O; CoO+H₂→Co+H₂O。两步还原过程的耗氢比为 1:3[16]。在工业还原条件下, 几乎所有的 Co₃O₄ 都可以被还原为 CoO, 但 CoO 还原为金属 Co 的程度则随载体类型不同而不同。如载体表面呈酸性或存在硅羟基, 会对还原的中间产物 CoO 进一步分散, 并加强 CoO 与载体间相互作用, 生成 600℃ 以下难还原的硅酸钴物种。

催化剂及 Co₃O₄ 样品的 H₂-TPR 谱图见图 3- 5。Co₃O₄ 的最大 H₂ 吸收峰出现在 412℃, 并且仅有一个强吸收峰, 其较高的初始还原温度是由于纯 Co₃O₄ 比表面积小, 在低温下不易吸附氢气。而负载型 Co₃O₄ 处于分散状态, 减少了低温扩散效应的影响, 故容易在低温下还原。Co/SG-1, Co/SG-2, Co/HZSM-5, Co/SG-2/HZSM-5 的 H₂-TPR 图上均呈现两个还原峰, 分别对应于大颗粒 Co₃O₄

→Co²⁺→Co。催化剂还原峰对应的温度见错误！未找到引用源。。

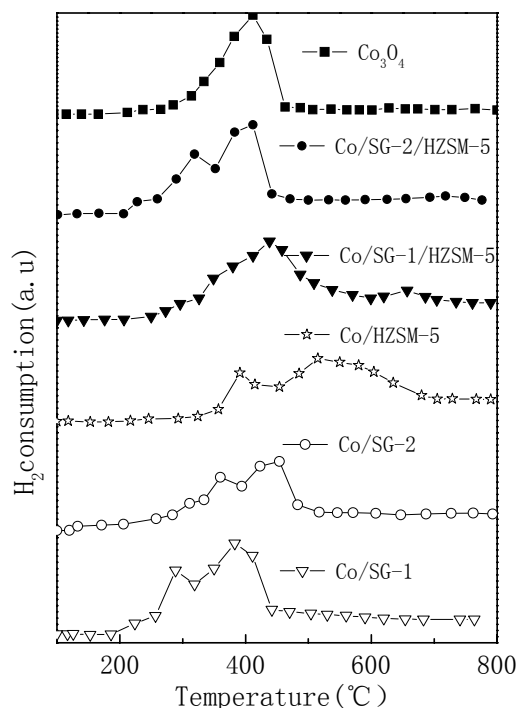


图 3- 5 Co/SiO₂/HZSM-5 催化剂的 H₂-TPR 图

Fig.3- 5 H₂-TPR profiles of Co/SiO₂/HZSM-5 catalysts

由于 Co/SG-1 上较大的 Co 晶粒 (24.2nm) 及弱 Co-Si 相互作用, 使得两个还原峰温度最低, 分别为 300℃和 393℃, 150~750℃内 Co 还原度为 72.1%。由于催化剂表面的 Co-Si 物种, Co/HZSM-5 的第二还原峰延续到 800℃以上。

表 3- 3 Co/SiO₂/HZSM-5 催化剂的还原、分散性能

Table3- 3 The reduction and dispersion properties of Co/SiO₂/HZSM-5 catalysts

Catalysts	Reduction Degree ^a (%)	TPR peak (°C)	Co dispersion ^b (%)
Co/SG-1	72.10	300, 393	3.72
Co/SG-2	44.7	320, 475	4.89
Co/HZSM-5	52.6	390, 517	2.48
Co/SG-1/ HZSM-5	45.3	458	4.01
Co/SG-2/ HZSM-5	66.2	319, 415	5.67

^a Determined by H₂-TPR from 150℃ to 750℃.

^b Calculated by 96/Dispersion

Co/SG-1/HZSM-5 除了在 670℃有高温还原峰外, 在 317~477℃范围内仅有一个明显还原峰, 计算得出还原度仅为 45.2%。这可能是由于部分载体中孔被堵塞, 负载其中的 Co 不能被充分还原导致。通过 H₂ 化学吸附计算得到的催化剂分散度基本与通过 XRD 得到的 Co 晶粒大小出现相反趋势, 即 Co 晶粒越小, Co 分散度越高。Co/SG-2/HZSM-5 催化剂的 Co 分散度最高, 为 5.67%, 这是来

源于载体 SG-2 和 HZSM-5 的大比表面积。但由于 HZSM-5 较多的酸性中心和羟基，存在强 Co-载体相互作用，使得 Co/HZSM-5 催化剂的 Co 分散度仅为 2.48%，还原度为 52.6%。

3.2.3 Co/SiO₂/HZSM-5 催化剂的 F-T 合成结果

3.2.3.1 内外扩散影响的消除

用流动法测定催化剂活性，首先都必须考虑气体在反应器中的流动状况和扩散需要，才能得到活性和动力学的正确数据。即只有排除了内、外扩散因素影响，才能准确评价催化剂的本征活性和研究催化剂的本征动力学，得到数据才具有好的可比性[17]。

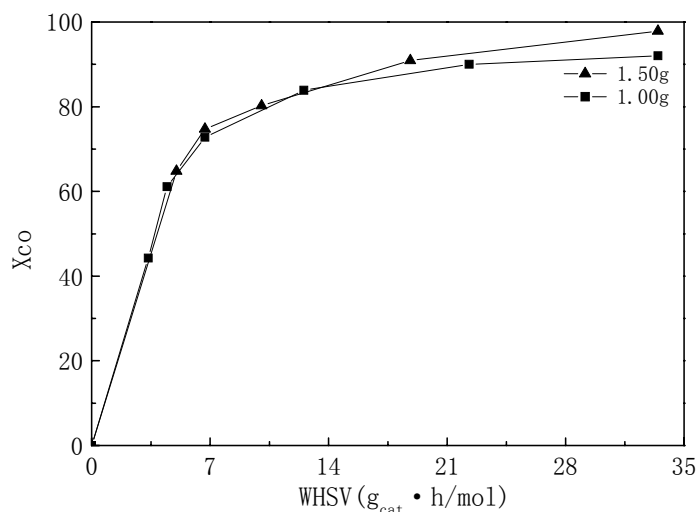


图 3-6 CO 转化率与质量空速的关系

Fig.3- 6 Dependence of CO conversion with WHSV
(H₂/CO=2.0, 250℃, P=2.0MPa)

消除外扩散影响的实验操作范围，可以根据 CO 转化率-空时实验来确定。在反应器中装填不同催化剂量，安排不同质量空速进行反应，随空速变化的 CO 转化率见图 3-6。两次实验催化剂装填量分别为 1.00g 和 1.50g，颗粒粒度为 20~40 目。在此条件下，消除外扩散影响的质量空速为 15.0g_{cat} · h/mol。由于 F-T 合成为动力学控制过程，因此当合成温度低于 250℃时，消除外扩散影响的质量空速均比 15.0g_{cat} · h/mol 大。下述的 F-T 反应中，所采用的质量空速均低于此值。

内扩散的影响指催化剂粒径大小对反应速率的影响，随着催化剂粒径增加，转化率会逐渐降低。但为了消除内扩散对反应的影响而降低催化剂粒径时，则会使催化剂床层横界面中心与其径向之间的温差升高。采用 10~20 目（1.6mm~0.83mm）、20~40 目（0.83mm~0.35mm）和 60~80 目（0.25~0.19）三种粒径

催化剂进行实验, 比较结果见表 3- 4。当粒径为 20~40 目时, 催化剂转化率基本稳定, 可消除内扩散影响。

表 3- 4 催化剂粒径对转化率的影响

Table3- 4 Effect of catalyst diameter on CO and H₂ conversion

Diameter(mesh)	X _{CO} (%)	X _{H₂} (%)
10~20	67.1	56.0
20~40	83.9	74.9
60~80	85.4	76.5

3. 2. 3. 2 Co/SiO₂/HZSM-5 催化剂的 CO 转化率和 CH₄ 选择性

SiO₂ 及 HZSM-5 负载的 Co 基催化剂上 CO 转化率和 CH₄ 选择性随时间的变化见图 3- 7。催化剂在稳定状态下 CO 转化率的影响顺序为: Co/SG-1> Co/SG-2/Co/HZSM-5> Co/HZSM-5> Co/ SG-1/HZSM-5>Co/SG-2 (表 3- 5)。

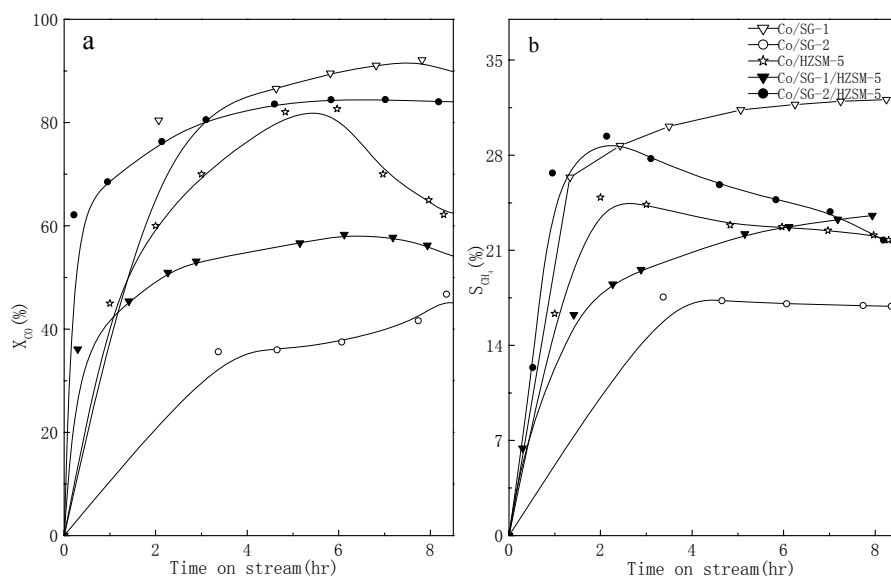


图 3- 7 Co/SiO₂/HZSM-5 催化剂上 CO 转化率和 CH₄ 选择性随时间的变化

Fig.3- 7 CO conversion and CH₄ selectivity with time on stream over Co/SiO₂/HZSM-5 catalysts

反应 8 h 后, Co/SG-2 催化剂的 CO 转化率达到最高值 45.0%。随反应时间延长, CO 转化率缓慢降低并逐渐达到稳态, CO 转化率和 CH₄ 选择性分别为 41.4% 和 16.9%。50 h 的稳定性实验证明, 催化剂的 F-T 合成性能稳定。SiO₂/HZSM-5 复合载体上催化剂的 F-T 合成性能随反应时间变化与 Co/SiO₂ 催化剂类似, 因此所有实验均以反应达到稳态计。稳定状态下, Co/SG-1 的 CO 转化率和 CH₄ 选择性分别为 86.7% 和 32.1%, 远高于 Co/SG-2 的 41.4% 和 16.9%。这是由于 SiO₂ 单独负载的 Co 基催化剂上, 大颗粒的 Co 容易被还原为活性金属 Co。尽管 Co/HZSM-5 有最大 Co 晶粒, 但由于 HZSM-5 和 Co 的强相互作用, 降低了活性

金属数量，其转换率仅有 60.2%， CH_4 选择性约为 22.0%。当 SG-1 和 HZSM-5 共为载体时，虽然加入 HZSM-5 使催化剂比表面增加， Co_3O_4 颗粒变小，但部分 SiO_2 中孔被 HZSM-5 聚集堵塞，使得传质阻力增大，影响了负载 Co 的还原及反应物扩散，CO 转化率降低为 53.7%，甲烷选择性降低为 23.6%。SG-2 削弱了 HZSM-5 与金属的相互作用，并且大量的中孔有利于传质速率提高，对金属 Co 分散度和还原度的共同影响使得 Co/SG-2/HZSM-5 的 CO 转化率提高到 83.9%，而甲烷选择性增加为 21.3%。

3.2.3.3 Co/SiO₂/HZSM-5 催化剂的烃类产物碳数分布

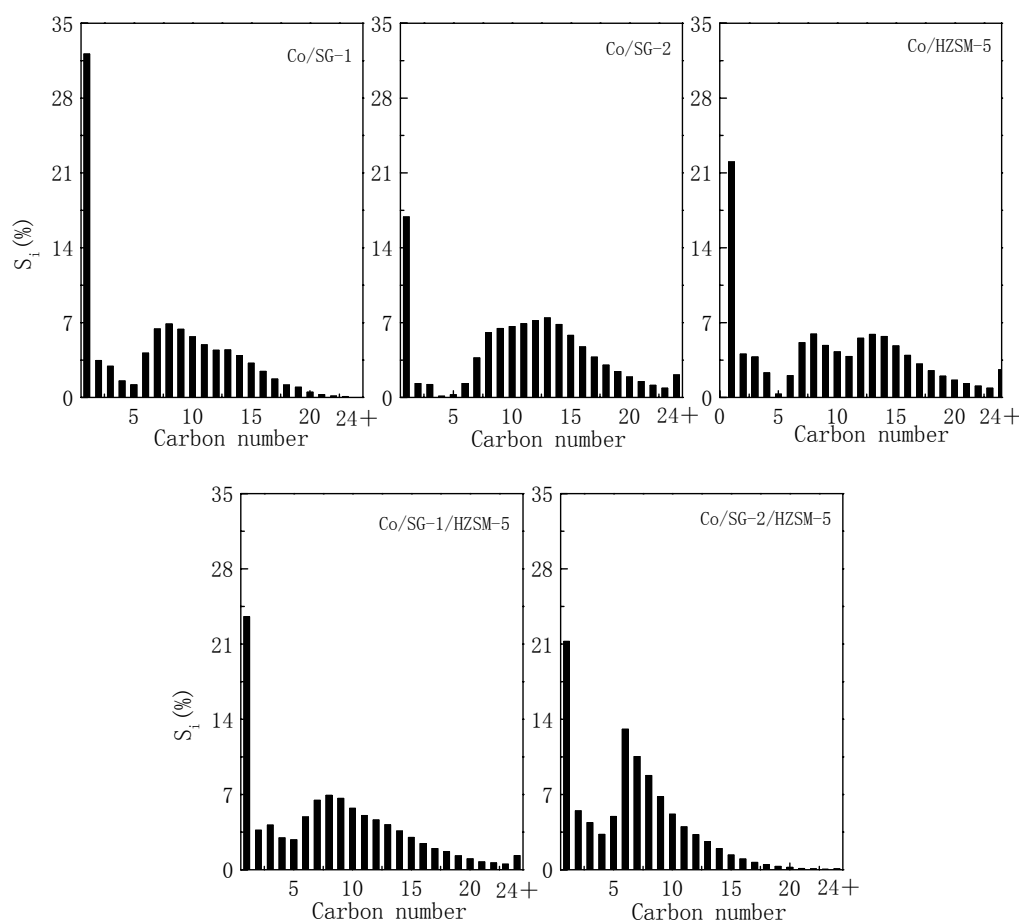


图 3- 8 Co/SiO₂/HZSM-5 催化剂上 F-T 合成烃类产物的碳数分布

Fig.3- 8 Carbon number distribution in F-T synthesis over Co/SiO₂/HZSM-5 catalysts

催化剂上 F-T 合成烃类产物的碳数分布均存在偏离 ASF 分布现象，见图 3- 8。其中偏离主要集中在 $\text{C}_1\sim 4$ 低碳烃范围内。 CH_4 选择性高于 ASF 计算结果，这在其它文献中也有类似结果[2]。Co/SG-2 催化剂上 $\text{C}_2\sim 4$ 的低选择性是由于催化剂的活性低，F-T 合成的初级气态烃会吸附在催化剂表面，进而插入其他反应产物上，形成长链烃组分，因此产物中 C_{20}^+ 选择性大于 3%。同样由于

Co/SG-1/HZSM-5 的 F-T 加氢活性低, 催化剂上活性碳物种数量较少, 主要发生 -CH₂-聚合反应, 因此长链烃选择性与 Co/SG-2 的类似。由于 Co/SG-1 催化剂的高活性和高 CH₄ 选择性 (32.1%), 导致中间馏分或汽油类烃产物及长链烃选择性均低于 Co/SG-2 催化剂的结果。Co/HZSM-5 的烃类产物碳数分布图在 C₁₀ 处出现了峰谷, 这应该归于 HZSM-5 载体的空间择形效应和酸性中心, 使重质烃发生类似裂解等二次反应, 一方面降低了催化剂的加氢能力, 另一方面增加了部分长链烃选择性, 使得烃类产物选择性出现双碳链增长因子。Co/SG-2/HZSM-5 上产物分布向中等链长类烃偏移, C₁₈₊ 烃选择性低于 1%, 而 C₆ 选择性最高为 13.1%。催化剂的产物种类分布见图 3-9。

3.2.3.4 Co/SiO₂/HZSM-5 催化剂的 F-T 合成汽油类烃结果

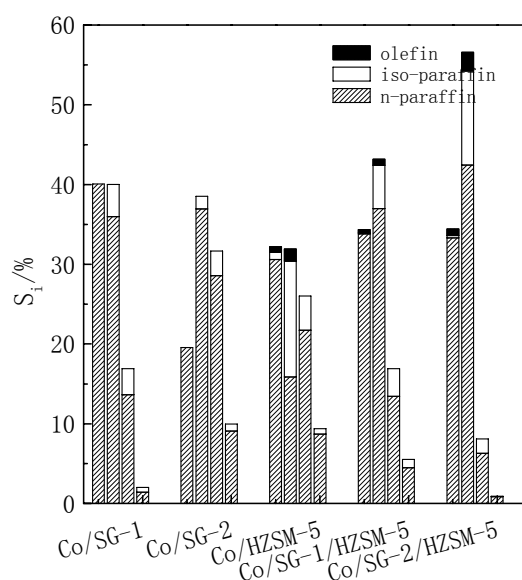


图 3-9 Co/SiO₂/HZSM-5 催化剂 F-T 合成产物种类分布

Fig.3-9 Comparison of product species in F-T synthesis over Co/SiO₂/HZSM-5 catalysts
(Left to right: C₁~C₄; C₅~C₁₂; C₁₃~C₁₈; C₁₈₊)

Co 基催化剂比 Fe 基催化剂具有强加氢能力, 图 3-9 显示在这几种 Co 基催化剂上几乎无碳数高于 12 的烯烃产物, 且气态烃中烯烷比值 $C_{2-4}^= / C_{2-4}^0$ 均较小(错误! 未找到引用源。)[18]。有研究认为大孔载体有利于碳链增长和长链烃合成[19], 文中虽然 Co/SG-1 比 Co/SG-2 孔径大, 但 C₁₂₊ 选择性不高。这是因为 Co/SG-1 的高 F-T 合成活性增加了催化剂的表面碳源, 加速了 Co 表面上初级和次级裂解反应速率, 增加了 Co/SG-1 的气态烃选择性 (41.1%), 而 C₁₂₊ 以上烃的选择性低于 20%。Co/SiO₂ 催化剂上 F-T 合成产物大部分为直链烷烃, Co/SG-1 及 Co/SG-2 的异构烃选择性均低于 8%。而以 HZSM-5 为载体时, 其特有的 0.5nm

微孔结构和酸性中心促进异构化和加氢裂解反应, 改变 F-T 合成机理, 使汽油范围内异构烃选择性高达 14.5%。Co/SG-1/HZSM-5 催化剂虽然具有中孔和微孔结构, 但减少的中孔数量和比表面积使其表现出与 Co/SG-1 催化剂类似的产物种类分布。Co/SG-2/HZSM-5 对汽油类烃选择性高达 56.6%, 其中异构烃选择性为 11.8%, 柴油 (C₁₃~C₁₈) 及石蜡等重质烃选择性低于 10%。这是催化剂中 SiO₂ 和微孔 HZSM-5 分子筛共同作用结果。前者有利于产物扩散和分布, 后者有利于金属粒子分散及 F-T 合成二次加氢及裂解反应发生。

表 3- 5 Co/SiO₂/HZSM-5 催化剂的 F-T 合成性能

Table3- 5 F-T synthesis performance over Co/SiO₂/HZSM-5 catalysts

Items	Co/SG-1	Co/SG-2	Co/HZSM-5	Co/SG-1 /HZSM-5	Co/SG-2 /HZSM-5
X _{co} (%)	86.7	41.4	60.2	53.7	83.9
S _{co2} (%)	7.32	7.78	1.87	7.57	2.14
C ₂₋₄ =/C ₂₋₄₀	0	0	0.075	0.042	0.066
α (C ₈ -C ₁₈)	0.87	0.91	-	0.9	0.84
CnHm yield(g/Nm ₃)	170.2	82.5	127.3	109.1	171.1
STY _{C5-C12} (mg /gcat/h)	115.8	61.0	77.9	90.4	185.9
STY _{iso-C5-C12} (mg/gcat/h)	11.7	2.54	37.3	11.6	38.8

催化剂的总烃收率及汽油类烃时空产率见表 3- 5。尽管 Co/SG-1 催化剂的 CO 转化率高, 但高 CO₂ 选择性使得其总烃收率与 Co/SG-2/HZSM-5 的接近, 约为 170g/Nm³。Co/HZSM-5 催化剂的 CO₂ 选择性最低 (1.87%), 但催化剂的低加氢活性降低了总烃收率为 127.3g/Nm³。其中, 汽油范围内异构烃的时空产率为 37.3mg/g_{cat}/h, 与 Co/SG-2/HZSM-5 的接近。由于 Co/SG-2/HZSM-5 具有良好的 CO 加氢活性和高总烃收率及汽油类烃时空产率, 认为是较好的“一段式”合成中等链长烃类催化剂。因此在下述实验中所用硅胶均选择 SG-2, 并统称为 SiO₂, 不再详细指明。

3. 3 分子筛类型对 Co/SiO₂/Zeolite 催化剂 F-T 合成性能的影响

3. 3. 1 实验部分

催化剂制备: 参见 2.3 节。制备中采用中孔 SiO₂(SG-2, 9nm) 及 USY, HZSM-5, Hβ 三种微孔分子筛为载体材料。载体材料孔结构性质见表 3- 6。催化剂命名为 Co/SG/Zeolite(r), SG 代表 SG-2, zeolite 代表分子筛类型, r 为分子筛硅铝比。

3. 3. 2 Co/SiO₂/Zeolite 催化剂的表征

3. 3. 2. 1 分子筛载体的织构特征

表3- 6列出了分子筛载体经过450℃焙烧6h后的织构参数,包括比表面积、微孔体积和中孔体积及HK孔径。由于USY、H β 分子筛为十二元环大孔沸石结构,而HZSM-5为十元环中孔沸石,因此前两者的HK孔径较HZSM-5的大。USY具有八面沸石的超笼结构和三维环孔口,其直径为7.4×7.4 Å。HZSM-5具有两种相互交叉连接的孔道结构,一种是垂直的、截面长短轴为5.9Å×4.8Å的椭圆形孔道,另一种是截面近似正十元环的“Z”字形通道,直径为5.6Å,通道折角为150°。β沸石具有两个四元环和四个五元环组成的双六元环晶穴结构,主孔道直径介于5.6~12.0 Å,热稳性较高。由于这几种分子筛孔径与汽油类烃分子直径接近,因此被广泛应用在重油裂解、异构化等石油炼制过程中[20]。本实验中也用作F-T合成催化剂载体,研究其对“一段式”合成中等链长烃类的影响。

表 3- 6 分子筛载体的织构性质

Table3- 6 Textual properties of zeolite supports

Supports	BET surface area(m ² /g)	Micropore volume (cm ³ /g)	Mecropore volume (cm ³ /g)	Total pore volume (cm ³ /g)	HK pore diameter (nm)
USY (2.5)	461	0.22	0.064	0.38	0.62
HZSM-5(25)	392	0.19	0.03	0.22	0.56
HZSM-5(38)	416	0.18	0.03	0.21	0.56
HZSM-5(50)	388	0.18	0.03	0.21	0.55
H β (25)	563	0.16	0.01	0.17	0.75
H β (60)	583	0.16	0.01	0.17	0.74
H β (80)	612	0.15	0.01	0.16	0.69

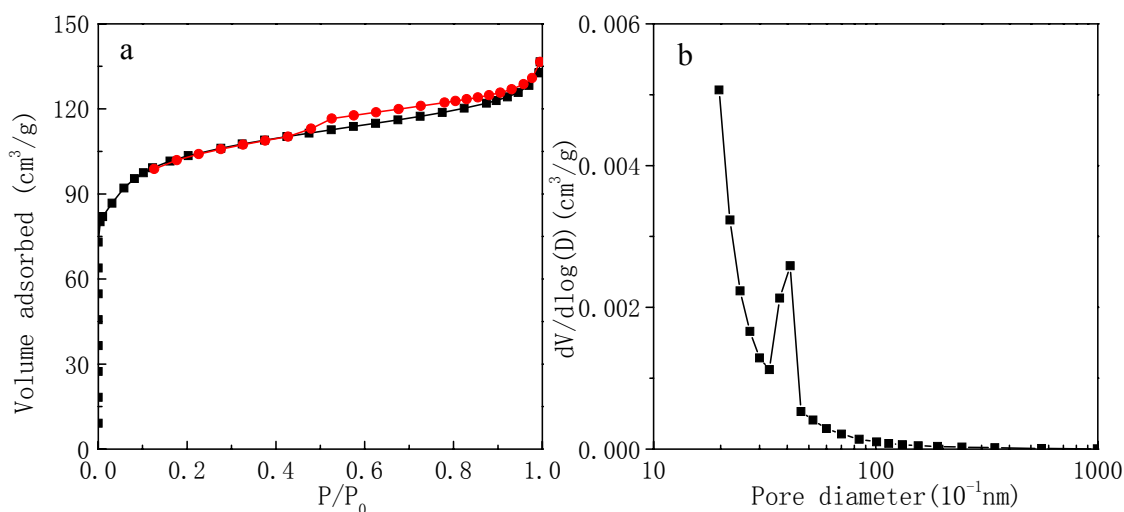


图 3- 10 HZSM-5(38)的孔结构(a):低温氮气吸附等温线; (b) :中孔分布曲线

Fig.3- 10 Pore structure of HZSM(38) Zeolite

(a): Adsorption isotherm at -196℃; (b) meso-pore size distribution

HZSM-5(38)分子筛的氮气低温物理吸附等温线无滞后环(图3-10),表明该分子筛具有均一孔径,其他分子筛均有类似吸附等温线。图3-10.b为HZSM-5(38)中孔分布曲线,表明分子筛中存在数量极少中孔结构。因为HZSM-5的吸附等温线无滞后环,所以样品的中孔结构应该为分子筛颗粒间的堆积空隙。由于Si-O键长(0.165nm)比Al-O键长(0.175nm)短,对于同类型分子筛如HZSM-5或H β ,随着分子筛硅铝比的升高其结构发生收缩,导致微孔孔容和孔径略有降低。实验中采用的这三种分子筛均具有较高比表面积,有利于活性金属Co的分散。

3.3.2.2 分子筛载体的 FTIR 表征

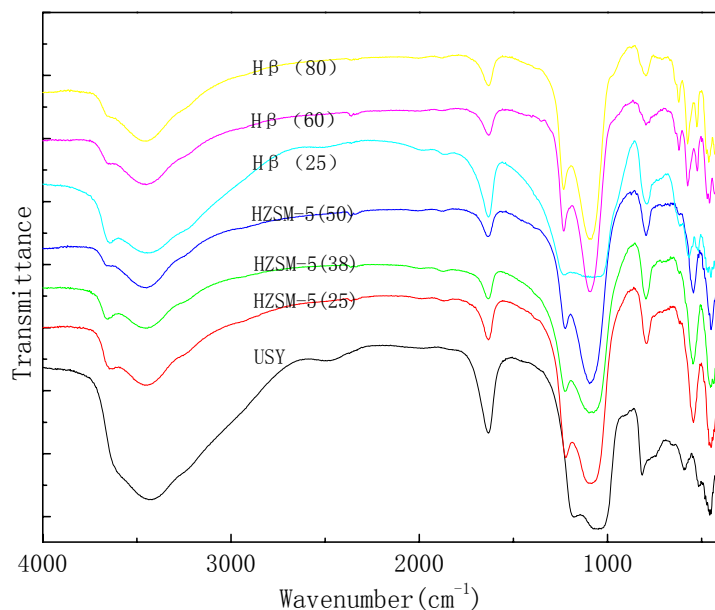


图 3-11 分子筛载体的 FTIR 谱图

Fig.3-11 FTIR spectra of zeolite supports

USY, HZSM-5 和 H β 分子筛的红外谱图上除了有 3.2.2.1 节提到的 Si-O 吸收峰外,在 1224cm⁻¹ 和 545cm⁻¹ 处均有相邻 TO₄(T=Al 或 Si)四面体的 Si-O-T 反对称伸缩振动和五元环特征谱峰。但由于相对较小的孔道结构,与 USY 及 H β 相比, HZSM-5 在 1224cm⁻¹ 和 545cm⁻¹ 附近的谱峰频率均向高波数偏移。对于硅铝比不同的 HZSM-5 和 H β 系列分子筛,1224cm⁻¹ 和 545cm⁻¹ 振动频率随着硅铝比增加而提高,1100cm⁻¹ 附近的 Si-O 吸附峰强度也有所增加。

与研究其它沸石酸性一样,FTIR 是表征分子筛酸性较为有效的方法。多数文献研究发现[21],分子筛羟基伸缩振动图谱中 3620cm⁻¹ 归为骨架 Si(OH)-Al 结构,3660cm⁻¹ 归为与骨架外 Al 相连的羟基;这两个谱带吸附吡啶后消失,因此与分子筛的 B 酸中心存在对应关系。图 3-11 上 USY 在 3625cm⁻¹ 附近的谱峰

应该归为 B 酸中心。而由于 HZSM-5 和 H β 被深度脱铝，骨架硅铝比高，因此两种分子筛在高振动频率 3645~3662cm⁻¹ 才有谱峰，这是骨架内 B 酸与骨架上或骨架外的 B 酸重叠所致。HZSM-5 (25) 在 3650cm⁻¹ 的强度大于 H β (25) 的，说明前者酸性较后者强。三种分子筛在 3444cm⁻¹ 处还均有联结相邻羟基的氢键吸收峰，在 1636cm⁻¹ 的 B 酸振动峰以 USY 强度最大，可以推断 USY 的酸性最强。这与 USY 分子筛铝含量高，易吸水变为 B 酸中心有关。

3.3.2.3 HZSM-5 分子筛的 NH₃-TPD 酸性表征

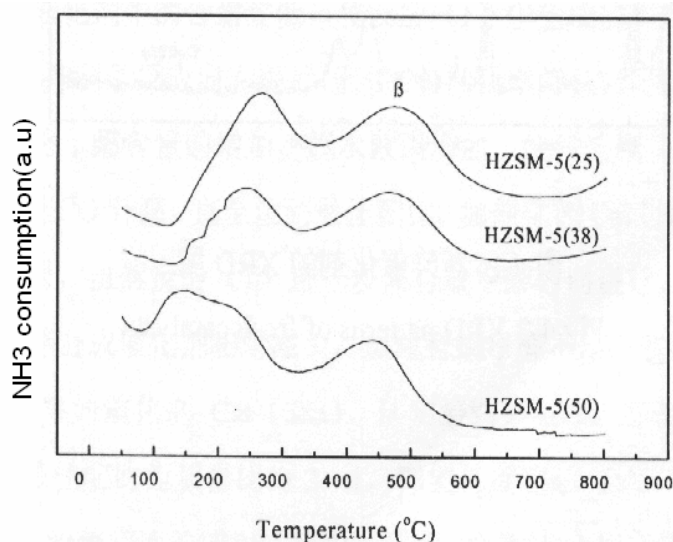


图 3-12 HZSM-5 分子筛的 NH₃-TPD 谱图

Fig.3-12 NH₃-TPD spectra of HZSM-5 zeolite

载体表面酸碱性直接与表面羟基的存在有关。为测定分子筛表面酸强度，对硅铝比不同的三种 HZSM-5 作 NH₃-TPD 分析见图 3-12。三种 HZSM-5 分子筛在 430~500°C 之间出现一个强 NH₃ 脱附峰，认为该脱附峰为强酸。随着 HZSM-5 分子筛硅铝比增加，该 NH₃ 脱附峰强度降低，与 Kim 等分析结果相符[22]。Kim 等分析认为，在 CO 加氢一步法合成二甲醚过程中，NaZSM-5 无活性，且无强酸位，认为 ZSM-5 分子筛的酸性主要来自其氢型分子筛的 B 酸。本实验中，采用的 ZSM-5 或 β 系列载体均为氢型，也是利用其表面酸中心使 F-T 合成产物向汽油类烃偏移。图中 NH₃-TPD 的酸强度顺序随着 HZSM-5 分子筛硅铝比增加而降低，与 3.2.2.2 节通过红外测试的羟基强度顺序一致。

3.3.2.4 Co/SiO₂/Zeolite 催化剂的 XRD 表征

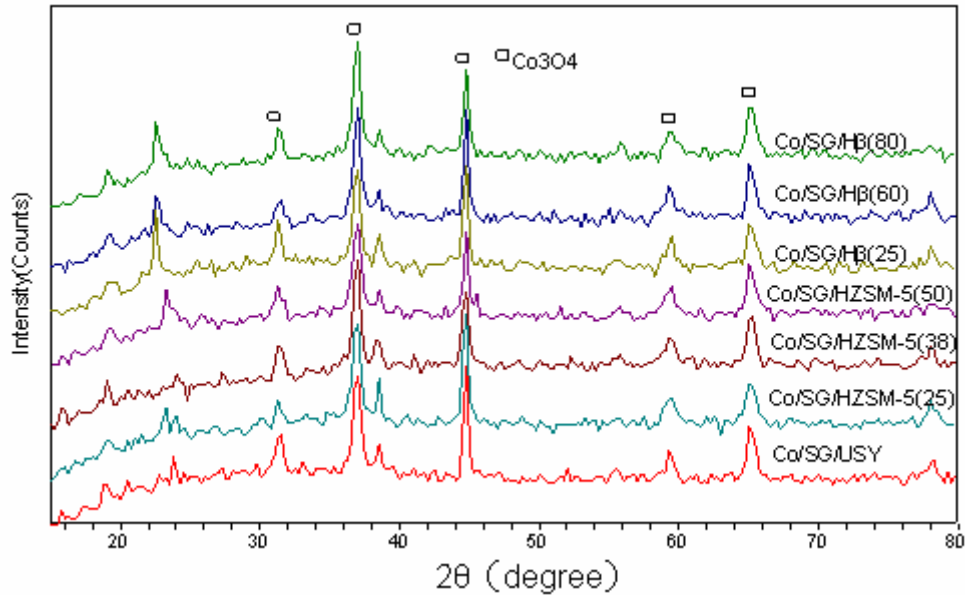

 图 3- 13 Co/SiO₂/Zeolite 催化剂的 XRD 图 (□:Co₃O₄)

 Fig.3- 13 XRD patterns of the Co/SiO₂/zeolite catalysts(□:Co₃O₄)

与图 3- 3 类似, Co/SiO₂/Zeolite 催化剂的 XRD 图上均出现 Co₃O₄ 衍射线, 也即 SiO₂/Zeolite 复合载体负载的 Co 基催化剂中 Co₃O₄ 均为催化反应前驱体。随着分子筛的加入, Co/SiO₂/Zeolite 催化剂的 Co 粒径均比 Co/SiO₂ 的小(表 3- 7), 说明大比表面积分子筛有利于复合载体催化剂上 Co 的分散。Co 晶粒大小介于 14~16nm 之间, 同时 Co₃O₄ 最强衍射峰 D₃₁₁ 值保持不变, 表明 Co 晶胞参数不随 USY, HZSM-5 或 Hβ 分子筛类型或分子筛硅铝比的变化而变化。

 表 3- 7 Co/SiO₂/Zeolite 催化剂的晶胞参数

 Table3- 7 Crystal parameters of Co/SiO₂/zeolite catalysts

Catalysts	Co particle size(nm) ^a	D311(nm)
Co/SG/USY	15.4	0.243
Co/SG/HZSM-5(25)	14.1	0.243
Co/SG/HZSM-5(38)	15.8	0.243
Co/SG/HZSM-5(50)	16	0.243
Co/SG/Hβ (25)	15.2	0.243
Co/SG/Hβ (60)	14.7	0.243
Co/SG/Hβ (80)	14.6	0.243

a Calculated by $d_h(\text{Co}^0)=0.75d(\text{Co}_3\text{O}_4)$ at $2\theta = 36.8^\circ$

Co/SiO₂/Zeolite 催化剂在衍射区域均有微孔分子筛衍射线, 说明催化剂均有微孔结构的存在。其中 Co/SG/Hβ 的微孔衍射强度最大, 表明复合载体催化剂上, Hβ 保持相对独立的微孔结构特征。Co/SG/HZSM-5 或 Co/SG/USY 催化剂在此区域衍射强度比 Co/SG/Hβ 的低, 可以推论分子筛可能分布在 SiO₂ 表面或进入其孔道形成复合结构, 削弱了分子筛的特征衍射峰。另外 XRD 谱图也表明

Co/SiO₂/Zeolite 催化剂有强度不等的 Co-Si 表面物种。这些物种的形成,一方面使 Co 粒径减小,促进 Co 的分散,另一方面降低了 Co-载体物种的高温还原性及 Co 的有效利用。

3.3.2.5 Co/SiO₂/Zeolite 催化剂的 FTIR 表征

Co/SiO₂/Zeolite 催化剂均出现 665cm⁻¹ 和 570cm⁻¹ 的 Co-O 振动峰,见图 3-14。对于 HZSM-5 系列催化剂,这两个谱峰强度随着分子筛硅铝比的增加而稍有降低,对于 H β 系列分子筛,强度变化不明显。Co/SiO₂/Zeolite 催化剂在 1224cm⁻¹ 附近均有相邻 TO₄ 四面体的 Si-O-T 反对称伸缩振动,但对于 Co/SG/USY 或 Co/SG/HZSM-5 系列催化剂,该处谱峰与 1100cm⁻¹ 的 Si-O-Si 伸缩振动频率重合,出现大的包峰。五元环特征谱峰(545cm⁻¹)强度随着 Co/SiO₂/HZSM-5 催化剂中分子筛硅铝比降低而降低,特别是对于 Co/SG/HZSM-5 (25) 催化剂,此处谱峰由于与 Co-O 谱峰重合而不明显。Co/SiO₂/H β 系列催化剂在 1224cm⁻¹ 和 545cm⁻¹ 的分子筛结构特征谱峰较为明显。

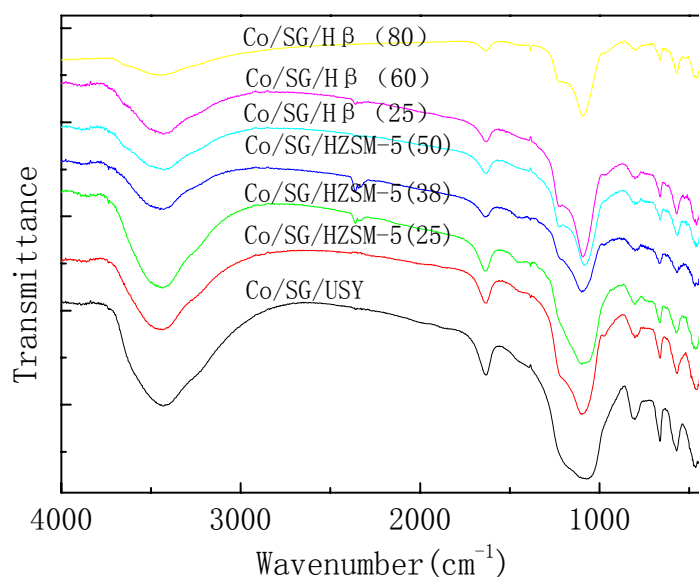


图 3-14 Co/SiO₂/Zeolite 催化剂的 FTIR 图

Fig.3-14 FTIR spectra of Co/SiO₂/zeolite catalysts

Co/SiO₂/Zeolite 催化剂在 1631cm⁻¹ 的羟基峰随 HZSM-5 或 H β 硅铝比的增加而略有降低,以 Co/SG/USY 的最大。另外,该催化剂在 975cm⁻¹ 附近有 Si-OH 端基吸收,说明 Co/SG/USY 催化剂具有较多酸中心。

3.3.2.6 Co/SiO₂/Zeolite 催化剂的 H₂-TPR 表征

Co/SiO₂/Zeolite 催化剂的 H₂-TPR 图均呈现两个还原峰,其中 Co₃O₃ 还原为 CoO 的低温还原峰均在 350℃ 以下且面积变化不大。而 350℃ 以上的高温还原峰

位置及强度随 $\text{Co/SiO}_2/\text{Zeolite}$ 催化剂的载体不同而有较大区别, 催化剂的还原及分散性能数据总结见表 3- 8。

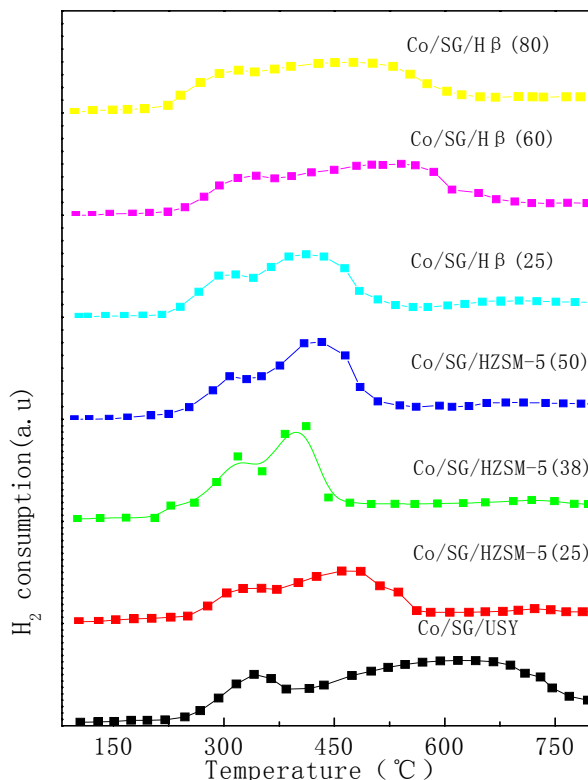


图 3- 15 $\text{Co/SiO}_2/\text{Zeolite}$ 催化剂的 H_2 -TPR 图

Fig.3- 15 H_2 -TPR profiles of $\text{Co/SiO}_2/\text{zeolite}$ catalysts

尽管 Co/SG/USY 有较大比表面积, 但由于 USY 的强酸性和 Co -载体之间相互作用, 降低了催化剂上 Co 的分散性和还原性能, H_2 的高温还原峰从 450°C 持续到 750°C 以上, 结合催化剂的 XRD 图谱中 Co -载体物种及 FTIR 表征中大量羟基, 认为该还原峰是 CoO 的还原及硅酸钴的低温还原叠加结果。这些较强酸性载体上生成的金属-载体物种, 只有温度高于 600°C 以上才能被部分还原。因此 Co/SG/USY 催化剂的还原度最小, 为 58.4%。

随着分子筛硅铝比从 $25 \rightarrow 38 \rightarrow 50$ 增加, $\text{Co/SiO}_2/\text{HZSM-5}$ 系列催化剂的低温还原峰从 $326^\circ\text{C} \rightarrow 319^\circ\text{C} \rightarrow 308^\circ\text{C}$ 向低温方向移动, 高温还原峰从 460°C 先降低到 412°C , 后上升到 433°C , 但 $150 \sim 750^\circ\text{C}$ 的还原度从 60.7% 提高到了 72.5%。当分子筛的硅铝比均为 25 时, 由于 H β 的低酸性, $\text{Co/SG/H}\beta$ (25) 的两个还原峰均比 Co/SG/HZSM-5 (25) 的向低温偏移, 还原度提高了约 3.7%。由于 H β (80) 的大比表面积有利于 Co 分散 (6.31%), 低酸性有利于 H β 在 SiO_2 表面分散和高温时对氢气的吸附, 因此尽管 $\text{Co/SG/H}\beta$ (80) 催化剂的 Co 颗粒较小, 但

却具有最高 Co 还原度 (76.1%)。

通过 H₂ 化学吸附得到 Co 晶粒大小在 15.2nm~19.5nm (表 3- 8)。这些计算结果与通过 XRD 结果 (表 3- 7) 相比, 无一致性, 且数值偏小。这是由于通过 H₂ 化学吸附法得到的金属晶粒大小仅有在金属能被完全还原的基础上才是准确的[23]。而实验中, H₂ 吸附量比理论吸附量少, 造成通过分散度间接计算出的 Co 粒径偏大。这也表明 Co/SiO₂/Zeolite 催化剂中有 Co-载体物种生成, Co 晶粒不能在还原温度内被全部还原, 因此特别是 Co/SG/USY, 两种方法得到的 Co 晶粒差别最大。

表 3- 8 Co/SiO₂/Zeolite 催化剂的还原、分散性能

Table3- 8 The reduction and dispersion properties of Co/SiO₂/Zeolite catalysts

Catalysts	BET surface area (m ² /g)	Reduction Degree ^a (%)	TPR peak (°C)	Co dispersion (%)	Co particle size by H ₂ uptake (nm) ^b
Co/SG/USY	376	58.4	341, 618	4.92	19.5
Co/SG/HZSM-5(25)	337	60.7	326, 460	5.27	18.2
Co/SG/HZSM-5(38)	356	66.2	319,412	5.67	16.9
Co/SG/HZSM-5(50)	331	72.5	308, 433	5.80	16.5
Co/SG/Hβ (25)	384	64.4	316, 412	5.61	17.1
Co/SG/Hβ (60)	392	73.6	319,541	6.15	15.6
Co/SG/Hβ (80)	390	76.1	326,476	6.31	15.2

^a Determined by TPR from 150°C to 750°C

^b Calculated by 96/Dispersion

3. 3. 3 Co/SiO₂/Zeolite 催化剂的 F-T 合成结果比较

分子筛的酸中心量随硅铝比的增加而减少, 但强酸 (B 酸) 量占总酸的比例增加 (图 3- 12) [24], 而 B 酸常是各种酸性分子筛的活性中心。分子筛孔径大小也是影响产物分布的重要因素。USY 分子筛具有八面沸石的骨架结构, 具有三维十二环孔道体系和 β 超笼结构, HZSM-5 具有相互交叉的两种十元环孔道, Hβ 具有双六元环结构[20]。分子筛硅铝比不同, 其晶胞参数也有所不同, 这样由于分子筛载体的孔道尺寸和酸性不同导致 Co/SiO₂/Zeolite 催化剂上产物碳数分布无一定规律性。以下将对具体分析分子筛类型和分子筛硅铝比对 F-T 合成影响进行讨论。

3. 3. 3. 1 分子筛类型对催化剂 CO 转化率的影响

随 F-T 合成的进行, Co/SiO₂/Zeolite 催化剂的 CO 转化率先逐渐升高后趋于稳定。开始反应阶段, Co/SiO₂/Hβ 系列催化剂的 CO 转化率随分子筛硅铝比的

减小而升高，合成性能稳定阶段 CO 转化率顺序则为 $\text{Co/SG/H}\beta(80) > \text{Co/SG/H}\beta(25) \approx \text{Co/SG/H}\beta(60)$ 。这是由于 H β 分子筛的硅铝比越小，增加的酸数目加速了 F-T 合成重质烃的裂解，促进了初始阶段 CO 加氢活性。而随反应时间延长，更多的 Co 活性中心被活化及产物水在固定床反应器中下部累积，这种水热环境和分子筛酸中心会使催化剂床层中下部的 Co^0 被氧化，增加了其与 SiO_2 生成硅酸钴的可能性，降低 F-T 合成活性[25]。随着 H β 分子筛硅铝比增加，其微孔结构趋于稳定，在强放热的 F-T 合成反应中能保持骨架结构和酸性中心，生成 Co-载体物种的能力降低，因此 Co/SG/H $\beta(80)$ 催化剂的稳定 CO 转化活性最高。

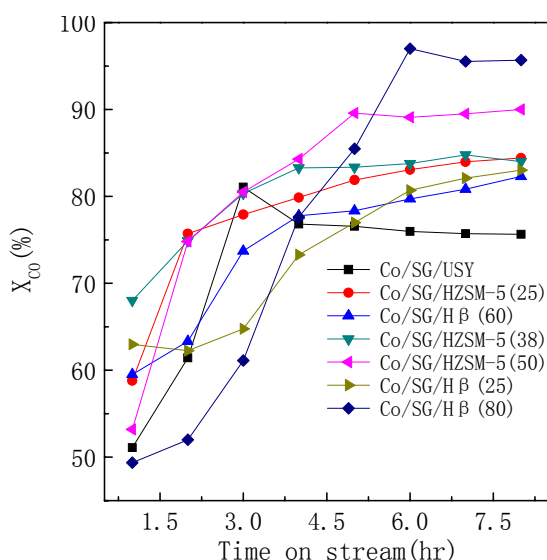


图 3- 16 Co/SiO₂/Zeolite 催化剂上 CO 转化率随反应时间的变化

Fig.3- 16 CO conversion with time on stream over Co/SiO₂/Zeolite catalysts

F-T 合成稳定后，Co/SiO₂/HZSM-5 系列催化剂的 CO 转化率随 HZSM-5 硅铝比增加有类似现象，即 $\text{Co/SG/HZSM-5}(50) > \text{Co/SG/HZSM-5}(38) > \text{Co/SG/HZSM-5}(25)$ ，且随合成时间延长，后两者的转化率趋于一致。稳态下 Co/SiO₂/Zeolite 催化剂的 CO 转化率均在 75% 以上（表 3- 9）。除了 Co/SG/HZSM-5(50)和 Co/SG/H $\beta(80)$ 的 CO 转化率高于 90% 及 Co/SG/USY 最低为 75.6% 外，其它几种催化剂上分子筛类型及硅铝比对稳态的 CO 转化率影响不大。Co/SiO₂/USY 的低合成活性是由于 Co-载体物种的生成降低了催化剂的还原度、分散度及 Co 利用率。

3. 3. 3. 2 分子筛类型对催化剂烃类产物碳数分布的影响

分子筛类型对产物选择性的影响远大于对 CO 转化率的影响。如同图 3- 8 一样，图 3-17 均存在偏离标准 ASF 分布现象，其中偏离同样集中在低碳气态烃范

围内。并且 3 种分子筛改性催化剂上烃类产物的碳数分布均向低碳数方向偏移, C_{18}^+ 组分选择性明显地从 Co/SiO₂ 的 10% 降低到 3% 以下 (图 3-8), 说明 USY、H β 、HZSM-5 均为较好的裂解催化剂。

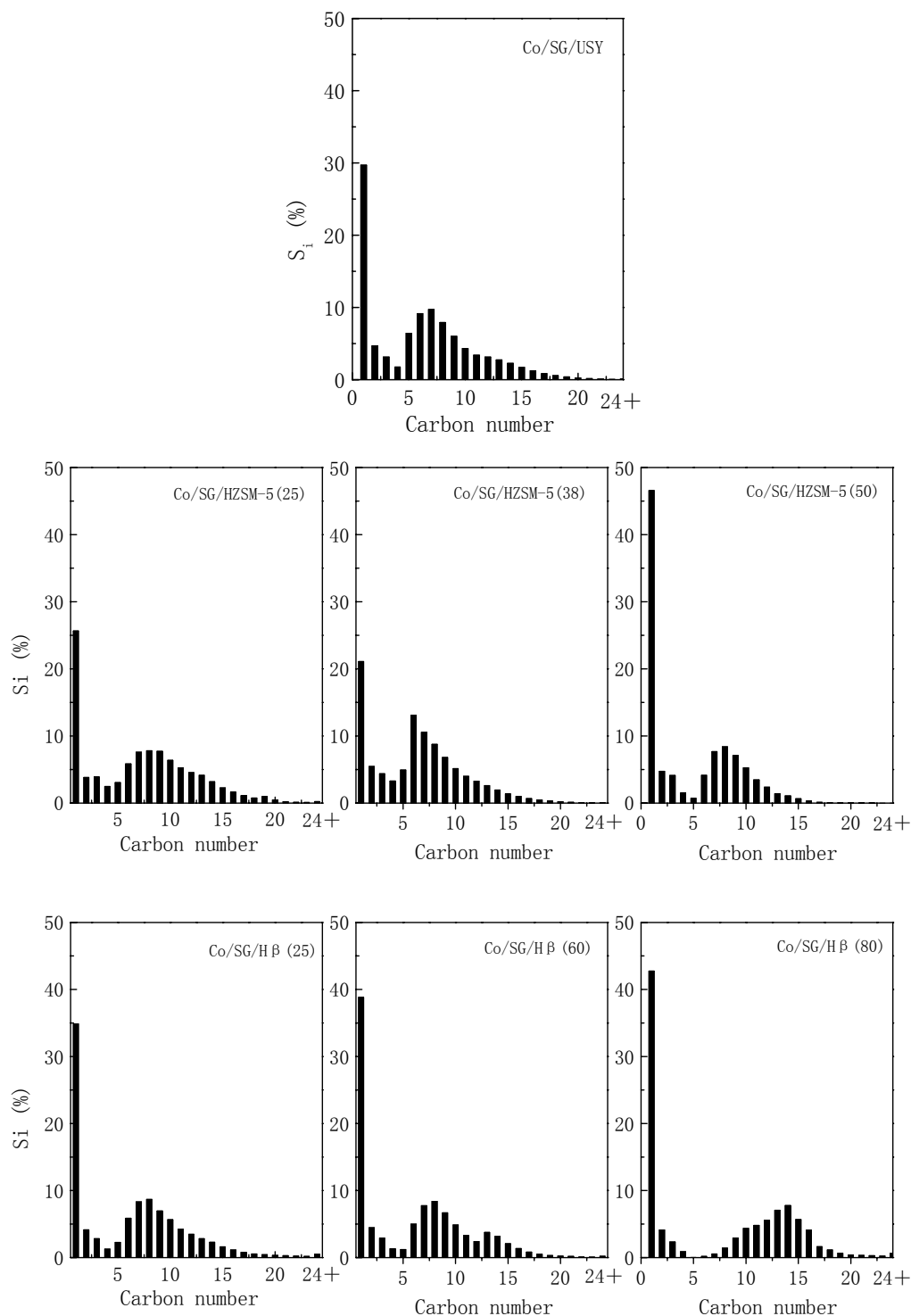


图 3- 17 Co/SiO₂/Zeolite 催化剂 F-T 合成烃类产物碳数分布

Fig.3- 17 Carbon number distribution in F-T synthesis over Co/SiO₂/Zeolite catalysts

在分子筛酸性中心上，重质烃裂解为轻质组分，也使所有 Co/SiO₂/Zeolite 催化剂的 CH₄ 选择性升高到 20% 以上，比 Co/SiO₂ 的高。高气态烃选择性不仅由于分子筛酸性中心对 F-T 合成初级 α -烯烃和重质烃的裂解，还源于 Co/SiO₂/Zeolite 催化剂的高加氢活性。在固定床反应系统中，合成的重质烃会在 Co/SiO₂ 催化剂表面积碳，减少活性 Co⁰ 数量，并增加反应气体的吸附阻力，使得合成受到扩散控制，降低 F-T 合成效率。而当催化剂中共存有酸性分子筛时，它不仅可作为载体分散金属粒子，而且酸中心使 Co/SiO₂ 上生成的重质烃快速裂解，促进反应正向进行。Co/SG/HZSM-5(38) 的液态烃中 C₆ 选择性最高，为 13.1%，Co/SG/H β (80) 的液态烃中 C₁₄ 选择性最高，为 7.78%。

3.3.3.3 分子筛类型对催化剂合成汽油类烃的影响

除 Co/SG/H β (80) 上汽油类烃选择性低于 20% 外，其它 Co/SiO₂/Zeolite 催化剂的均高于 35%。由于 Co/SiO₂/H β 系列催化剂的高还原度和小金属 Co 粒径，使得催化剂的加氢活性高，气态的选择性均超过 40%。

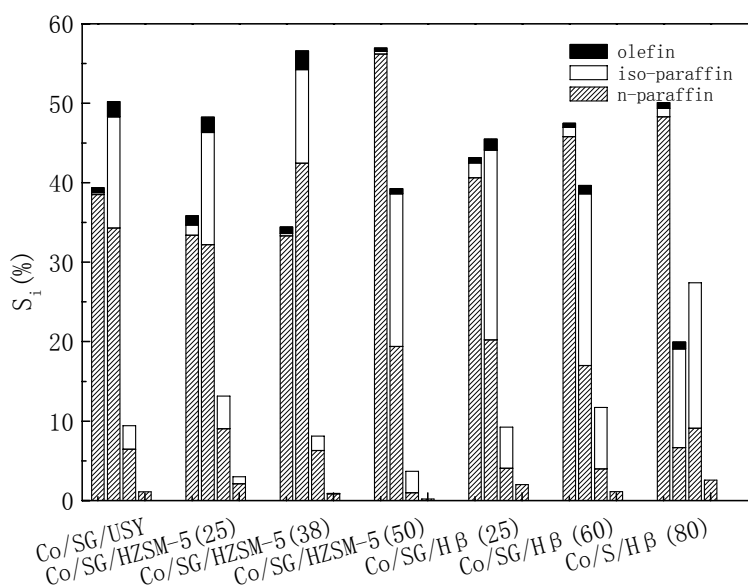


图 3- 18 Co/SiO₂/Zeolite 催化剂 F-T 合成产物种类分布

Fig.3- 18 Comparison of product species in F-T synthesis over Co/SiO₂/Zeolite catalysts
(Left to right: C₁~C₄; C₅~C₁₂; C₁₃~C₁₈; C₁₈+)

Co/SG/HZSM-5(25)、Co/SG/HZSM-5(38)、Co/SG/H β (25)及 Co/SG/H β (60)具有相似的 CO 转化率，分别为 84.4%，83.9%，83%和 82.3%，其气态烃选择性分别为 35.8%，34.2%，43.1%，47.5%，而汽油类烃选择性则分别为 48.3%，56.6%，45.5 和 39.6%。这可能是由于 β 分子筛的孔道(约 0.7 nm)比 HZSM-5 孔道(0.5 nm)稍大，在相似的加氢活性情况下，能使碳链更长烃类在其孔道中

发生择形选择, 导致气态烃类选择性升高, 汽油类烃选择性降低。

但 Co/SG/H β (80) 催化剂的高还原度和加氢活性 (95.7%) 一方面增加了气态烃选择性, 另一方面分子筛载体的低酸性 (图 3-14) 使得催化剂没有足够酸性中心保证重质烃类裂解, 稳定的 H β 分子筛结构又容易使较长碳链烃类在催化剂孔道内聚集[26]。两者的总体结果使得 Co/SG/H β (80) 催化剂仅是利用其孔道结构对产物进行择形选择, 因此长链烃产物分布偏向较高碳数方向, 柴油类烃 (C₁₃~C₁₈) 的选择性为 27.4%, 其中 C₁₄ 选择性为 7.78%。而 Co/SG/HZSM-5(50) 催化剂则既具有良好的加氢活性, 又有足够酸中心保证长链烃裂解, 因此气态烃选择性最高为 56.9%, 汽油类烃和 C₁₂₊ 烃选择性也分别减少为 39.1% 和 3.9%。

由于 H β 分子筛较大微孔孔道结构, 因此 Co/SiO₂/H β 系列催化剂合成产物中异构烃选择性均明显高于 Co/SiO₂/USY 和 Co/SiO₂/HZSM-5 系列催化剂的。其中 Co/SG/H β (80) 的汽油范围内异构烃选择性为 12.4%, 占汽油类烃总选择性 (19.9%) 的 63.2%, Co/SG/H β (25) 的汽油范围异构烃选择性最高, 为 23.9%。异构烷烃的存在, 对提高汽油辛烷值和无污染排放十分有利。

以催化剂碳数分布图 3-17 为基础, 计算出 C₈~C₁₈ 范围烃类产物碳链增长因子见表 3-9。Co/SG/HZSM-5(50) 的链增长因子最小为 0.60, 其气态烃 C₂₋₄⁻/C₂₋₄⁰ 比值也较小, 为 0.042。这是由于 Co 基催化剂高加氢活性和高温有利于烷烃类物种生成。当碳数高于 12 时, 几乎无烯烃产生。

载体结构对 F-T 催化剂上 CO 加氢的影响曾有过是否为结构敏感型的争论。Iglesia 等则发现: 在高压 (P>0.5MPa) 和高 CO 转化率 (>60%) 时, CO 加氢为结构非敏感反应, 与载体种类和金属分散度无关[11]。本实验中催化剂在 400℃ 下原位还原 8h 后, 基本可以将 Co₃O₄ 的 Co 物种全部转化为活性 Co⁰。Co/SiO₂/Zeolite 催化剂的 Co 加氢活性基本与催化剂的还原性质一致。也即催化剂表面活性 Co⁰ 数量与 CO 转化率成正比。如 Co/SG/USY 还原度比 Co/SG/H β (80) 低约 17.7%, 其 CO 转化率比 Co/SG/H β (80) 的降低约 20%。从这个角度上讲, Co/SiO₂/Zeolite 催化剂上 CO 加氢活性与结构非敏感反应结论一致。

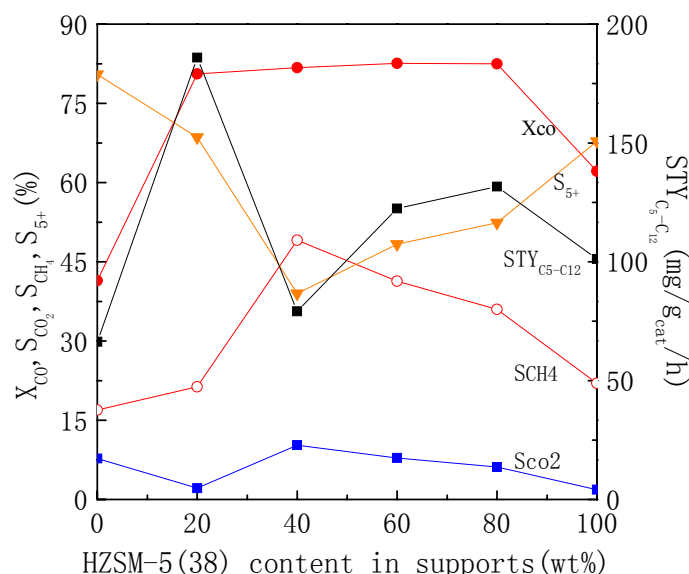
表 3- 9 Co/SiO₂/Zeolite 催化剂的 F-T 合成性能
 Table3- 9 F-T synthesis performance over Co/SiO₂/Zeolite catalysts

Items	Co/SG/USY	Co/SG/HZSM-5			Co/SG/H β		
		25	38	50	25	60	80
X _{CO} (%)	75.6	84.4	83.9	90	83	82.3	95.7
S _{CO₂} (%)	3.34	2.17	2.14	11.9	6.95	8.87	9.17
C ₂₋₄ ⁼ /C ₂₋₄ ⁰	0.070	0.129	0.066	0.042	0.083	0.068	0.112
α (C ₈ -C ₁₈)	0.83	0.84	0.84	0.60	0.72	0.69	0.70
C _n H _m yield(g/Nm ³)	152.2	172.0	171.1	165.2	160.9	156.2	181.1
STY _{C5~C12} (mg /g _{cat} /h)	146.7	159.2	185.9	124.0	140.6	118.8	69.2
STY _{iso-C5~C12} (mg/g _{cat} /h)	40.9	46.6	38.8	60.9	73.8	64.8	43.1

分子筛的高比表面积使 Co 粒子的分散度和还原度均提高, 参与 F-T 合成的 Co⁰ 数量增加, 活性增加, 生成的副产物水分压也随着增加。特别 H β 的大孔径和高活性更容易使水煤气变换副反应发生, 因此 Co/SiO₂/H β 系列催化剂上 CO₂ 选择性较高。实验表明[9], 难还原的 Co-载体物种对 F-T 合成无活性, 但对水煤气变换反应有促进作用。本实验中 HZSM-5 分子筛的骨架硅铝比较 H β 分子筛低, 有更多酸中心存在, 这些酸中心与 Co⁰ 的相互作用尽管受 SiO₂ 界面阻隔而被削弱。但仍有部分 B 酸与 Co 作用, 生成的 Co-Si 物种未能在还原程序下被还原, 促进了 CO₂ 生成。高 CO 加氢速率和 Co-Si 物种的存在, 使得 Co/SG/HZSM-5(50) 上 CO₂ 选择性最高为 11.9%。

SiO₂/Zeolite 复合载体上 Co 催化剂的烃类产物收率均高于 150g/Nm³, 尽管 Co/SG/ H β (80) 催化剂上异构烃在汽油类烃的比例最高 (图 3- 18), 但由于最低的汽油类烃选择性使得催化剂上异构烃时空产率仅为 43.1mg/g_{cat}/h。Co/SG/H β (25) 催化剂的异构烃时空产率最高为 73.8mg/g_{cat}/h。综合考虑催化剂活性和产物选择性的结果, 以 HZSM-5 (38) 分子筛改性效果最佳。其总烃收率及汽油类烃时空产率分别为 171.1 g/Nm³ 和 185.9mg_{C5-12}/g_{cat}/h。

3. 3. 3. 4 载体中 HZSM-5 (38) 分子筛含量对 F-T 合成的影响

图 3- 19 载体中 HZSM-5 含量对 Co/SiO₂/HZSM-5(38)F-T 合成反应的影响Fig.3- 19 Effect of HZSM-5 zeolite content in Co/SiO₂/HZSM-5(38) catalyst on F-T synthesis

F-T 合成中，在催化剂表面主要发生两种反应：碳链增长和二次反应（如碳链裂解和烯烃再吸附）。从以上讨论可看出，载体中少量分子筛的存在，不仅提高了 F-T 合成的 CO 转化率，而且增强了碳链裂解能力。以 Co/SiO₂/HZSM-5(38) 催化剂为例，考察了载体中 HZSM-5(38)分子筛含量对 F-T 合成性能的影响，实验结果见图 3- 19。

随复合载体中 HZSM-5 分子筛含量的增加，提高了稳定状态下的 CO 转化率。当 HZSM-5 分子筛质量分数为 20%~80%时，CO 转化率均大于 80%。而当单纯 HZSM-5 分子筛为载体时，HZSM-5 分子筛强酸中心会与硝酸钴在浸渍、焙烧等制备过程中生成大量难还原硅酸钴物种，减少了活性 Co⁰ 数量；并且 HZSM-5 分子筛狭窄的孔道结构限制了合成气和产物的快速扩散，使得 Co/HZSM-5(38) 催化剂上 CO 转化率降低为 60%左右。当载体中 HZSM-5 质量分数为 40%时，CH₄ 选择性最大，为 49%，说明此时 Co/SiO₂/HZSM-5(38)催化剂的加氢裂解能力最强。由于 CH₄ 选择性的提高基本是以 C₅⁺选择性的降低为代价，因此 CH₄ 选择性和 C₅⁺选择性的变化趋势基本相反。当复合载体中 HZSM-5 分子筛的质量分数为 20%时，CO₂ 选择性最低，汽油范围烃收率最高。

3.4 小结

本章在两种中孔 SiO₂ (SG-1 和 SG-2) 和微孔分子筛 (USY、H β 、HZSM-5) 组成的复合载体上负载 Co，制备了多功能 F-T 合成催化剂，并考察了该类型催

化剂“一段式”F-T合成汽油类烃的催化性能。

尽管催化剂活性主要由活性金属决定，但载体的空间效应耦合，及载体与金属粒子间相互作用共同影响了F-T反应过程。大比表面积载体会带来金属粒子的高度分散，但载体的酸性会抑制其分散。当大孔径SG-1（40nm）和HZSM-5共为载体时，由于SG-1的低比表面积及HZSM-5酸中心和硅胶硅羟基的相互作用，在SG-1表面上HZSM-5颗粒团聚为大颗粒，并形成新的孔结构。这些HZSM-5大颗粒会堵塞部分SG-1中孔，导致F-T合成活性降低。而均匀分布在大比表面积SG-2上的HZSM-5，酸性会大大降低，并保持了SG-2中孔结构。这种中孔和微孔结构共存的Co/SG-2/HZSM-5催化剂，耦合了中孔结构有利于传质及微孔结构改善汽油类烃选择性的优点，其CO转化率达到83%，汽油类烃选择性高达56%，其中异构烃约占11%。并且降低了CO₂选择性，提升了碳利用率。

在优选了孔径为9nm的SiO₂基础上，考察了SiO₂/Zeolite复合载体的分子筛类型（USY、H β 、HZSM-5）和分子筛硅铝比对Co/SiO₂/Zeolite催化剂F-T合成性能的影响。复合催化剂上，中孔SiO₂提供了快速传质通道，并削弱了活性Co⁰粒子与分子筛间的相互作用；微孔分子筛的酸性和微孔孔道结构增强了重质烃裂解和异构化能力。因此提高了Co/SiO₂/Zeolite催化剂的F-T合成活性，并使F-T合成产物向汽油类烃偏移，合成气总烃收率均达到了150g/Nm³以上，以HZSM-5（38）分子筛的改性效果最佳。

HZSM-5分子筛的硅铝比影响催化剂F-T合成活性，适当的硅铝比可提高CO转化率和汽油类烃的时空产率。对于Co/SiO₂/HZSM-5(38)催化剂，当载体中HZSM-5分子筛的质量分数为20%时，CO转化率达到80%以上，汽油类烃的时空产率高达185.9mg/g_{cat}/h，其中异构烃产率38.8 mg/g_{cat}/h。

参考文献

- [1] A. Y. Khodakov, W. Chu, P. Fongarland. Advances in the development of novel cobalt Fischer-Tropsch catalysts for synthesis of long-chain hydrocarbons and clean fuels. Chem. Rev.,2007, 107(5),1692-1744
- [2] 应卫勇, 曹发海, 房鼎业. 碳一化工主要产品生产技术. 北京, 化学工业出版社, 2004.
- [3] C. Ngamcharussrivichai, X. Liu, X. Li, et al. An active and selective production of gasoline-range hydrocarbons over bifunctional Co-based catalysts. Fuel,2007, 86(1-2),50-59
- [4] A. Martínez, S. Valencia, R. Murciano, et al. Catalytic behavior of hybrid

- Co/SiO₂-(medium-pore) zeolite catalysts during the one-stage conversion of syngas to gasoline. *Appl. Catal., A*, 2008, 346(1-2), 117-125
- [5] A. Y. Khodakov, A. Griboval-Constant, R. Bechara, et al. Pore Size Effects in Fischer Tropsch Synthesis over Cobalt-Supported Mesoporous Silicas. *J. Catal.*, 2002, 206(2), 230-241
- [6] 高海燕. 该性商业硅胶担载的钴基催化剂用于合成重质烃反应的研究. 博士学位论文 2001.
- [7] S. Bessell, H. E. C.-H. a. R. F. Howe. ZSM-5 as a support for cobalt Fischer-Tropsch catalysts. *Studies in Surface Science and Catalysis*, pp. 461-466 Elsevier, 1994.
- [8] G. Calleja, A. De Lucas, R. Van Grieken. Cobalt/HZSM-5 zeolite catalyst for the conversion of syngas to hydrocarbons. *Appl. Catal., A*, 1991, 68(1), 11-29
- [9] Y. Zhang, M. Koike, R. Yang, et al. Multi-functional alumina-silica bimodal pore catalyst and its application for Fischer-Tropsch synthesis. *Appl. Catal., A*, 2005, 292, 252-258
- [10] J. J. He, Z. L. Liu, Y. Yoneyama, et al. Multiple-functional capsule catalysts: A tailor-made confined reaction environment for the direct synthesis of middle isoparaffins from syngas. *Chem. Eur. J.*, 2006, 12(32), 8296-8304
- [11] E. Iglesia, S. L. Soled, J. E. Baumgartner, et al. Synthesis and Catalytic Properties of Eggshell Cobalt Catalysts for the Fischer-Tropsch Synthesis. *J. Catal.*, 1995, 153(1), 108
- [12] L. Shi, J. Chen, K. Fang, et al. CH₃-modified Co/Ru/SiO₂ catalysts and the performances for Fischer-Tropsch synthesis. *Fuel*, 2008, 87(4-5), 521-526
- [13] H. Feng, C. Li, H. Shan. In-situ synthesis and catalytic activity of ZSM-5 zeolite. *Appl. Clay Sci.*, 2009, 42(3-4), 439-445
- [14] 蒋劫, 毛东森, 杨为民等. Co-ZSM-5 分子筛催化剂上醛氨缩合反应条件的研究. *现代化工*, 2003, 23(4), 29-31
- [15] Y. Li, T. Wang, C. Wu, et al. Gasoline-Range Hydrocarbon Synthesis over Cobalt-Based Fischer-Tropsch Catalysts Supported on SiO₂/HZSM-5. *Energy Fuels*, 2008, 22(3), 1897-1901
- [16] E. vanSteen, G. S. Sewell, R. A. Makhothe, et al. TPR study on the preparation of impregnated Co/SiO₂ catalysts. *J. Catal.*, 1996, 162(2), 220-229
- [17] 王尚弟, 孙俊全. 催化剂工程导论. 北京, 化学工业出版社, 2001.
- [18] J. Yang, Y. Sun, Y. Tang, et al. Effect of magnesium promoter on iron-based catalyst for Fischer-Tropsch synthesis. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2006, 245(1-2), 26-36
- [19] A. Griboval-Constant, A. Y. Khodakov, R. Bechara, et al. Support mesoporosity: a tool for better control of catalytic behavior of cobalt supported Fischer Tropsch catalysts. *Studies in Surface Science and Catalysis*, pp. 609-616 Elsevier, 2002.
- [20] 徐如人, 庞文琴. 分子筛与多孔材料化学. 北京, 科学出版社, 2004.
- [21] R. B. Borade, A. Adnot, S. Kaliaguine. Characterization of acid sites in pentasil zeolites by x-ray photoelectron spectroscopy. *J. Catal.*, 1990, 126(1), 26-30
- [22] K. S. Yoo, J.-H. Kim, M.-J. Park, et al. Influence of solid acid catalyst on DME production directly from synthesis gas over the admixed catalyst of Cu/ZnO/Al₂O₃ and various SAPO catalysts. *Appl. Catal., A*, 2007, 330, 57-62
- [23] S.-H. Song, S.-B. Lee, J. W. Bae, et al. Influence of Ru segregation on the activity of Ru-Co/[gamma]-Al₂O₃ during FT synthesis: A comparison with that of Ru-Co/SiO₂ catalysts. *Catal. Commun.*, 2008, 9(13), 2282-2286
- [24] J. Erena, J. M. Arandes, J. Bilbao, et al. Study of physical mixtures of Cr₂O₃-ZnO and ZSM-5 catalysts for the transformation of syngas into liquid hydrocarbons. *Industrial & Engineering*

Chemistry Research,1998, 37(4),1211-1219

[25] 高海燕, 杨文书, 相宏伟等. pH 值对 Co / SiO₂ 催化剂还原性能的影响. 催化学报,2002, 23(5),430-434

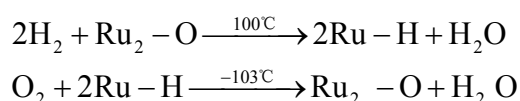
[26] 张俊岭, 陈建刚, 任杰等. 钴基 F-合成重质烃催化剂载体效应的研究. 催化学报,2001, 22(3),275-278

第四章 Ru 助剂对 Co/SiO₂/HZSM-5 催化剂

合成汽油类烃(C₅~C₁₂)的影响

4.1 引言

研究较多的 F-T 合成贵金属 Ru, Pd, Ir, Rh, Re 和 Pt 中, Ru 具有最高低温活性和最强抗积碳能力, 对高分子直链烃选择性非常高, 但其价格昂贵只能作为助剂少量加入[1]。由于 Ru 催化剂还原温度较低, 100℃下可被还原, -103℃下即可被氧化。



这种氧化还原性能增强了 Ru 作为助剂对 CoO_x 还原的影响, 一般认为, Ru 的加入降低了 Co 基催化剂的还原温度[2]。但对 Co 基催化剂中 Co 分散度、还原度及 CO 加氢活性的影响则存在两种观点。Sie 和 Kogelbauer 发现, Ru 助剂的加入不影响 Co/Al₂O₃ 催化剂的转化频率 (TOF) [3]。Ru 仅是促使生成更高的 Co 活性位密度, 不改变催化剂表面暴露金属 Co 的活性中心特性, 也即加氢活性的提高不是由于电子效应而是由于整体活性 Co 数目的增加。此观点还认为 Ru 在促进 CoO_x 物种还原的同时, 使 Co 晶粒尺寸减小, 保持了合成过程中催化剂的高分散度。Iglesia 等则将 Ru 的加入使 Co-Ru/TiO₂ (Ru/Co<0.008) 催化活性提高三倍, C₅⁺选择性从 84.5% 提高到 91.2% 的原因归为: Ru 作为化学助剂, 使得基于 H₂ 化学吸附的 Co 催化剂转化频率提高, 而对 Co 分散度没有明显提高[4]。Noritatsu 等在 10%Co /SiO₂ 催化剂中加入少量 Ru 助剂 (Ru/Co=0.02), 提高了 CO 转化频率, 但 C₅⁺选择性不变, 因此认为 Ru 会引发 Co 晶粒聚集, 降低分散度[1]。

这些不同的结论是在催化剂具有不同 Ru/Co 比的条件下得到, 且将 C₅⁺作为整体进行对比。因此 Ru 对 Co 基催化剂上 CO 加氢活性的促进作用难以用还原度或分散度的变化来简单解释[5]。考虑到 Ru 催化剂加氢速率快, 催化剂表面积碳率低[6], 而金属 Co 易发生碳沉积且 Ru 的存在提高了还原反应速率, 限制了 Co 微晶在催化剂表面和内部由于水或其它物种导致的氧化反应, 这些内在效果可提高 F-T 合成中 Co 基催化剂的稳定性和活性[7, 8]。本章考察了不同 Ru 添加量对 Co/SiO₂/HZSM-5 催化剂 F-T 合成汽油类烃的影响, 设想 Ru 通过解离吸附

H₂, 并发生 H_{ads} 溢流来清除 Co 金属表面的含碳物种, 防止碳沉积而保持催化剂的高活性, 并用各种表征方法验证了这一设想。

4.2 实验部分

采用2.3节催化剂制备方法, 将一定量硝酸钴溶液和不同浓度氯化钌溶液浸渍在SiO₂和HZSM-5 (38) 的复合载体上, 制备出Ru负载量不同的Co基催化剂。催化剂用80℃去离子水反复洗涤, 经AgNO₃溶液检验, 没有Cl⁻被检出。制备中SiO₂ (9nm) 及HZSM-5 (38) 质量比为4:1。催化剂的Co含量为20wt%, Ru负载量为1~4wt%, 以下负载量均指质量含量, 不再特别指出。催化剂: (x)Ru-Co/SG/Z, 其中x为Ru含量, SG代表SiO₂, Z代表HZSM-5 (38) 分子筛。F-T合成条件及催化性能具体分析见2.4节。合成条件: P=2.0MPa, T=220℃, WHSV=12.0g_{cat} ·h/mol。原料气组成为: H₂/CO/CO₂/N₂= 60.5/29.6/7.5/ 2.4。

4.3 结果与讨论

4.3.1 Ru-Co/SiO₂/HZSM-5 催化剂的表征

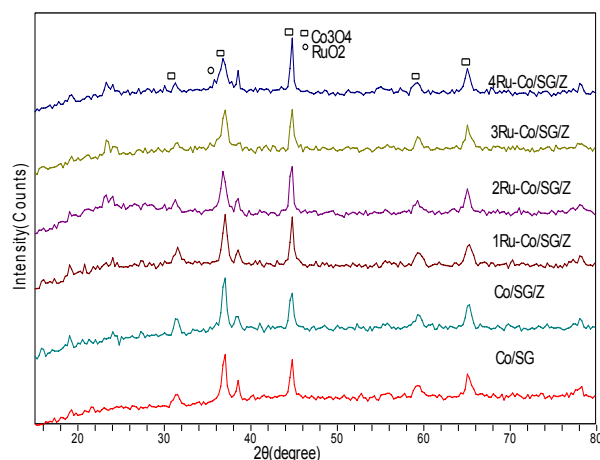
4.3.1.1 Ru 对 Co/SiO₂/HZSM-5 催化剂织构性能的影响

表 4- 1 Ru-Co/SiO₂/HZSM-5 催化剂的织构性能

Table4- 1 Textural properties of Ru-Co/SiO₂/HZSM-5 catalysts

Catalysts	BET (m ² /g)	Micropore area (m ² /g)	Mesopore volume (cm ³ /g)
Co/SG	300	-	0.63
Co/SG/Z	356	76	0.60
1Ru-Co/SG/Z	354	61	0.55
2Ru-Co/SG/Z	340	49	0.53
3Ru-Co/SG/Z	334	42	0.53
4Ru-Co/SG/Z	321	41	0.54

为了对比说明, 将第三章中 Co/SiO₂ 催化剂的结果也列出。HZSM-5 分子筛提高了 Co/SG/Z 催化剂的比表面积和微孔表面积, 但中孔体积略有减少。进一步在 Co/SG/Z 催化剂上负载 Ru 助剂, 稍稍降低了 Ru-Co/SG/Z 催化剂的 BET 比表面积、微孔比表面积和中孔体积。Ru 在 SiO₂/HZSM-5 复合载体上的不均匀分布应该是织构性能减小的原因, Kogelbauer 等指出少量的 Ru 助剂仅能负载在大晶粒的 Co 上[3]。因此, 双金属 Ru-Co 晶簇可能覆盖了部分的载体比表面积, 使得 4Ru-Co/SG/Z 催化剂的 BET 比表面积, 微孔面积和中孔体积分别降低到 321m²/g, 41m²/g 和 0.54cm³/g。

4.3.1.2 Ru 对 Co/SiO₂/HZSM-5 催化剂的晶粒粒径的影响图 4- 1 Ru-Co/SiO₂/HZSM-5 催化剂的 XRD 谱图Fig.4- 1 XRD patterns of calcined Ru-Co/SiO₂/HZSM-5 catalysts

同第三章中 Co 基催化剂的 XRD 谱图相似,新鲜制备的 Ru-Co/SG/Z 催化剂 XRD 图上均有 Co₃O₄ 的强衍射谱线,也即添加 Ru 助剂或未添加的催化剂上,尖晶石型 Co₃O₄ 均为 F-T 催化活性前驱体。在 $2\theta = 20-26^\circ$ 范围内, Co/SG/Z 和 Ru-Co/SG/Z 催化剂均有分子筛特征衍射峰。由于 Ru 作为助剂,其负载量较低,仅 4Ru-Co/SG/Z 催化剂上有其微弱衍射峰。随 Ru 负载量的提高,Co₃O₄ 衍射峰的强度降低。

表 4- 2 Ru-Co/ SiO₂/HZSM-5 催化剂的晶胞参数Table4- 2 Crystal parameters of Ru-Co/SiO₂/HZSM-5 catalysts

Catalysts	Co particle size (nm) ^a		D ₃₁₁ (nm)	Co dispersion (%)
	XRD ^a	H ₂ ^b		
Co/SG	18.8	19.6	0.243	4.89
Co/SG/Z	15.8	16.9	0.243	5.67
1Ru-Co/SG/Z	14.5	16.4	0.243	5.86
2Ru-Co/SG/Z	13.2	13.9	0.243	6.93
3Ru-Co/SG/Z	11.0	11.7	0.244	8.21
4Ru-Co/SG/Z	10.7	10.8	0.245	8.85

a Calculated by $d_v(\text{Co}^0) = 0.75d(\text{Co}_3\text{O}_4)$ at $2\theta = 36.8^\circ$

b Calculated by $d = 96/\text{Dispersion}(\%)$

谢乐方程得到的 Co₃O₄ 晶粒大小见表 4- 2。当 Ru 负载量升高到 3% 时, Co 晶粒从 15.8nm 降低到 11.0nm, 当 Ru 负载量继续增加到 4% 时, Co 晶粒基本保持 11nm 不变。尽管 Ru-Co/SG/Z 催化剂的比表面积随 Ru 负载量 (0~4%) 的增加而有所减小, 但通过 H₂ 化学吸附得到的催化剂 Co 分散度从 5.67% 提高到 8.85

%, 说明 Ru 助剂对 Co 的分散有促进作用, 且与 Co 晶粒在载体表面的存在形态无关。

值得指出的是, 通过 H_2 化学吸附得到催化剂 Co 晶粒变化趋势与通过 XRD 得到的结果一致, 但在数值较大。如 Co/SG 催化剂, 通过 H_2 化学吸附得到的分散度为 4.89%, Co 晶粒为 19.6nm, 比 XRD 得到的 18.8nm 大。实验中两种计算方法得到的 Co 晶粒大小差异可归为 Co 的不完全还原及 Co 活性位被覆盖等因素造成的 H_2 吸附量降低。随着 Ru 负载量提高, 两种方法得到的结果差异逐渐减少, 对于 4Ru-Co/SG/Z, 两者的差异降低为 0.1nm。说明 Ru 对 Co 基催化剂的还原有促进作用。多数研究认为, Ru 对 H_2 吸附量大且多发生解离吸附, Ru 表面的高 H_{ads} 分压使得 H_{ads} 易于向吸附量小的 Co 表面溢流, 因此提高了 Co 的还原度, 本实验也证明了这一点。

4.3.1.3 Ru 对 Co/SiO₂/HZSM-5 催化剂还原度的影响

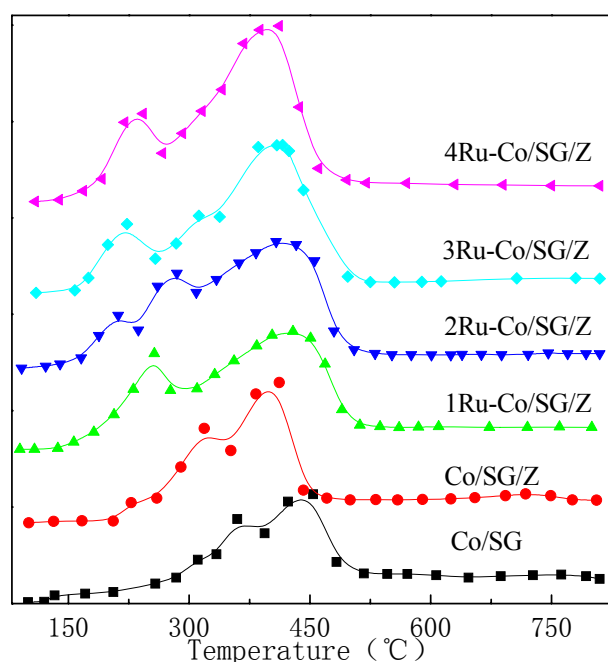


图 4-2 Ru-Co/SiO₂/HZSM-5 催化剂的 H_2 -TPR 谱图

Fig.4-2 H_2 -TPR profiles of Ru-Co/SiO₂/HZSM-5 catalysts

催化剂的 H_2 -TPR (图 4-2) 图中, Ru-Co/SG/Z 催化剂在 700°C 以上均有不同程度的 H_2 消耗量, 这也说明催化剂中存在低温难还原的 Co-载体物种[9]。这些物种在载体上分散度高, 颗粒较小, 因此在 XRD 谱图上表现为宽的无定形弥散衍射而无法检测。Co/SG 催化剂的两个吸收峰分别位于 320°C 和 475°C, 对应于 $Co_3O_4 \rightarrow CoO$ 和 $CoO \rightarrow Co$ 的两步还原步骤。如第三章所述, SiO₂/HZSM-5 复

合载体中 SiO₂ 降低了分子筛酸性和分子筛与金属 Co 的相互作用, 使得 Co 的分散度有所提高。虽然 Co/SG/Z 催化剂的 Co 晶粒比 Co/SG 的小, 但弱的 Co-载体相互作用及 16.9nm 的 Co 晶粒, 使得 Co 的还原容易进行。因此 Co/SG/Z 催化剂在 H₂-TPR 图中的第二个原峰向低温方向偏移至 415℃, 而位于 320℃的 Co₃O₄ →CoO 还原峰位置则保持不变。

表 4- 3 Ru-Co/SiO₂/HZSM-5 催化剂的还原性能Table4- 3 Reduction properties of Ru-Co/SiO₂/HZSM-5 catalysts

Catalysts	H ₂ -TPR peak (°C)	Reduction degree (%)	
		150-400°C ^a	150~750°C ^b
Co/SG	320, 475	30.1	44.7
Co/SG/Z	319, 415	46.5	66.2
1Ru-Co/SG/Z	257, 429	55.2	67.2
2Ru-Co/SG/Z	212, 285, 408	64.2	74.1
3Ru-Co/SG/Z	223, 312, 409	65.5	75.8
4Ru-Co/SG/Z	243, 400	72.2	83.1

a Determined by TPR from 150°C to 400°C;

b Determined by TPR from 150°C to 750°C

Ru-Co/SG/Z 催化剂在 415℃附近的高温还原峰位置基本保持不变, 312℃附近的还原峰温度随 Ru 负载量的提高向低温偏移。2Ru-Co/SG/Z 催化剂除了 285℃和 408℃的两个主还原峰外, 在 212℃处还有一个弱低温还原峰, 这对应于 Ru₂O₃ 或 RuO 还原为金属 Ru 的低温 H₂ 吸收峰。同样, 在 3Ru-Co/SG/Z 催化剂的 H₂-TPR 图上, 除了 223℃和 409℃的还原峰外, 在 312℃处还有一个弱 H₂ 吸收峰。4Ru-Co/SG/Z 的又重新呈现两个还原峰, 第一还原峰位于 243℃。这些低温还原峰的变化, 是由于 RuO_x 和 Co₃O₄ 的低温还原叠加导致, 特别是当 Ru 负载量超过 2%后, H₂-TPR 结果比较复杂。由于 Co₃O₄ 的还原与其同载体间的相互作用是相互竞争过程, 而且 Co-载体物种的生成需要一定的高温才能进行, 因此 Ru 促进的催化剂低温还原过程大大减少了氧化钴与载体间相互作用的机会, 提高了 Ru-Co/SG/Z 催化剂的还原度。

添加 Ru 在降低催化剂的还原温度外, 还使其还原度提高。对催化剂的 H₂-TPR 谱图进行高斯拟合, 并分别计算了 150~400℃和 150~750℃两个温度范围内的还原度, 得到的结果见表 4- 3。Co/SG/Z 催化剂在 150~400℃和 150~750℃的还原度分别比 Co/SG 催化剂的提高了约 16%和 22%。随 Ru 负载量升高, Ru-Co/SG/Z 催化剂在 150~400℃和 150~750℃的还原度提高量见表 4- 3。其中

150~400℃和 150~750℃还原度的提高量是相对于 Co/SG/Z 催化剂的。

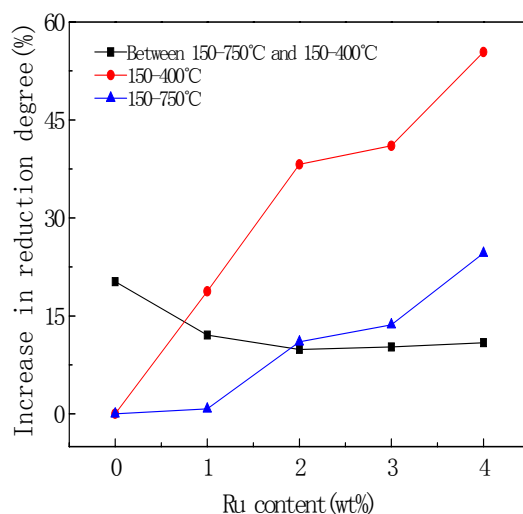


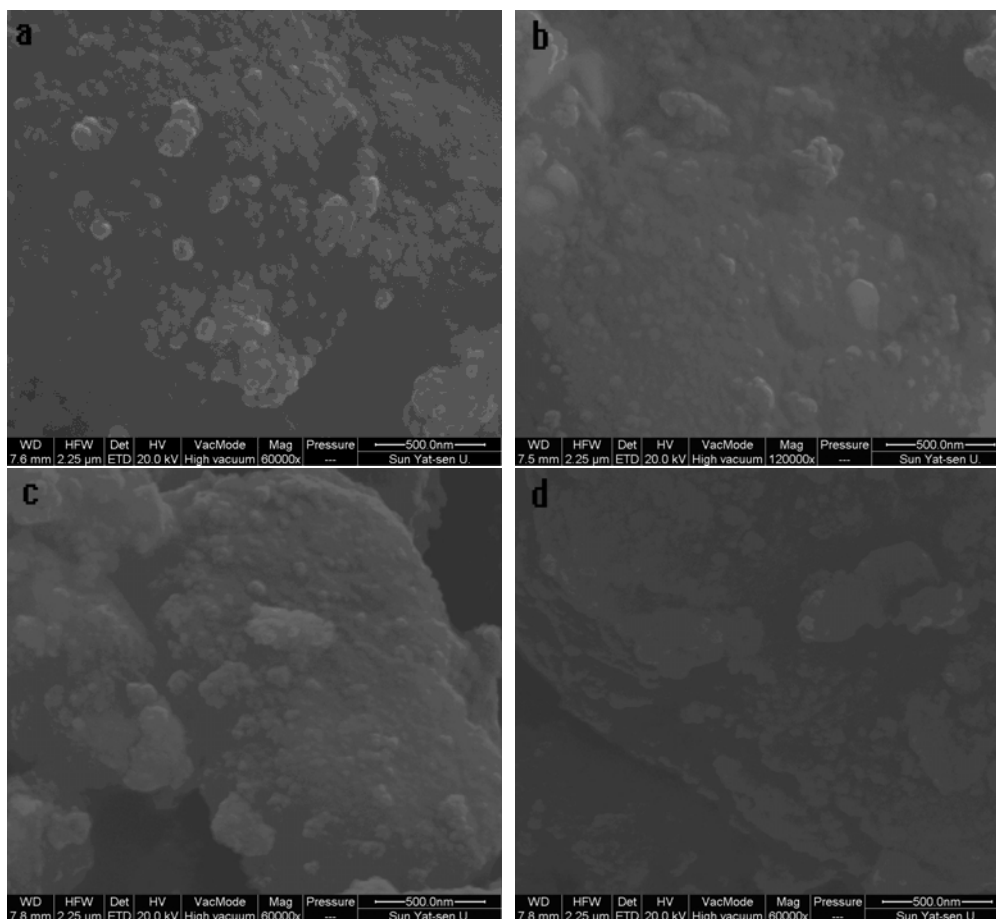
图 4- 3 Ru 负载量对 Ru-Co/SiO₂/HZSM-5 催化剂还原度提高的影响

Fig.4- 3 Effect of Ru-loading amount on the reduction increase of Ru-Co/SiO₂/HZSM-5 catalyst

随 Ru 负载量增加, Ru-Co/SG/Z 催化剂在 150~750℃的还原度比 150~400℃的提高量逐渐降低。如 Co/SG/Z 催化剂在 150~400℃和 150~750℃的还原度分别为 46.5%和 66.2%,前者比后者提高了约 20%。对于 1Ru-Co/SG/Z,在两个温度范围内还原度的差值为 12.1%。当 Ru 含量增加到 4%时,还原度的差值则降低为 10.9%。与 Co/SG/Z 相比, Ru 负载量低于 2%时,还原度提高幅度较大。如 2Ru-Co/SG/Z 催化剂在 150~400℃和 150~750℃的还原度分别比 Co/SG/Z 的提高了 19.5%和 10.3%。催化剂在 150~750℃的还原度升高,表明 Ru 添加促进了 Co-载体物种的还原,使得催化剂具有更多的活性 Co 中心,促使反应活性位密度增加。而 150~400℃还原度的提高对于实际催化活性的提高十分必要。因为在实际 F-T 合成前,催化剂一般先缓慢升温到 400℃左右,并在该温度下还原相当长时间,以获得更多 Co 活性中心。因此本实验中, Ru 添加对 Co 催化剂的促进作用,可以认为是降低了催化剂的 Co 物种还原温度,并通过 Ru 对氢的活化、溢流作用,使更多的 H_{ads} 溢流到 Co 原子上,也使得低温下难还原的 Co-载体物种有可能被还原,使 Co 活性位增加。

4. 3. 1. 4 Ru-Co/SiO₂/HZSM-5 催化剂的 SEM 表征

从 SEM 图上也可以看出, Ru-Co/SG/Z 催化剂上金属 Co 比较均匀的分布在载体表面上,颗粒粒径较小,无团聚现象。并且随 Ru 负载量增加,催化剂晶粒粒径减小,这也说明了 Ru 促进了 Co 的分散。

图 4-4 Ru-Co/SiO₂/HZSM-5 催化剂的 SEM 图Fig.4-4 SEM images of Ru-Co/SiO₂/HZSM-5 catalysts

(a:1Ru-Co/SG/Z; b:2Ru-Co/SG/Z; c:3Ru-Co/SG/Z; d:4Ru-Co/SG/Z)

4.3.2 Ru-Co/SiO₂/HZSM-5 催化剂的 F-T 合成性能

4.3.2.1 Ru-Co/SiO₂/HZSM-5 催化剂的 F-T 合成活性

Co 基 F-T 合成催化剂的活性仅依赖于催化剂表面活性金属 Co 的数目,这取决于 Co 负载量,还原度及分散度。上述催化剂表征显示了 Ru 的添加提高了 Co 基催化剂的分散度和还原度,因此 Ru-Co/SG/Z 催化剂的 CO 转化活性随 Ru 负载量的增加而升高(表 4-4)。研究结果表明,带微量正电荷的金属原子有利于 CO 插入步骤的进行,Ru 的加入使金属 Co 带上微量正电荷,这也提高了催化剂的加氢活性。本实验中,Co/SG/Z 催化剂在 150~400℃的还原度比 Co/SG 的提高约 16%(图 4-3),其 CO 转化率(44.6%)也高于后者的。当 Ru 负载量提高到 4%时,催化剂在 150~400℃的还原度达到 72.2%,CO 加氢活性从 44.6%提高到 75.1%。这归因于 Ru-Co/SG/Z 催化剂的高 BET 比表面积和几乎不变的中孔体积促进了 Co 的分散,Ru 助剂的氢溢流作用提高了 Co 的低温还原度,使得催化剂表面上有更多活性金属 Co 中心,共同促进了 CO 加氢活性的提高。CO 转

化率的提高与 Co 还原度及分散度的增加有一定线性关系。也即 Ru 的添加没有改变 Co 活性中心的特性, 不影响 Co 基催化剂的反应活化能和动力学。这和 Iglesia 等人关于在催化剂晶粒较大及 CO 转化率高于 60% 情况下, Co 催化剂的转化频数 TOF 保持不变的结论一致。

表 4- 4 Ru-Co/SiO₂/HZSM-5 催化剂的 F-T 合成活性比较

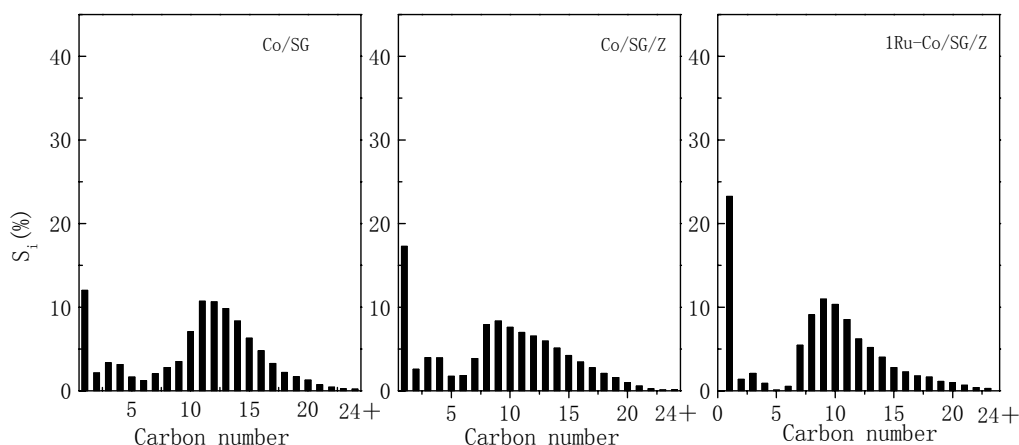
Table4- 4 Comparison of F-T activities of Ru-Co/SiO₂/HZSM-5 catalysts

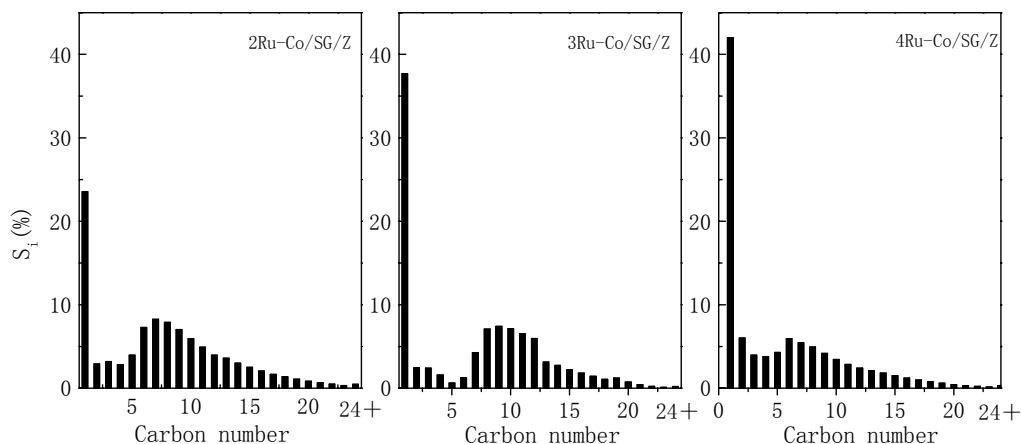
Catalysts	X _{CO} (%)	S _{CH₄} (%)	S _{CO₂}
Co/SG	32.6	12.0	2.56
Co/SG/Z	44.6	17.3	4.30
1Ru-Co/SG/Z	62.8	23.3	4.24
2Ru-Co/SG/Z	70.0	23.5	5.17
3Ru-Co/SG/Z	71.9	37.7	6.38
4Ru-Co/SG/Z	75.1	42.0	7.48

Co/SG 催化剂在 220℃ 时的低 F-T 合成活性使其 CH₄ 选择性仅为 11.7%, 而 Ru-Co/SG/Z 催化剂上, 较小的 Co 颗粒和快加氢速率更倾向于生成 CH₄。另一方面, 由于 Ru 的氢溢流作用引起金属 Co 表面有较高氢分压, 也使-CH₂-单体容易直接加氢转化为 CH₄, 而不利-C-C-键聚合[10]。因此 Ru-Co/SG/Z 催化剂的 CH₄ 选择性均比 Co/SG 的高。Ru/SiO₂ 催化剂被报道在低温下易生成碳链烃类物质, 本实验中, 较高的合成温度 (220℃) 和快速的 CO 加氢速率导致 F-T 合成初级产物更多是作为反应中间物种, 进一步在分子筛上被加氢裂解为低碳数烃。3Ru-Co/SG/Z 和 4Ru-Co/SG/Z 催化剂的 CH₄ 选择性均高于 35%。

Ru-Co/SG/Z 催化剂的 CO₂ 选择性也随 Ru 负载量升高而增加, 这是由于低合成温度下, Ru-Co/SG/Z 催化剂的高 CO 加氢能力, 使得生成产物水更倾向于水煤气变化的正向反应, 而合成气中原有的少量 CO₂ 也无法抑制其生成[11]。

4. 3. 2. 2 Ru-Co/ SiO₂/HZSM-5 催化剂的烃类产物碳数分布



图 4- 5 Ru-Co/SiO₂/HZSM-5 催化剂上 F-T 合成烃类产物的碳数分布Fig.4- 5 Carbon number distribution in F-T synthesis over Ru-Co/SiO₂/HZSM-5 catalysts

催化剂的烃类产物碳数分布图中, 低碳烃 (C₁~C₆) 分布均偏离标准 ASF 分布。如第三章所述, 这种现象最合理解释是 F-T 合成初级产物— α -烯烃在活性金属 Co 表面进行再吸附, 重新进入碳链聚合过程或引发新的碳链增长途径。高低碳烃选择性也意味着低-CH₂-聚合能力和低 C₅⁺选择性[12]。4Ru-Co/SG/Z 催化剂的 C₁₈⁺烃选择性最低。

Ru 本身具有低温 F-T 合成活性, 所以 Ru 可以在低温下合成重质烃[6]。但研究证明, 在 220℃和 0.8MPa 条件下, 正己烷在 Ru 催化剂上加氢裂解速率是 Co 催化剂的十倍以上, 所以过量 Ru 会使 F-T 合成中的长链烃加氢裂解, 使最终产物的碳链增长因子减小[13]。Mandy 等也发现, 230℃的合成温度会使 Ru 催化剂的烃类产物作为反应中间产物, 进一步裂解为 CH₄[14]。

晶粒较大的 Co 催化剂易于生成长链烃类。位于催化剂表面的 Ru 分割了 Ru-Co/SG/Z 催化剂的金属 Co 表面, 减小了 Co 晶粒大小 (表 4-2)。当 Ru 负载量为 1~2%时, 催化剂表现出适中的 F-T 合成活性及 CH₄ 选择性。而 Ru 负载量较高的 3Ru-Co/SG/Z 及 4Ru-Co/SG/Z 催化剂在高 Co 活性位数目下, 受催化剂高加氢能力和扩散效应影响, 并由于 Ru 及 HZSM-5 分子筛对长链烃的裂解作用, 降低了产物中 C₅⁺选择性和碳链增长能力, 使产物分布向低碳烃类偏移[4]。

4. 3. 2. 3 Ru-Co/SiO₂/HZSM-5 催化剂的合成汽油类烃结果

Ru-Co/SG/Z 催化剂的 F-T 合成产物主要为直链烃类, 低于 1%的烯烃选择性是由于 Co 催化剂的高加氢活性及 Ru 对 H₂ 的活化和 H_{ads} 溢流作用 (图 4-6) [15]。尤其是对于 4Ru-Co/SG/Z 催化剂, 几乎无 C₁-C₄ 烯烃生成。

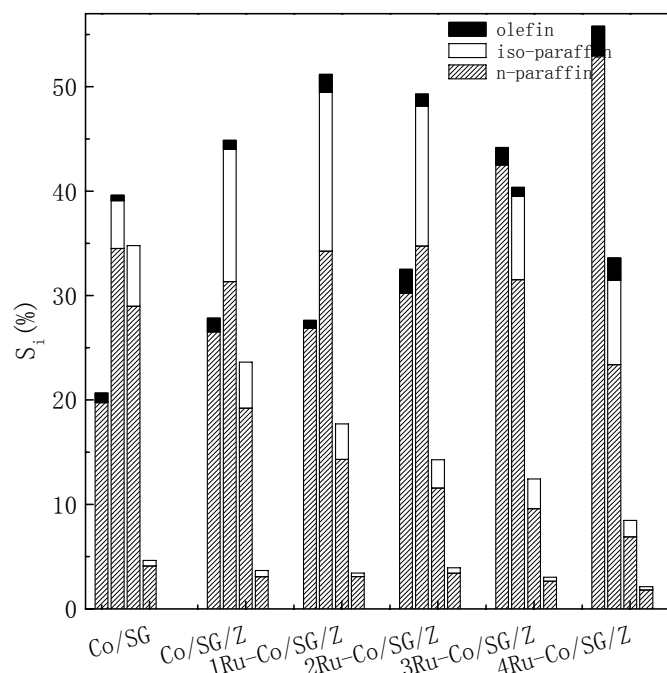

 图 4- 6 Ru-Co/SiO₂/HZSM-5 催化剂上 F-T 合成产物种类分布

 Fig.4- 6 Comparison of product species in F-T synthesis over Ru-Co/SiO₂/HZSM-5 catalysts (left to right: C₁~C₄; C₅~C₁₂; C₁₃~C₁₈; C₁₈+).

同样的, Co/SG/Z 催化剂中的 HZSM-5, 利于其微孔结构使 F-T 合成产物在其孔道内再吸附及二次加氢和异构化。因此 Co/SG/Z 催化剂汽油范围内异构烃的选择性约为 12%, 比 Co/SG 的提高了约 2 倍。随 Ru 负载量提高到 2%, 汽油范围内异构烃的选择性稍稍升高。但对于 3Ru-Co/SG/Z 和 4Ru-Co/SG/Z 催化剂, 增强的 CO 加氢活性和 CH₄ 选择性, 大幅降低了汽油类烃选择性, 因此异构烃选择性也相应减少。1Ru-Co/SG/Z 催化剂的 CO 转化率为 62.8%, 汽油类烃选择性最高 (52.0%), 包括约 15.2% 的异构烃。这应该归为 1Ru-Co/SG/Z 催化剂中共存的 SiO₂ 中孔和 HZSM-5 微孔结构, 并且 1Ru-Co/SG/Z 催化剂的 CO₂ 选择性较低。4Ru-Co/SG/Z 催化剂的高 F-T 合成活性, 使得生成的 H₂O 分压提高, 因此 CO₂ 选择性为 7.48%。

随着 Ru 负载量的增加, 提高了合成气的总烃收率, 1Ru-Co/SG/Z 催化剂比 Co/SG/Z 催化剂的总烃收率提高了约 40g/Nm³。而 2Co/SG/Z 催化剂的汽油类烃时空收率最高, 为 138.2mg/g_{cat}/h, 当 Ru 负载量继续增加, 高气态烃选择性降低了汽油类烃的时空产率。

表 4- 5 Ru-Co/SiO₂/HZSM-5 催化剂的 F-T 合成结果
Table4- 5 F-T performance over Ru-Co/SiO₂/HZSM-5 catalysts

Items	Catalysts					
	Co/SG	Co/SG/Z	1Co/SG/Z	2Co/SG/Z	3Co/SG/Z	4Co/SG/Z
$C_{2-4}^= / C_{2-4}^0$	0.051	0.029	0.039	0.031	0.030	0.009
α (C ₈ -C ₁₈)	0.92	0.88	0.83	0.79	0.75	0.68
Xc (%)	26.1	35.4	44.9	53.6	54.3	58.7
C _n H _m yield (g/Nm ³)	61.8	73.2	120.6	144.3	149.1	152.5
STY _{C5~C12} (mg/g _{cat} /h)	32.5	53.6	131.7	138.2	134.9	128.3
STY _{iso-C5~C12} (mg/g _{cat} /h)	3.8	15.2	39.2	37.6	26.6	31.0

综上所述, Ru 作为 Co 基催化剂助剂时, 1~2%Ru 即可提高催化剂的低温 F-T 合成活性和合成气总烃收率。过量 Ru 反而使合成产物中长链烃选择性降低, 汽油类烃时空产率降低。

4. 3. 2. 4 温度对 1Ru-Co/SiO₂/HZSM-5 催化剂合成汽油类烃的影响

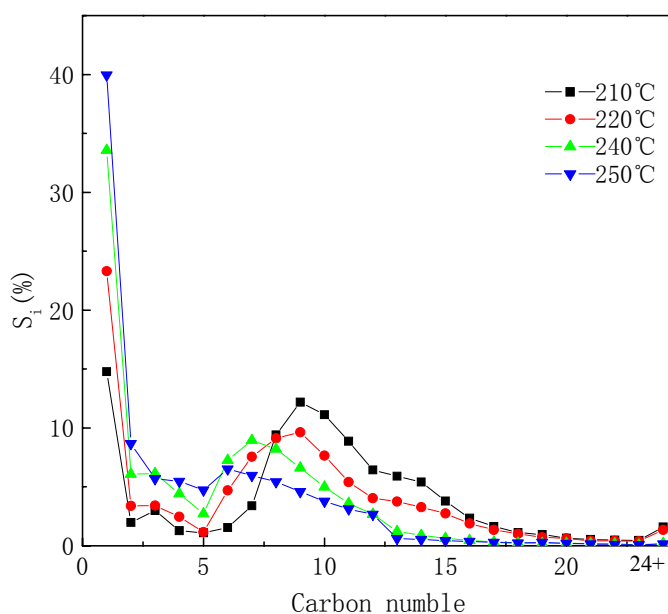


图 4- 7 温度对 1Ru-Co/SiO₂/HZSM-5 催化剂上 F-T 合成烃类产物碳数分布的影响

Fig.4- 7 Effect of reaction temperature on Carbon number distribution in F-T synthesis over 1Ru-Co/SiO₂/HZSM-5 catalysts

温度为影响 F-T 合成的重要因素, 因此考察了 1Ru-Co/SG/Z 催化剂随温度变化对合成效果的影响。合成温度的升高, 提高了催化剂的 CO 转化率和合成气总烃收率[16], 产物中 CO₂ 选择性也随之增加。特别是当合成温度高于 220℃时, 转化的 CO 更多的生成了 CO₂, 因此合成气总碳转化率和总烃收率增加不明显。如温度分别为 240℃时和 250℃时, 合成气的 CO 转化率分别为 85.1%和 94.6%, 但合成气总碳转化率分别为 64.7%和 72.5%, 比 220℃时的结果提高了约 8.5%

和 16.3%，合成气总烃收率则比 220℃ 的提高 32.2g/Nm³ 和 47.6g/Nm³。升高温度也增加了 CO 加氢能力和分子筛的裂解能力，使得产物碳链增长因子降低。

图 4- 7 中烃类产物碳数分布向低碳方向移动，这也降低了汽油类烃时空产率。当合成温度为 240℃ 时，其时空产率最高为 133.2mg /g_{cat}/h，当温度升高到 250℃ 时，产率则降低为 114.3mg /g_{cat}/h。

表 4- 6 温度对 1Ru-Co/SiO₂/HZSM-5 催化剂 F-T 合成性能的影响
Table4- 6 Effect of reaction temperature on F-T performance
over 1Ru-Co/SiO₂/HZSM-5 catalyst

Items	Temperature(℃)				
	210	220	240	250	
X _{CO} (%)	34.6	62.8	85.1	94.6	
S _{co2} (%)	2.17	4.24	13.1	17.9	
X _c (%)	33.8	56.2	64.7	72.5	
C ₂₋₄ ⁼ /C ₂₋₄ ⁰	0.042	0.039	0.03	0.03	
Hydrocarbon distribution(%)	C ₁	14.8	23.3	33.6	40.0
	C ₂ -C ₄	6.3	9.3	16.6	19.8
	C ₅ -C ₁₂	54.1	49.3	45.0	36.8
	C ₁₃ ~C ₁₈	20.2	14.3	3.7	2.4
	C ₁₈ +	4.65	3.92	1.06	0.99
α (C ₈ -C ₁₈)	0.91	0.81	0.74	0.72	
C _n H _m yield (g/Nm ³)	70.51	123.6	155.8	171.2	
STY _{C5~C12} (mg/g _{cat} /h)	69.9	131.7	133.2	114.3	
STY iso-C ₅ ~C ₁₂ (mg/g _{cat} /h)	9.08	39.2	37.3	45.8	

合成温度为 220℃ 时，1Ru-Co/SG/Z 催化剂上合成气的 CO 转化率 (62.8%)、总烃收率和汽油类烃时空产率均比 Co/SG/Z 催化剂在 250℃ 时的结果低 (第五章表 5- 1)，后者分别为 76.1%，165.4g/Nm³ 和 155.6 mg /g_{cat}/h。但当温度为 240℃ 时，1Ru-Co/SG/Z 催化剂上 CO 转化率则升高为 85.1%。也即添加少量助剂 Ru 可改善催化剂的合成性能，降低反应活化能，达到真正“催化转化”目的。

4. 3. 3 F-T 反应后 Ru-Co/SiO₂/HZSM-5 催化剂的表征

上述高 Ru 负载量的 Ru-Co/SG/Z 催化剂上，CO₂ 选择性随 CO 转化率升高而增加，这是因为高合成活性产生的高水分压使水煤气变换容易发生。但高水分压也会使活性金属 Co 氧化或与载体作用生成硅酸钴等 Co-载体物种，导致催化剂失活和 F-T 活性降低[17, 18]。同时，催化剂的失活可能有多种原因，如催化剂表面积碳，金属 Co 烧结等[19]。因此，F-T 反应后的催化剂被用于 XRD, FTIR 和 TG 等测试，以初步探讨催化剂失活的主要原因。

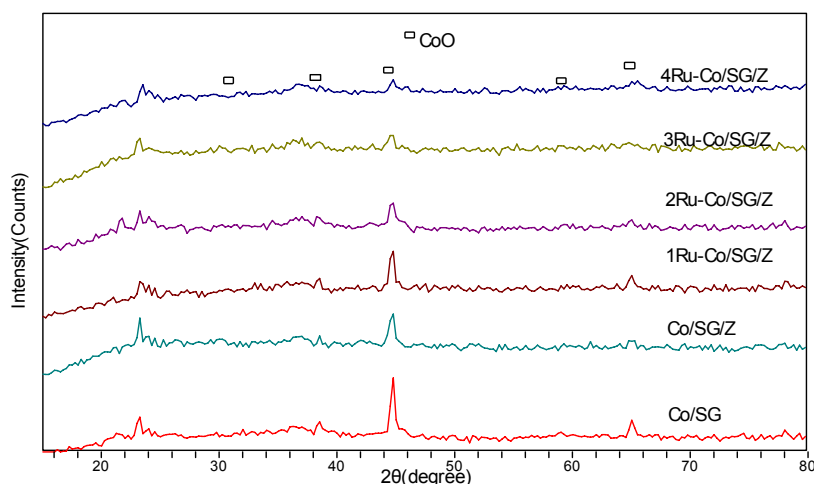


图 4-8 F-T 反应后 Ru-Co/SiO₂/HZSM-5 催化剂的 XRD 谱图

Fig.4-8 XRD patterns of the used Ru-Co/SiO₂/HZSM-5 catalysts after F-T synthesis

F-T 反应后的 4Ru-Co/SG/Z 催化剂具有最弱的衍射峰，表明其具有最小 Co 晶粒。反应后催化剂的 Co 衍射峰强弱顺序与新鲜催化剂的 XRD（图 4-1）衍射强度顺序一致，表明催化剂在还原和反应过程中基本保持原有晶粒大小顺序，未发生金属 Co 晶粒的聚集和粒径增长现象。XRD 谱图在 $2\theta = 21^\circ$ 左右的微弱衍射峰，归为催化剂孔径内残留的烃类物质，F-T 反应后的 Co/Al₂O₃ 和 Co/SBA-15 催化剂上也发现此位置有重质烃的衍射峰[20]。但在本实验中，该处衍射峰被分子筛的特峰所掩盖，不是特别明显。Bruce 的研究表明，催化剂上金属 Co 的氧化是由于 Co 对 CO 的解离吸附，而添加 Ru 的 Co/CeO₂ 催化剂表面 OH⁻ 浓度增加。表明 Ru 的存在使生成足够多的 H_{ads} 物种，促使表面 C 物种加氢形成 CH_x，O 物种加氢形成 OH⁻，表面 CH_x 可以继续加氢形成烃类，表面 OH⁻ 可以加氢生成水，因此阻止了金属 Co 的氧化[7, 21]。F-T 反应后的 Ru-Co/SG/Z 催化剂在 $2\theta = 38.5^\circ$ 处衍射峰强度明显降低，即 CoO 含量逐渐减少，而 Co/SG/Z 催化剂的没有明显变化，表明 Ru 的加入有利于催化剂在 H₂/CO=2 的合成气氛中进一步还原，阻止活性金属 Co 在此气氛中被氧化。

新鲜制备的 Co/SG 和 Co/SG/Z 催化剂的 FTIR 图上，除了 Si-O-Si 在 1100cm⁻¹ 和 803cm⁻¹ 的伸缩振动峰，Co₃O₄ 四面体和八面体在 664cm⁻¹ 和 569cm⁻¹ 处 Co-O 伸缩振动峰外，在 980cm⁻¹ 的吸附峰为催化剂上弱 Si-OH 吸收峰（负载 Ru 的催化剂与之类似，未在图中显示）。而反应后的催化剂上则无此处吸附峰，说明催化剂上硅羟基或分子筛的硅羟基可能被覆盖或与 Co 物种结合。

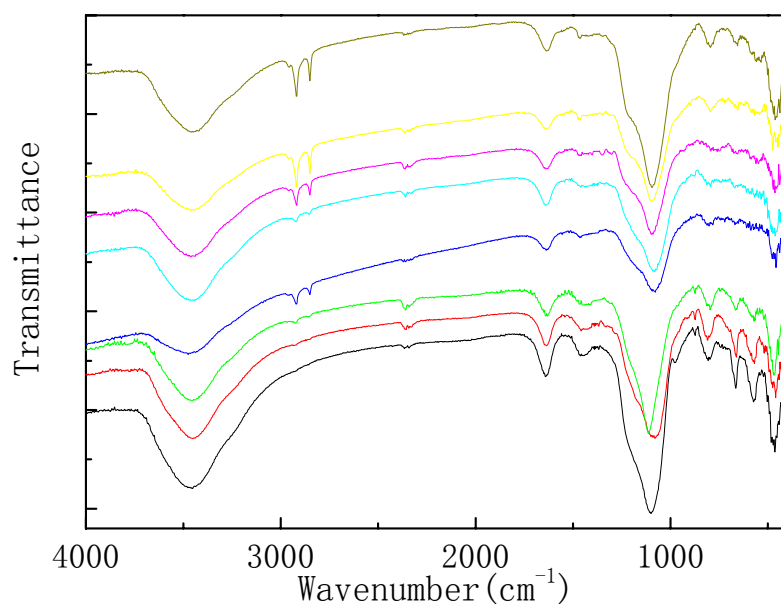

 图 4- 9 Ru-Co/SiO₂/HZSM-5 催化剂的 FTIR 谱图

Fig.4- 9 FTIR spectra of the fresh and used Ru-Co/SiO₂/HZSM-5 catalysts (From bottom to top: Fresh Co/SG; Fresh Co/SG/Z; Used Co/SG; Used Co/SG/Z; Used 1Ru-Co/SG/Z; Used 2Ru-Co/SG/Z; Used 3Ru-Co/SG/Z; Used 4Ru-Co/SG/Z)

但反应后的 Co/SG 或 Ru-Co/SG/Z (Ru=0~4%) 催化剂在 2800-2700cm⁻¹ 出现新的吸收峰, 这归为催化剂中的碳类物种沉积。随着 Ru 负载量的增加, 反应后催化剂在 2800-2700cm⁻¹ 振动峰强度增强。由于反应后催化剂表面不可避免的覆盖着一层烃类产物, 而烃类产物的 -CH₂- 的键伸缩振动在 2800-2700cm⁻¹ 也有吸收峰 [22]。为了进一步区别催化剂表面为积碳或烃类产物, 对反应后催化剂进行了热重分析。

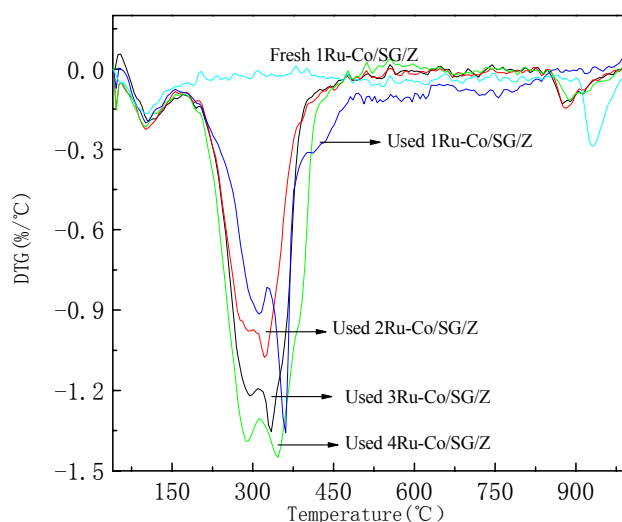

 图 4- 10 F-T 反应后 Ru-Co/SiO₂/HZSM-5 催化剂的 DTG 曲线

Fig.4- 10 DTG curves of the used Ru-Co/SiO₂/HZSM-5 catalysts after F-T synthesis

物理吸附水脱附导致所有催化剂在有失重峰，新鲜1Ru-Co/SG/Z催化剂在900℃以上的峰是由于SiO₂骨架坍塌，脱附骨架水失重所致[23]。结合实验结果及文献报道，认为催化剂DTG曲线上200~350℃范围内为残留在催化剂孔径内的长链烃类物质燃烧失重峰，而350℃以上的是催化剂中重质烃或积碳的燃烧失重峰[24]。除了1Ru-Co/SG/Z在450℃有一个微小失重峰外，其他Ru负载催化剂的失重均在350℃以下，也即催化剂表面覆盖的主要是烃类产物。随着Ru含量升高，催化剂失重程度增加，可能是过快的CO加氢、聚合速率使得HZSM-5分子筛来不及发生裂解反应，导致更多烃类产物在催化剂上聚集[25]。

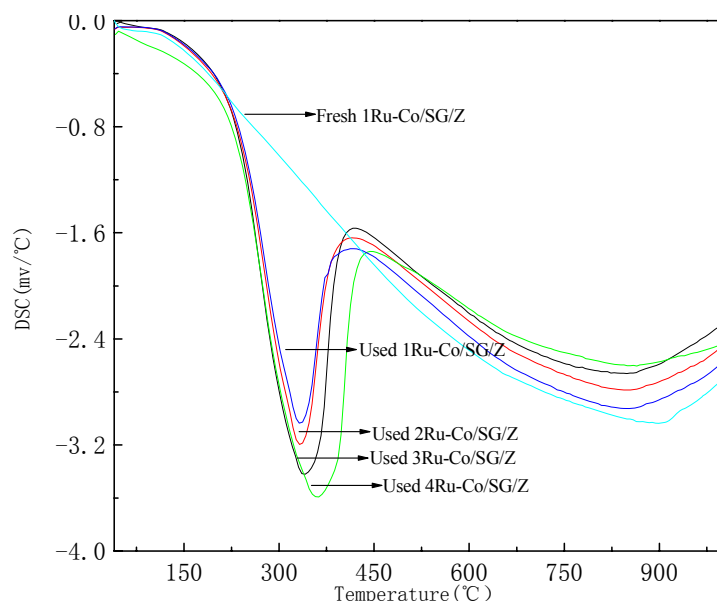


图 4- 11 F-T 反应后 Ru-Co/SiO₂/HZSM-5 催化剂的 DSC 曲线

Fig.4- 11 DSC curves of the used Ru-Co/SiO₂/HZSM-5 catalysts after F-T synthesis

F-T 反应后 Ru-Co/SG/Z 催化剂的 DSC 放热曲线如上图所示。与热重曲线对应，新鲜 1Ru-Co/SG/Z 催化剂在 750℃有一个平缓的放热峰，这与催化剂载体的结构变化有关。反应后 Ru-Co/SG/Z 催化剂在 320℃附近均有不同程度放热峰，1Ru-Co/SG/Z 放热量最小，说明其上烃类沉积量最少。

将反应后 4Ru-Co/SG/Z 催化剂的热重测试尾气通入在线 FTIR 检测器进行分析，不同温度时尾气的红外谱图见下图。随着热重测试温度的升高，催化剂上失重物种在氧气气氛下燃烧的主要产物为 CO₂[26]，且和催化剂的失重温度（300~450℃）范围一致，这也说明了催化剂的热失重主要为上述提到的烃类物种的燃烧放热。

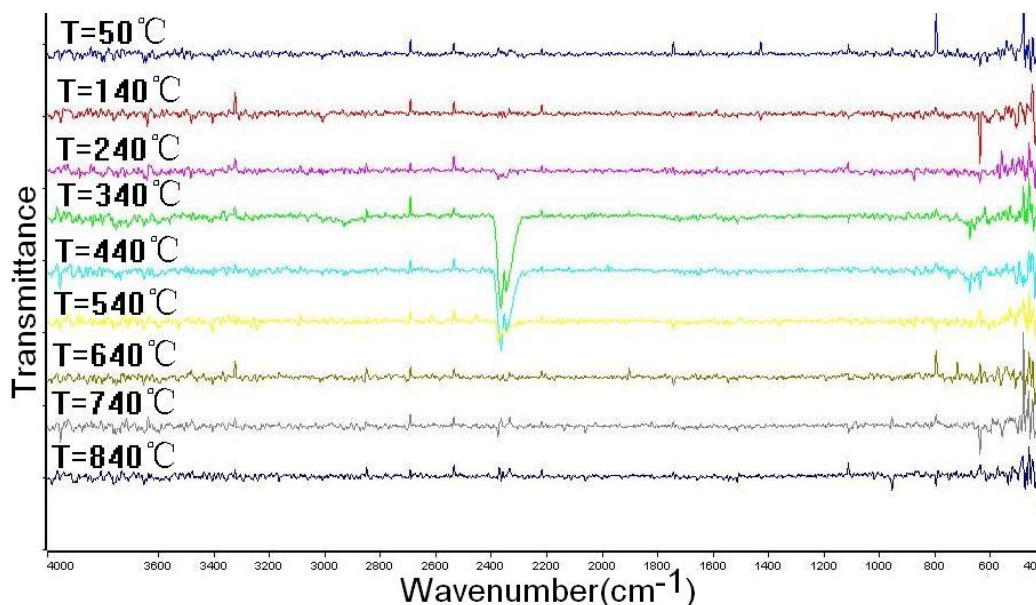

 图 4-12 对 F-T 反应后 4Ru-Co/SiO₂/HZSM-5 催化剂在线热分析尾气的 FTIR 谱图

 Fig.4- 12 Online FTIR spectra of the tail gas after thermoanalysis
of the used 4Ru-Co/SiO₂/HZSM-5 after F-T Synthesis

高海燕等分析了 Co/SiO₂ 催化剂表面积碳的还原过程热力学，数据见表 4.7。 H_{ads} 对表面碳物种的加氢能力远远大于 H_2 对表面碳物种加氢能力，因此金属 Ru 的氢溢流作用是 Ru-Co/SG/Z 催化剂上积碳量下降的主要原因。本实验也证实了这一观点。

 表 4- 7 Co/SiO₂ 催化剂上石墨碳的还原过程热力学数据

 Table4- 7 Thermodynamic data in the reductive process
of graphitic carbon over Co/SiO₂ catalysts

Reactions	ΔH_{298} (kJ · mol ⁻¹)	ΔG_{298} (kJ · mol ⁻¹)	ΔG_{473} (Kj · mol ⁻¹)	K_{p673}
C+2H ₂ =CH ₄	-74.9	28.8	-126.6	9.0×10^{-11}
C+4H=CH ₄	-946.6	-784.4	-686.5	6.6×10^{75}

4. 4 小结

本章主要讨论了添加贵金属助剂 Ru 对 Co/SiO₂/HZSM-5 催化剂分散度和还原度的促进作用，及对 F-T 合成性能的影响。在双功能 Co/SiO₂/HZSM-5 催化剂中加入少量 Ru，即可提高催化剂上 Co 的分散度，并且由于 Ru 的氢溢流作用提高了 Co 还原度，特别是当 Ru 负载量为 1~2wt% 时，Ru-Co/SiO₂/HZSM-5 催化剂在 150~400℃ 的还原度提高较大。Ru 还提高了催化剂的 F-T 合成活性，当反应温度为 220℃ 时，1Ru-Co/SiO₂/HZSM-5 催化剂的 CO 转化率即可达到 62.8%。但当 Ru 添加量高于 2wt% 时，虽然提高了合成气总烃收率，但快速的 CO 加氢速率和 Ru 的氢溢流作用，导致合成产物向低碳烃方向偏移，降低了汽油类烃的

时空产率。温度为影响 Ru-Co/SiO₂/HZSM-5 催化剂 F-T 合成活性的重要因素, 温度过低, 催化剂的合成活性低, 温度过高, HZSM-5 分子筛的裂解作用和 Ru 的加氢作用, 使得 F-T 合成发生二次裂解和加氢反应, 整体造成汽油类烃时空收率降低。因此, Ru 的添加量以 1~2wt% 为佳, 合成温度为 220~240℃。Ru 的添加还减轻了催化剂的积碳现象, 反应后 Ru-Co/SiO₂/HZSM-5 催化剂的 XRD、DTG、DSC、FTIR 表征均显示催化剂表面覆盖的是烃类物质, 且烃类在催化剂表面的沉积程度比 Co/SiO₂/HZSM-5 催化剂的有所降低。认为 Ru 对 H₂ 的解离吸附及 H_{ads} 原子从 Ru 表面溢流到 Co 表面是 Co 催化剂积碳现象降低的主要原因。

参考文献

- [1] N. Tsubaki, S. Sun, K. Fujimoto. Different Functions of the Noble Metals Added to Cobalt Catalysts for Fischer-Tropsch Synthesis. *J. Catal.*, 2001, 199(2), 236-246
- [2] 高海燕. 该性商业硅胶担载的钴基催化剂用于合成重质烃反应的研究. 博士学位论文 2001.
- [3] A. Kogelbauer, J. G. Goodwin, R. Oukaci. Ruthenium promotion of Co/Al₂O₃ Fischer-Tropsch catalysts. *J. Catal.*, 1996, 160(1), 125-133
- [4] R. J. Madon, E. Iglesia. Hydrogen and CO intrapellet diffusion effects in ruthenium-catalyzed hydrocarbon synthesis. *J. Catal.*, 1994, 149(2), 428-437
- [5] A. Martínez, J. Rollán, M. A. Arribas, et al. A detailed study of the activity and deactivation of zeolites in hybrid Co/SiO₂-zeolite Fischer-Tropsch catalysts. *J. Catal.*, 2007, 249(2), 162-173
- [6] M. Nurunnabi, K. Murata, K. Okabe, et al. Effect of Mn addition on activity and resistance to catalyst deactivation for Fischer-Tropsch synthesis over Ru/Al₂O₃ and Ru/SiO₂ catalysts. *Catal. Commun.*, 2007, 8(10), 1531-1537
- [7] L. A. Bruce, M. Hoang, A. E. Hughes, et al. Ruthenium promotion of fischer-tropsch synthesis over coprecipitated cobalt/ceria catalysts. *Appl. Catal.*, A, 1993, 100(1), 51-67
- [8] S.-H. Song, S.-B. Lee, J. W. Bae, et al. Influence of Ru segregation on the activity of Ru-Co/[gamma]-Al₂O₃ during FT synthesis: A comparison with that of Ru-Co/SiO₂ catalysts. *Catal. Commun.*, 2008, 9(13), 2282-2286
- [9] A. Kogelbauer, J. C. Weber, J. G. Goodwin. The formation of cobalt silicates on Co/SiO₂ under hydrothermal conditions. *Catal. Lett.*, 1995, 34(3-4), 259-267
- [10] J. Panpranot, J. G. Goodwin, A. Sayari. Effect of H₂ partial pressure on surface reaction parameters during CO hydrogenation on Ru-promoted silica-supported Co catalysts. *J. Catal.*, 2003, 213(1), 78-85
- [11] T. Inui, T. Takeguchi. Effective conversion of carbon dioxide and hydrogen to hydrocarbons. *Catal. Today*, 1991, 10(1), 95-106
- [12] 吉媛媛, 相宏伟. Fischer-Tropsch 合成烃生成机理研究进展. *燃料化学学报*, 2002, 30(2), 186-192
- [13] X. Qiu, N. Tsubaki, S. Sun, et al. Promoting effect of noble metals to Co/SiO₂ catalysts for

- hydroformylation of 1-hexene. *Catal. Commun.*,2001, 2(2),75-80
- [14] J. A. Chudek, M. W. McQuire, C. H. Rochester. Comparative FT-IR and MAS NMR spectroscopic studies of Rh/SiO₂ catalysts exposed to CO/H₂ at high temperature and pressure. *J. Catal.*,1992, 135(2),358-366
- [15] 徐东彦, 李文钊, 段洪敏等. Pt, Ru 和 Pd 助剂对 F-T 合成中 Co/γ-Al₂O₃ 催化剂性能的影响. *催化学报*,2005, 26(9),780-784
- [16] 李晨, 张海涛, 应卫勇等. ZrO₂ 改性 Co-Ru / γ-Al₂O₃ 催化剂对 Fischer-Tropsch 合成反应的催化性能. *石油化工*,2006, 35(2),122-126
- [17] T. Matsuzaki, T.-a. Hanaoka, K. Takeuchi, et al. Oxygenates from syngas over highly dispersed cobalt catalysts. *Catal. Today*,1997, 36(3),311-324
- [18] J. van de Loosdrecht, B. Balzhinimaev, J. A. Dalmon, et al. Cobalt Fischer-Tropsch synthesis: Deactivation by oxidation. *Catal. Today*,2007, 123(1-4),293-302
- [19] J. Li, G. Jacobs, T. Das, et al. Fischer-Tropsch synthesis: Effect of water on the catalytic properties of a ruthenium promoted Co/TiO₂ catalyst. *Appl. Catal., A*,2002, 233(1-2),255-262
- [20] T. K. Das, G. Jacobs, P. M. Patterson, et al. Fischer-Tropsch synthesis: characterization and catalytic properties of rhenium promoted cobalt alumina catalysts[small star, filled]. *Fuel*,2003, 82(7),805-815
- [21] 代小平, 余长春. 助剂 CeO₂ 对 Co / Al₂O₃ 催化剂上 F—T 合成反应性能的影响. *催化学报*,2001, 22(2),104-108
- [22] L. Shi, J. Chen, K. Fang, et al. CH₃-modified Co/Ru/SiO₂ catalysts and the performances for Fischer-Tropsch synthesis. *Fuel*,2008, 87(4-5),521-526
- [23] T. Iwasaki, M. Reinikainen, Y. Onodera, et al. Use of silicate crystallite mesoporous material as catalyst support for Fischer-Tropsch reaction. *Appl. Surf. Sci.*,1998, 132,845-850
- [24] J. J. He, Z. L. Liu, Y. Yoneyama, et al. Multiple-functional capsule catalysts: A tailor-made confined reaction environment for the direct synthesis of middle isoparaffins from syngas. *Chem. Eur. J.*,2006, 12(32),8296-8304
- [25] J. J. He, Z. L. Liu, Y. Yoneyama, et al. Multiple-functional capsule catalysts: A tailor-made confined reaction environment for the direct synthesis of middle isoparaffins from syngas. *Chem. Eur. J.*,2006, 12(32),8296-8304
- [26] F. Le Peltier, P. Chaumette, J. Saussey, et al. In situ FT-IR and kinetic study of methanol synthesis from CO₂/H₂ over ZnAl₂O₄ and Cu-ZnAl₂O₄ catalysts. *J. Mol. Catal. A: Chem.*,1998, 132(1),91-100

第五章 生物质合成气合成汽油类烃(C₅~C₁₂)的研究

5.1 引言

生物质能是再生能源中唯一可以转化为液体燃料或化学品的碳源,经气化获得合成气后,再通过催化合成液体燃料(甲醇、二甲醚和烃类燃料),也是理想的绿色燃料合成途径。将合成燃料应用于城市交通或民用,已经引起全世界的广泛关注[1]。但生物质粗燃气富含 CO₂,且氢碳比($H_2/(CO+CO_2)$)较低,这与一般煤或天然气基合成气成分有很大区别。而目前用于合成液态烃的 Fe 基催化剂或 Co 基催化剂均是针对上述合成气来设计的,对生物质合成气的催化效果不高[2]。且当合成气中 CO₂ 含量较高时,对 Fe 基或 Co 基工业催化剂的稳定性也有明显的负面影响[3]。

随着生物质气化及粗燃气组分调变技术的改进,如富氧气化、甲烷重整, RWGS 变换,脱除部分 CO₂ 或加氢等手段的引入,可以最终使生物质合成气氢碳比提高到 2.2 以上,基本满足合成液体燃料的最佳当量比(如甲醇合成气最佳组成 $f=(H_2-CO_2)/(CO+CO_2)=2.05\sim 2.10$) [4]。但大量脱除 CO₂,一方面降低了生物质的碳利用率,另一方面提高了液体燃料的生产成本,使得生物质作为合成原料的廉价优势不复存在。因此,针对生物质合成气的特性,以富 CO₂ 气氛下合成气加氢转化为液态烃类为重点,研究适合生物质合成气转化的反应体系是实现生物质间接液化的关键。同时,CO 加氢或 CO 与 CO₂ 共同加氢转化,在理论和实践上都是富有挑战性的课题[5]。

CO₂ 热稳定性高,是一个相当弱的电子给予体和强电子接受体。目前研究的 CO₂ 加氢主要是生成 C₁ 化合物(如甲烷、甲醇)和低碳(烯)烃。CO₂ 催化加氢甲烷化在相当宽的温度范围内具有负自由能变化,其战略意义和实用性也成为 CO₂ 催化研究中颇为注目的课题[6]。二氧化碳甲烷化活化能远低于一氧化碳甲烷化的活化能,其合成的关键是选择高活性催化剂,一般认为: Ni>Co>Cu>Fe[7]。贵金属催化剂(Ru、Rh、Ir)具有较高的加氢活性和不易积碳的优点。与贵金属催化剂相比,非贵金属催化剂积碳严重,已经是不争的事实[8]。

Fe 基或 Co 基催化剂上 CO₂ 加氢合成低碳(烯)烃或 C₂⁺ 烃的研究也日渐活跃,添加的助剂有 K, Cu, Mn 等元素[6]。另外从 CO₂ 出发,在 Ni, Rh, Ru, Co

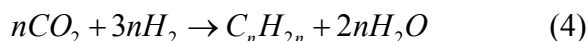
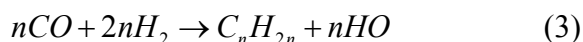
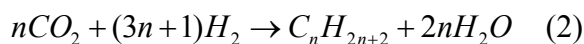
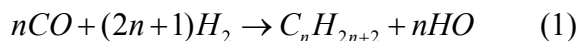
等催化剂上可合成混合烃类，但原料气组成特别是 CO_2 分压对产物选择性的影响较大[9]。目前 CO_2 加氢合成虽然技术路线可行，但 CO_2 转化率和 C_2^+ 烃选择性均较低，而且需要消耗大量 H_2 ，这方面的研究正在加紧进行。

随着 CO_2 加氢研究的深入，对反应中间物种的认识分歧，引起有关反应机理的争执。迄今为止，有两种机理：一种认为 CO_2 加氢合成经过了与 CO 加氢不同的表面中间体，称为其他表面中间体机理。该机理认为，吸附于催化剂表面的 H_{ads} 与 CO_2 生成甲醛、甲醇、甲酸等含碳中间物，这些物种经过解离加氢生成烃类产物；另一种机理认为 CO_2 加氢中首先经过水煤气变换，生成 CO ，然后再发生 CO 加氢的 F-T 反应历程，称为经由一氧化碳机理。特别是在 Fe 基催化剂上一般认为是后者。而在 Co 基、Cu 基或 Ru 基催化剂上的反应，则认为是前者[10]。

由于 CO_2 需在高温下才能活化，而高温又易使催化剂寿命有限，因此至今对 CO_2 这样一个巨大的稳定碳源，还没有特别有效的化学利用方法。从目前研究来看，虽然国内外报道较多，但多集中在还原化即甲烷化方面，而合成长链烃在寻找催化剂和转化工艺方面尚需要较大努力，但这方面的研究显示了一定的理论意义和长远的实际意义。

5.2 CO_2 加氢的 F-T 反应热力学分析

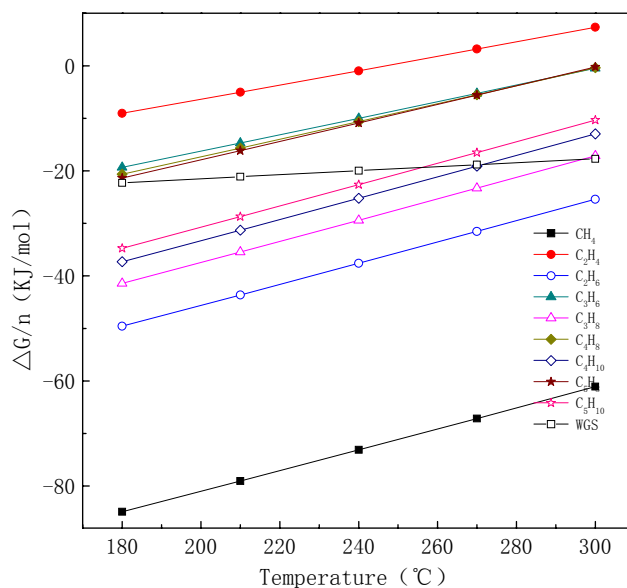
5.2.1 温度对 CO 和 CO_2 加氢的 F-T 反应热力学影响



F-T 合成中，一般选择在压力为 0.5~3.0MPa 和温度为 200~350℃ 的范围内进行。在这样的条件下， CO 和 CO_2 加氢反应主要是生成烃类物质，这些都是放热量大的反应，其中合成一个碳的平均反应热约为 -165KJ/mol[11]。一般化学反应的 Gibbs 变化 (ΔG) 与平衡常数 K_f 之间存在如下关系：

$$-\Delta G = RT \ln (K_f)$$

1mol 二氧化碳合成烃的反应，当产物有水生成，其 Gibbs 变化 ($\Delta G/n$) 如图所示。图中 ΔG 是指反应 (2) 或反应 (4) 的变化， n 是烃类产物的碳数。比较生成烃反应的 $\Delta G/n$ 值，可简易判别热力学上不同碳数烃生成的难易顺序。

图 5- 1 合成温度对 CO₂ 加氢反应的 Gibbs 变化影响Fig.5- 1 Effect of reaction temperature on Gibbs free energy of CO₂ hydrogenation

CO₂ 加氢生成碳数不同烃反应的 $\Delta G/n$ 均随着温度升高而增加，从反应平衡角度看，均不利于反应进行。因此高温合成与低温相比，必须提高合成压力。生成乙炔的 $\Delta G/n$ 为正值，平衡常数很小（未在图中显示），可以预测几乎没有乙炔生成。而在较宽的温度范围内，CO₂ 加氢生成甲烷的 $\Delta G/n$ 仍在负值范围内变化，从化学平衡看，最容易生成。当合成温度高达 300℃ 时，CO₂ 加氢合成 C₅ 烃的 $\Delta G/n$ 仍为负值，这也是 CO₂ 甲烷化及 CO₂ 加氢合成更长碳链烃类被广泛研究的热力学基础。另外低温下，生成同碳数烷烃反应的 $\Delta G/n$ 比生成烯烃的小，因而低温对烷烃的平衡生成是有利的。但随碳数的增加，两者的差值逐渐越小。例如，温度为 180℃ 时，CO₂ 加氢生成乙烯与乙烷的 $\Delta G/n$ 差值为 40.5 KJ/mol，生成戊烯与戊烷的 $\Delta G/n$ 差值则减小为 13.4 KJ/mol。

CO 加氢生成烃类和 CO₂ 加氢的关系式可以通过水煤气变换关系式调节。由于水煤气变化反应的 ΔG 在 F-T 合成温度范围内均为负值，因此 CO₂ 加氢生成相同碳数烃的 $\Delta G/n$ 均比 CO 的高，也即 CO₂ 加氢更为困难。

5.2.2 合成气组成对 F-T 合成平衡的影响

5.2.2.1 热力学模型

对于反应 $aA + bB = cC + dD$ ，其标准平衡常数 K^\ominus 的计算公式如下：

$$K^\theta = \frac{\left(\frac{p_C}{P^\theta}\right)^c \cdot \left(\frac{p_D}{P^\theta}\right)^d}{\left(\frac{p_A}{P^\theta}\right)^a \cdot \left(\frac{p_B}{P^\theta}\right)^b} = \frac{y_C^c \cdot y_D^d}{y_A^a \cdot y_B^b} \cdot \left(\frac{p_T}{P^\theta}\right)^{c+d-a-b}$$

根据物理化学和热力学基本原理，在一定反应压力和温度下，计算反应体系的化学平衡组成通常有正逆反应速率相等法、平衡常数法和 Gibbs 自由能最小化法。其中平衡常数法从化学反应机理出发，以“平衡”概念为基础，运行数学中的最优化算法，可求得复杂反应体系中各组分的含量[12]。比较适用于 F-T 合成这种反应过程已知，产物类别多的体系。

在含有 N 个反应组分，M 个元素的反应体系中，把反应组分分成基础组分和衍生组分。H 为反应组分系数矩阵的秩[13]。对于 N-H 个衍生组分可写出其化学平衡表达式：

$$\begin{aligned}(K_a)_r &= (K_f)_r \left(\frac{P}{n}\right)^{(1+\nu_r)} \prod_{i=1}^H n_i^{\nu_{ri}} \quad (r = H+1, H+2, \dots, N) \\ (K_f)_r &= \phi_r \prod_{i=1}^H \phi_i^{\nu_{ri}} \\ \nu_r &= \sum_{i=1}^H \nu_{ri} \\ n &= \prod_{i=1}^N n_i\end{aligned}$$

式中 $(K_a)_r$ 为第 r 个化学反应的平衡常数，P 为压力， ν_{ri} 为第 r 个化学反应中 i 组分的化学计量系数， ϕ_i 为逸度系数。对于高压反应体系，在理想气体模型基础上，采用逐步迭代逼近真实体系，将化学平衡的组成计算同逸度系数度计算分成两个独立的体系，计算交替进行，直到达到所要求的精度。逸度系数采用 SRK 状态方程进行计算。

另外，根据元素的摩尔守恒式 $\sum_{i=1}^N a_{ij} \cdot n_i = b_j (j=1, 2, \dots, M)$ ，可得到关于 H 个基础组分 (n_1, n_2, \dots, n_H) 的线性方程组：

$$\sum_{i=1}^H a_{ij} \cdot n_i = q_j \quad (j=1, 2, \dots, H)$$

式中 $q_j = b_j - \sum_{r=H+1}^N a_{rj} \cdot n_r$

b_j 为物料体系中 j 元素的摩尔总数。这样，根据质量守恒式推导出 H 个基础

组分的线性方程组。在已知反应温度、压力及合成气初始组成(n_i^0 , $i=1,2,3,\dots,N$), 的情况下, 共有 N 个未知数的 N 阶非线性方程, 应用 Newton 迭代法求解方程组[14]。

生物质合成气中 H₂、CO 和 CO₂ 的摩尔组成取决于气化条件(如气化介质, 有无催化剂及是否加压等)和重整条件等[15]。根据以上计算公式和方法, 忽略体系中少量醇、醛副产物的反应, 并考虑水煤气变换反应的影响, 求解不同组成生物质合成气在 $P=2.0\text{MPa}$, $T=250^\circ\text{C}$ 条件下, 反应体系达到平衡时各物种的浓度以及转化率等参数。

5.2.2.2 合成气 CO₂ 含量对平衡转化率的影响

当合成气同时含有 CO 和 CO₂, 且气体氢碳比为 2.0 时, CO₂ 含量对 CO、CO₂ 及合成气总碳平衡转化率的影响见图 5- 2。CO 平衡转化率受 CO₂ 含量的影响不大, 其数值均保持在 99% 以上。对于 H₂/CO(CO₂/(CO+CO₂))=0 合成气, 总碳平衡转化率为 74.9%, 说明平衡时约有 24.1% 的 CO 通过水煤气变化生成 CO₂。也即当合成气同时含有 CO 和 CO₂ 时, 水煤气变换反应对产物平衡组成有重要影响, 它决定着 CO 转化为 CO₂ 或 CO₂ 转化为 CO 的程度。在 F-T 合成的温度范围内, 水煤气变换反应的 ΔG 基本为负值, 具有相当大的热力学优势, CO 的转化使得产物有水生成, 且合成气氛中无 CO₂ 的存在, 都促进了 H₂/CO 合成气中部分 CO 通过水煤气变换生成 CO₂。

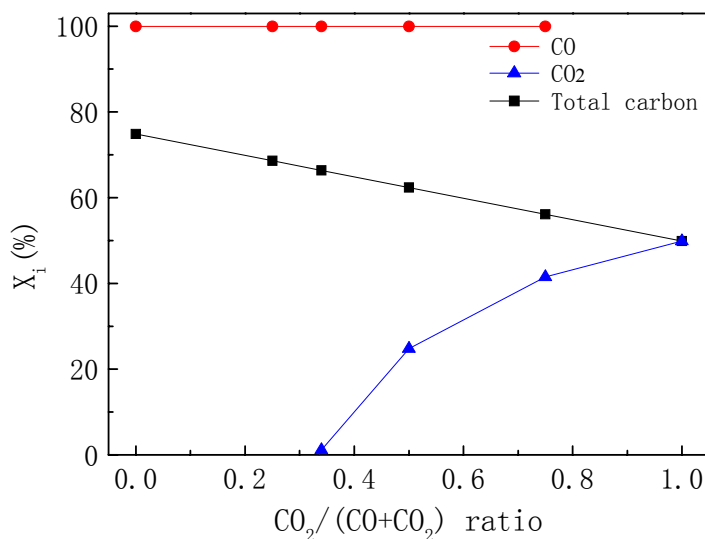


图 5- 2 合成气 CO₂/(CO+CO₂)比值对平衡转化率的影响

Fig.5- 2 Effect of CO₂/(CO+CO₂) ratio in the syngas on equilibrium conversion

随着合成气中 CO₂ 含量增加, 其逐渐由合成副产物转变为原料, 发生加氢

转化。当合成气 $\text{CO}_2/(\text{CO}+\text{CO}_2)$ 比值为 0.34 时, CO_2 转化率为 1.14%, 总碳转化率为 66.4%。当合成气 $\text{CO}_2/(\text{CO}+\text{CO}_2)$ 比值升高为 0.5 时, 即气体中 CO 和 CO_2 含量相同时, CO 平衡转化率为 99%, CO_2 平衡转化率仅为 24.8%。说明 CO_2 转化比 CO 转化效率低。低 CO_2 转化率也降低了合成气总碳平衡转化率, 为 62.4%。当 $\text{CO}_2/(\text{CO}+\text{CO}_2)$ 比值从 0.75 进一步升高到 1.0 时, CO_2 平衡转化率从 41.5% 提高到 50.0%, 总碳平衡转化率则从 56.1% 降低到 50.0%。特别在 H_2/CO_2 ($\text{CO}_2/(\text{CO}+\text{CO}_2)=1$) 合成气上, 平衡产物中无 CO 存在。这有可能是 CO_2 先通过逆水煤气变换生成 CO , 而 CO 的快速转化使得产物中无 CO 存在, 也有可能是 CO_2 直接加氢转化。

5.2.2.3 合成气 H_2 含量对平衡转化率的影响

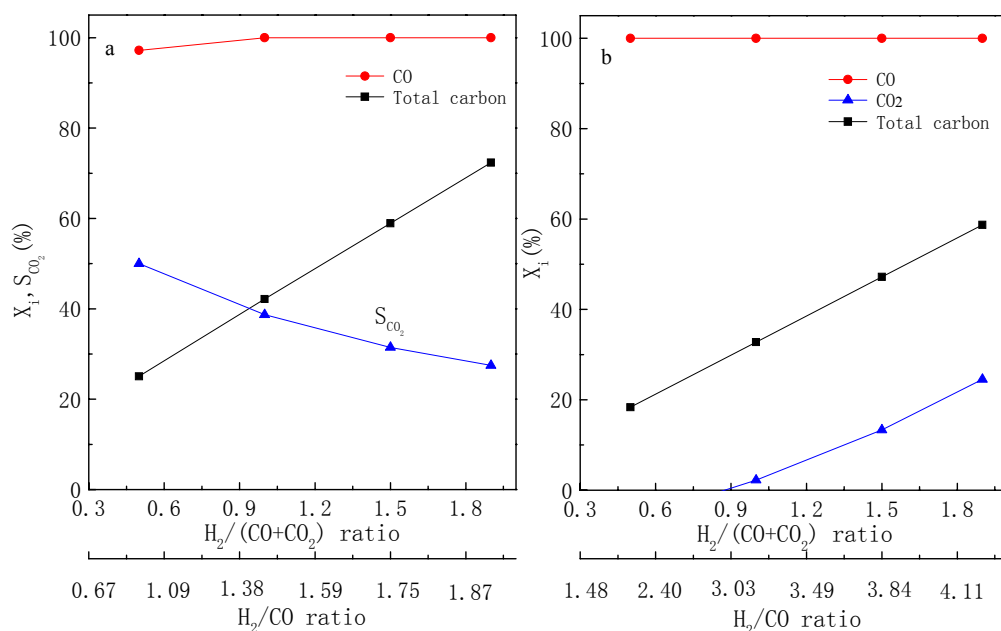


图 5-3 合成气 $\text{H}_2/(\text{CO}+\text{CO}_2)$ 比值对平衡转化率的影响 (a: $y_{\text{CO}}=0.33$; b: $y_{\text{CO}}=0.15$)

Fig.5- 3 Effect of $\text{H}_2/(\text{CO}+\text{CO}_2)$ ratio in the syngas on equilibrium conversion

合成气中 H_2 含量是另一个影响 F-T 合成的重要因素。因此, 有必要考察其对平衡转化性能的影响, 以便选择合适的粗燃气组分调节方法, 最大程度地提高合成效率。当合成气中 CO 摩尔含量分别固定为 0.33 或 0.15 时, 增加 H_2 含量, 使 $\text{H}_2/(\text{CO}+\text{CO}_2)$ 比值从 0.5 增加到 1.9, CO 平衡转化率则在 97% 以上, 且均稍有提高, CO_2 平衡转化率和合成气总碳平衡转化率也均随之明显升高。图 (a) 中总碳平衡转化率均比图 (b) 中的高。如合成气氢碳比均为 0.5 时, 前者的总碳平衡转化率为 25.1%, 而后的仅为 18.3%。提高合成气 H_2 含量, 使得氢碳

比提高为 1.9，此时两种气体的总碳平衡转化率分别为 72.3% 和 58.7%。也即在同样的合成气氢碳比条件下，气体中 CO 对总碳平衡转化率的提高贡献更大，这也说明合成气中 CO 和 CO₂ 存在竞争加氢，高含量的 CO 对 CO₂ 的转化有抑制作用，因此 CO₂ 加氢效率明显低于 CO 的。由于图 (a) 中合成气的 H₂/CO 比值均比图 (b) 中的低，因此其 CO 平衡转化率均比后者的略有降低[16]。

当合成气中 H₂ 含量较低时，高 CO 含量的合成气主要发生 CO 加氢转化和水煤气变换两个平行反应，致使 CO₂ 在平衡时不仅无法转化，而且是作为产物出现。因此在图 (a) 中显示的是 CO₂ 平衡选择性，当合成气氢碳比为 0.5 时，CO₂ 平衡选择性为 49.8%。由于 CO₂ 是作为产物出现，降低了合成气总碳平衡转化率 (25.1%)。随着合成气中 H₂ 含量提高，抑制了水煤气变换反应，降低了 CO₂ 平衡选择性。图 (b) 中合成气 CO 含量为 15%，当 H₂/(CO+CO₂) 比值约为 0.9 时，此时 H₂/CO 比值为 2.5，即可发生 CO₂ 转化，继续增加气体中 H₂ 含量，CO₂ 转化率则呈增加趋势。因此要提高合成气 CO₂ 转化率，可以通过提高原料气中 H₂ 含量或降低 CO 含量实现。

5.2.2.4 合成气 H₂ 含量对 H₂/CO₂ 合成气平衡转化率的影响

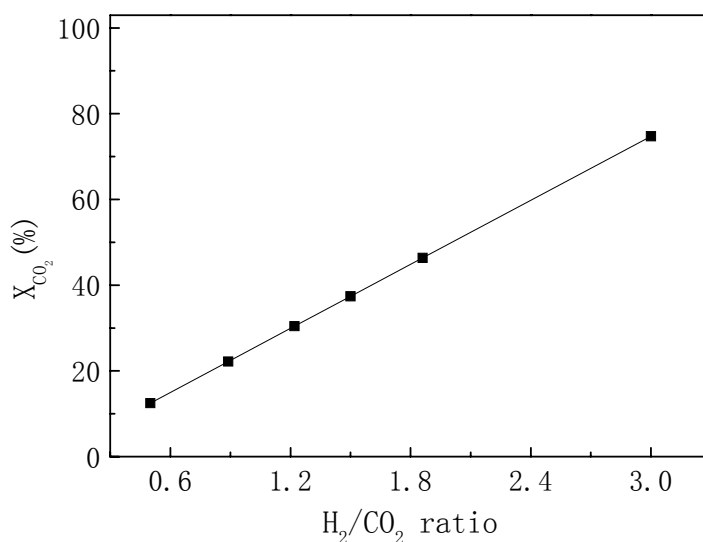


图 5-4 H₂/CO₂ 比值对 H₂/CO₂ 合成气平衡转化率的影响

Fig.5- 4 Effect of H₂/CO₂ ratio in the H₂/CO₂ syngas on equilibrium conversion

上述热力学模型讨论中，考虑水煤气变换反应对合成的影响，考察了同时含有 CO 和 CO₂ 合成气的碳平衡转化率。但由于水煤气变换受温度及压力的影响不大，因此在计算中严重影响了 CO₂ 平衡转化率的计算，甚至 CO₂ 是作为合成平衡副产物出现。但在 F-T 合成中，特别是在 Co 基催化剂上，水煤气变换反应并

不显著，因此有必要排除水煤气变换反应的影响，单独考察 CO_2 加氢的热力学特性，讨论 CO_2 直接加氢转化的可能性。 H_2/CO_2 合成气中 H_2/CO_2 比值对平衡转化率的影响见图 5-4。

随着合成气中 H_2/CO_2 比值提高， CO_2 平衡转化率线性提高。当 H_2/CO_2 为 0.5 时， CO_2 即可转化，其平衡转化率为 12.5%，当 H_2/CO_2 比值升高到 3.0 时， CO_2 平衡转化率达到 74.8%。这些转化率结果与 5.2.2.3 节中考虑水煤气变换影响的结果有很大区别。因此如果不考虑 F-T 合成中的水煤气变换反应， CO_2 直接加氢转化也有较好的热力学转化趋势。

由于 F-T 合成中生成 CH_4 反应的 ΔG 至少比生成其它烃类的 ΔG 在数值上小约 30KJ/mol，因此 CH_4 具有高平衡选择性，计算出的 CH_4 平衡含量一般比其它烃类产物高数个数量级。如在 2.0MPa 和 250℃ 条件下， CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8 , C_4H_{10} 的平衡含量分别为 0.176, 6.7×10^{-7} , 6.26×10^{-11} , 5.46×10^{-15} ，其它碳数更高烃的平衡含量更低。在其它合成温度和压强条件下也有类似的平衡结果。这表明，在平衡反应条件下， CO_2 加氢生成高碳数烃的几率很小。然而，F-T 合成的实际产物分布，是受动力学控制的，受到催化剂和反应条件的共同影响[17]。

5.3 生物质合成气的 F-T 合成研究

5.3.1 实验部分

采用第三章的 $\text{Co}/\text{SiO}_2/\text{HZSM-5}(38)$ 催化剂，改变原料气组分含量，讨论 CO_2 和 H_2 含量对 F-T 合成的影响，以便最大程度的提高合成效率。具体合成操作参数见 2.4 节，其中 $T=250^\circ\text{C}$, $P=2.0\text{MPa}$, 质量空速 $\text{WHSV}=12\text{g}_{\text{cat}} \cdot \text{h}/\text{mol}$

5.3.2 生物质合成气中 CO_2 含量对 F-T 合成的影响

本实验室以松木粉为原料，经水蒸汽气化得到的粗燃气一般组成为： $\text{H}_2/\text{CO}/\text{CO}_2/\text{CH}_4/\text{N}_2=18.8/17.9/18.6/4.3/37.7\%$ ，氢碳比为 0.5。经过气体组分重整，可提高 H_2 含量，同时降低 CO_2 含量。本实验中，以不同组分调变方式得到一系列生物质合成气为原料，进行 F-T 合成，气体的氢碳比为 2，结果见图 5-5。对比图 5-2 和图 5-5 可以看出，相同 H_2 含量及 $\text{CO}_2/(\text{CO}+\text{CO}_2)$ 比值下， CO 转化率均低于其平衡转化率，说明 F-T 合成中 CO 转化远未达到其热力学平衡状态。

当合成气中 $\text{CO}_2/(\text{CO}+\text{CO}_2)$ 比值低于 0.15 时， CO_2 转化率在数值上为负值，也即反应中均有部分 CO 通过水煤气变换转化为 CO_2 。对于 H_2/CO 合成气，其 CO 转

化率和总碳转化率分别为93.7%和80%，约13.7%的CO转化为CO₂。该CO₂选择性比错误！未找到引用源。的平衡计算结果低，也远低于单独发生水煤气变换反应时CO₂的平衡选择性。CO₂的生成是由于合成气中H₂和CO₂含量不高，又有CO加氢产物-水存在情况下，水煤气变换反应趋向于正向进行。这表明合成气中CO加氢转化和水煤气变换反应是平行反应，但由于CO₂选择性比平衡选择性低，也即CO转化为烃类的选择性升高，因此合成气总碳转化率也较高。

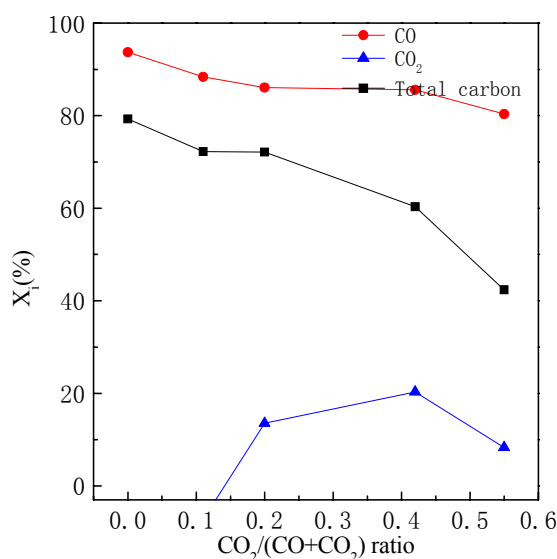


图 5-5 合成气 CO₂/(CO+CO₂)比值对转化率的影响

Fig.5- 5 Effect of CO₂/(CO+CO₂) ratio in the syngas on conversion

随着合成气中CO₂含量提高，合成气的CO₂/(CO+CO₂)比值高于0.15后，CO₂是作为反应物出现，且当比值低于0.45时，CO₂转化率比图5- 2的平衡转化率高，但远低于图5- 4中CO₂单独加氢的平衡转化率（49.9%, H₂/CO₂=2.0），说明CO₂的转化有可能经历与CO不同的反应历程。实际反应过程中，增加的CO₂量不仅抑制了水煤气变换的正向反应趋势，而且有可能直接加氢转化，使CO₂由产物转变为反应物，CO₂转化率也变为正值，整个反应过程受动力学控制[18]。

在CO₂/(CO+CO₂)比值为0.42时，CO₂转化率达到最高（20.3%）。可以推断，由于CO₂加氢比CO加氢需多脱除一个氧原子，因此需要在催化剂周围有足够的吸附H_{ads}存在，故其加氢速率及活性明显比CO的低。高含量的CO₂在Co催化剂表面吸附，引起H₂吸附的空间位阻，使得部分CO₂不能在吸附状态加氢，合成气中更多的CO₂是作为稀释气体或惰性气体存在。因此当CO₂/(CO+CO₂)比值升高到0.55时，CO₂转化率反而降低到8.3%，这与合成受到动力学控制有关。高CO₂吸附面积也削弱了CO在催化剂表面的吸附，降低了CO转化率，缓慢的CO₂加氢速

率同时也降低了合成气总碳转化率，这和Fe基催化剂上得到的结果不同[19]。在铁基催化剂上，一般认为， CO_2 先发生水煤气变化生成CO。故随着 CO_2 含量增加，更多 CO_2 转化为CO，使得 CO_2 转化率提高。合成机理的差异造成了Co/SiO₂/HZSM-5催化剂上 CO_2 转化率随 CO_2 含量增加出现先升高后降低的趋势。由于生物质合成气的 $\text{CO}_2/(\text{CO}+\text{CO}_2)$ 比值一般在0.5以下，故未做更高 CO_2 含量气体的合成实验。

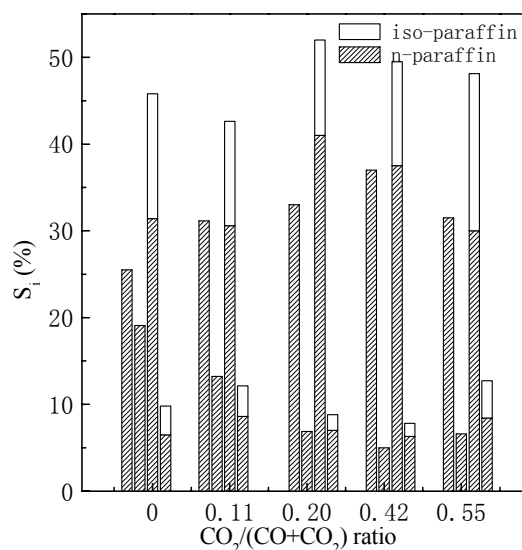


图 5-6 合成气 $\text{CO}_2/(\text{CO}+\text{CO}_2)$ 比值对产物选择性的影响
(Left to right: CH₄; C₂~C₄; C₅~C₁₂; C₁₃+))

Fig.5- 6 Effect of $\text{CO}_2/(\text{CO}+\text{CO}_2)$ ratio in the syngas on product species distribution

Zhang等[18]报道了在15Co/SiO₂催化剂上，H₂/CO₂合成气（氢碳比=4）中80%以上产物为CH₄。Riedel也报道了在Co/Mn/SiO₂/Pt催化剂上，CH₄选择性随合成气 $\text{CO}_2/(\text{CO}+\text{CO}_2)$ 比值的提高而增加[20]。实验中合成气的 $\text{CO}_2/(\text{CO}+\text{CO}_2)$ 比值从0升高到0.42，CH₄选择性从25.5%增加到37%，这是由于CO和CO₂共同加氢且CO₂加氢对CH₄的高选择性导致，当CO₂转化率最高时，CH₄选择性最高。当合成气的CO₂含量继续增加，低CO₂和CO转化率均使CH₄选择性降低为31.5%。但由于合成气 $\text{CO}_2/(\text{CO}+\text{CO}_2)$ 比值在0~0.55之间时，原料气中仍含有为数不少的CO存在，因此合成产物仍然分布在较宽的碳数范围内。

高CO转化率使得F-T合成的初级烯烃更易在Co/SiO₂/HZSM-5催化剂上发生二次反应而转化为低碳烃类，故在H₂/CO合成气上，C₂~C₄烃类选择性最高为19.1%。高CH₄选择性，必然降低长链烃的选择性，合成气的 $\text{CO}_2/(\text{CO}+\text{CO}_2)$ 为0.42时，长链C₁₃+烃选择性最低（7.8%），由于本实验中合成气的高氢碳比和高

CO 转化率, 使得合成产物基本无 C₂₀₊以上烃类存在, 且产物中几乎无烯烃存在 (未在图中标注)。而中等链长的汽油类烃合成受到加氢速率和二次反应的影响, 当 CO₂/(CO+CO₂)为 0.2 时, 选择性最高为 52%, 由于分子筛的择形选择功能, 产物中均有异构烃存在。CO₂/(CO+CO₂)为 0.55 时, 异构烃选择性最高 (18.1%)。当合成气 CO₂/(CO+CO₂)为 0.07 时, 与第三章中的合成气具有同样 CO₂/(CO+CO₂)比值, 但由于本实验中 H₂ 含量更高, 且有更高的 CO 转化率, 因此气态烃选择性有所提高, 而汽油类烃的选择性则降低。

5.3.3 生物质合成气中 H₂ 含量对 F-T 合成的影响

由于生物质粗燃气氢碳比较低, 如将其提高到 2.0 以上, 需要加入大量水蒸汽进行气化或进行水煤气变化, 或额外加氢等步骤才能满足上述氢碳比要求。为了进一步考察低氢碳比生物质合成气的合成性能, 在气体 H₂/CO 比值为 2.0 的情况下, 逐渐提高氢气含量, 其对 F-T 合成活性的影响结果见图 5-7。

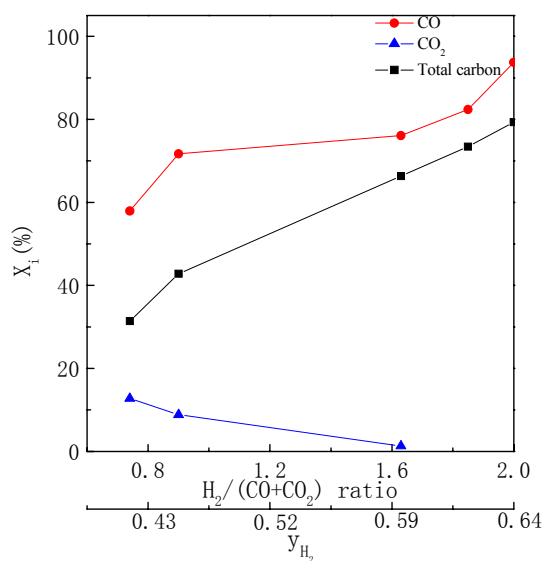


图 5-7 合成气 H₂/(CO+CO₂)比值对转化率的影响

Fig.5- 7 Effect of H₂/(CO+CO₂) ratio in the syngas on conversion

随着合成气氢碳比从 0.74 提高到 2.0, 即 H₂ 含量从 41%升高到 64%, CO 加氢活性提高, CO₂ 转化率降低。当合成气 H₂/(CO+CO₂)比值低于 1.63 (CO₂ 含量>7.0%), CO₂ 是作为 F-T 合成反应物出现, 继续增加 H₂ 含量则 CO₂ 是作为 F-T 合成副产物, 这与通过平衡计算得到的结果不同。在平衡计算中, 考虑了水煤气变换的热力学影响, 在 H₂/(CO+CO₂)=0.74~2.0 的范围内, CO₂ 均为 F-T 合成产物。本实验结果也表明 CO₂ 的转化可能经历了直接加氢转化过程。

当合成气 H₂ 含量不高 (H₂/(CO+CO₂)=0.74) 时, 大量的 CO₂ 不仅占据了催

化剂活性表面，降低了 CO 加氢活性，并且抑制了水煤气反应。但由于 CO₂ 的低加氢活性和高 H_{ads} 吸附数量要求，使得大部分 CO₂ 是作为稀释气体而降低了 CO₂ 转化率（12.7%），低于其平衡转化率（18.5%，H₂/CO₂=0.74，图 5-4），合成气总碳转化率和 CO 转化率分别为 31.4% 和 57.9%。随着合成气中 H₂ 含量增加，总碳转化率总体呈现增加趋势。因此合成气中适量 CO₂（7%）的存在会抑制 CO₂ 生成，提高 CO 利用率。但 CO₂ 含量过高，则会降低合成气总碳转化率。

合成气中 H₂ 含量增加也提高了气态烃类产物的选择性[21]。这是由于在相同氢碳比下，高 H₂ 分压有利于 H_{ads} 吸附密度增加，促使周围吸附的 CO_{ads} 或 CO_{2ads} 加氢生成短链烃类，而不利碳链增长。削弱的-CH₂-聚合能力使得 C₁₃₊产物选择性从 36.3%降低到 9.8%。而 C₅~C₁₂ 汽油类烃的选择性随氢碳比变化不明显，均保持在 45%以上，异构烃的选择性在 10%左右。

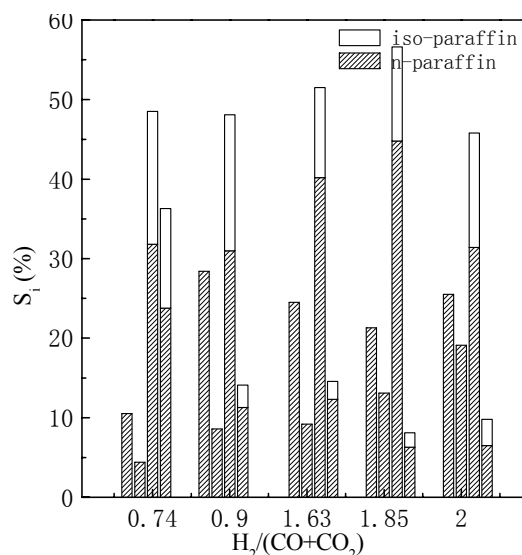


图 5-8 合成气 H₂/(CO+CO₂) 比值对产物选择性的影响
(Left to right: CH₄; C₂~C₄; C₅~C₁₂; C₁₃+)

Fig.5- 8 Effect of H₂/(CO+CO₂) ratio in the syngas on product species distribution

5.3.4 三种生物质合成气对催化剂稳定性的影响

5.3.4.1 三种生物质合成气 F-T 合成比较

对不同气化、重整方式得到 3 种典型生物质合成气进行 F-T 合成，具体操作见前述条件。气体（A）组成：H₂/CO/CO₂/N₂=39.2/33.3/19.3/7.26；气体（B）组成：H₂/CO/CO₂/N₂=45.3/23.2/27.1/3.06；气体（C）组成为：H₂/CO/CO₂/N₂=60.5/29.6/7.5/2.4。三种气体的合成结果见下表。

表 5- 1 三种生物质合成气 F-T 合成结果比较

Table5- 1 F-T synthesis results from three types of biomass syngas

Items	Gas(A)	Gas (B)	Gas (C)
X _{CO} (%)	54.8	71.8	76.1
X _{CO₂} (%)	3.0	8.3	1.32
X _C (%)	35.8	37.6	60.3
C ₂₋₄ =/C ₂₋₄₀	0.06	0.06	0.05
Hydrocarbon distribution (%)	C ₁	10.4	28.42
	C ₂ -C ₄	8.94	8.58
	C ₅ -C ₁₂	53.4	48.1
	C ₁₃ +	27.3	14.1
α (C ₈ -C ₁₈)	0.88	0.84	0.84
C _n H _m yield(g/Nm ³)	102.2	142.6	165.4
STY C ₅ ~C ₁₂ (mg /gcat/h)	100.6	124	155.6
STYiso-C ₅ ~C ₁₂ (mg/gcat/h)	16.8	44	32.4

不同组成生物质合成气上 F-T 合成结果有较大差异,由生物质气化直接得到的合成气(A)中 H₂/CO 比最低为 1.2,且 CO₂ 含量较高,导致气体的 CO 转化率低于 60%。由于低氢碳比和低活性使得碳链增长因子最高,汽油类烃选择性最高,但由于其低总碳转化率影响了合成气总烃收率,汽油类烃时空产率,两者分别为 102.2g/Nm³ 和 100.6mg/g_{cat}/h。经过调变气体组分得到的合成气(B)中 H₂ 含量较高,提高了 CO 转化率,但高 CO₂ 含量和低 CO₂ 转化率使得气体总烃收率及汽油类烃时空产率提高幅度不大,分别为 142.6g/Nm³ 和 124.0mg/g_{cat}/h,其中汽油范围内异构烃产率为 44.0mg/g_{cat}/h。合成气(C)在提高氢碳比的同时,降低了气体中 CO₂ 含量,气体以 CO 加氢为主要反应,因此 CO 转化率最高为 76.1%。气体中 7.5%CO₂ 也抑制了水煤气变化反应,合成气总烃收率和汽油类烃时空产率分别为 165.4g/Nm³ 和 155.6mg/g_{cat}/h。

5. 3. 4. 2 三种生物质合成气对催化剂稳定性的影响

Co/SiO₂/HZSM-5 催化剂上,三种气体的 CO 转化率及 CH₄ 选择性在初始的 15h 内均达到最高值,随着合成时间延长,则均有不同程度的降低。20~40h 内催化剂的性能稳定,因此上述实验结果均取此区间数值。在合成初始阶段,催化剂对气体(B)具有较好 CO 加氢活性。但反应 45h 后,CO 转化率从 72% 降低到 60%,说明该类型合成气上催化剂的稳定性较差。气体(B)的 CH₄ 初始选择性最高,但随着催化剂活性降低也有所减小,反应 90h 后,基本与气体(C)上的相同。反

应90h后，催化剂对气体(C)仍保持较高的CO转化率。为了探讨气体组成对Co/SiO₂/HZSM-5催化剂稳定性的影响，对反应后的催化剂进行了一系列表征。

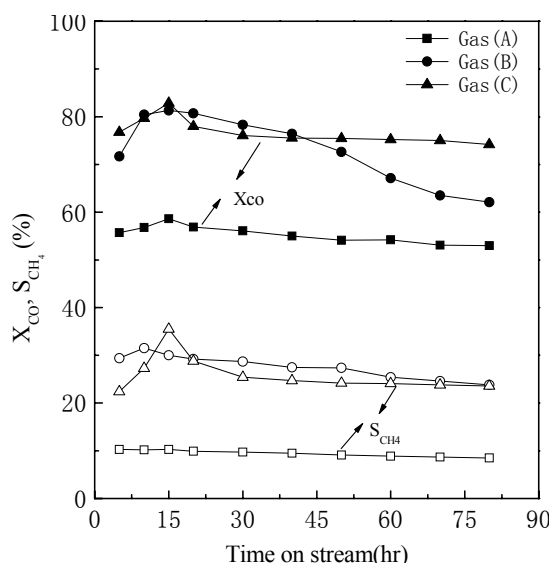


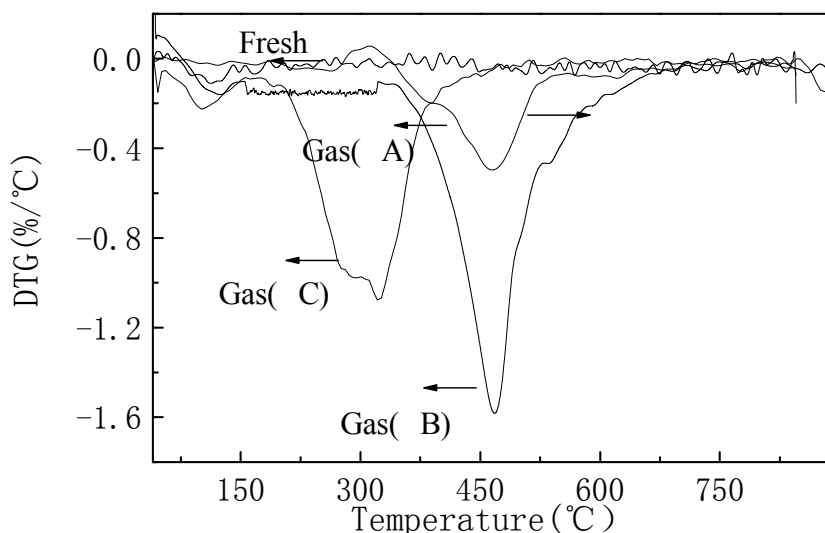
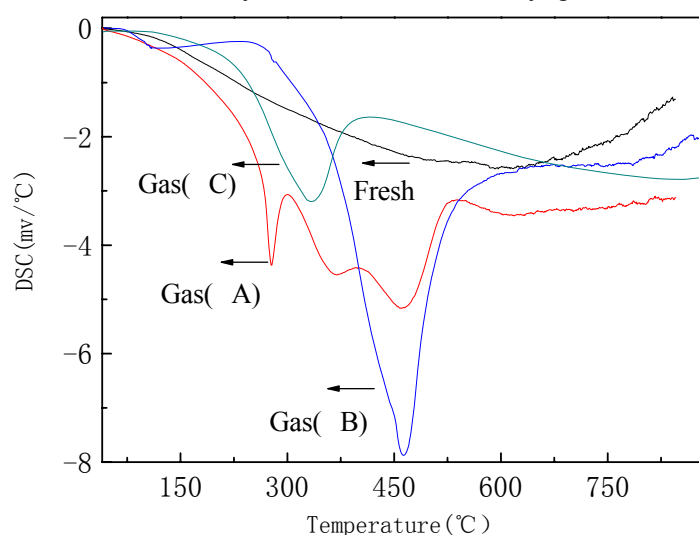
图 5-9 生物质合成气上 Co/SiO₂/HZSM-5 催化剂合成性能随时间的变化

Fig.5- 9 Catalytic stability with time on stream from biomass syngas over Co/SiO₂/HZSM-5 catalyst

5.3.4.3 F-T 反应后的 Co/SiO₂/HZSM-5 催化剂表征

对于新鲜催化剂，除了120℃左右有脱水失重峰外，200℃以上没有失重峰，说明催化剂在氧气气氛中热性质稳定。而对三种生物质合成气进行F-T实验后，催化剂的DTG图在200℃以上均有不同程度的燃烧失重峰。其中200~350℃的为催化剂孔径内长链烃类物质燃烧失重峰，而350℃以上的是重质烃或积碳的燃烧失重峰[22]。

催化剂对合成气（A）和合成气（B）的碳链增长因子较大，重质烃在分子筛上来不及快速裂解转化，更容易在催化剂内以沉积碳的形式存在。因此对合成气（A）和（B）反应后催化剂的最大失重峰在460℃。由于合成气(A)加氢速率较慢，生成的重质烃类含量低，因此其积碳失重程度比合成气（B）的低。Seung 等认为当合成气中CO₂含量较高时，CO₂在金属Co表面解离生成CO和O,导致Co被重新氧化而使CO转化率降低[23]。合成气（B）中CO₂含量高（27.1%）且催化剂失活较快（图5-9），因此认为合成气(B)影响Co基催化剂活性是由于氧化失活，或微孔HZSM-5分子筛为沉积其中的重质烃堵塞，导致催化剂积碳。合成气（C）中CO₂含量低且产物主要是中等长度碳链物质（表5-1），因此反应后催化剂上残留物种主要是长链烃类物质，最大失重峰向低温方向偏移，在310℃左右。

图 5- 10 对生物质合成气 F-T 反应后的 Co/SiO₂/HZSM-5 催化剂 DTG 曲线Fig.5- 10 DTG curves of the used Co/SiO₂/HZSM-5 catalysts
after F-T synthesis from biomass syngas图 5- 11 对生物质合成气 F-T 反应后 Co/SiO₂/HZSM-5 催化剂 DSC 曲线Fig.5- 11 DSC curves of the used Co/SiO₂/HZSM-5 catalysts
after F-T Synthesis from biomass syngas

F-T 反应后催化剂的 DSC 曲线见图 5- 11。新鲜催化剂从 300℃开始的平缓放热峰应归为硅胶中孔结构的塌陷[24]。与图 5- 10 的 DTG 曲线相对应，在失重峰对应的温度有放热峰，三种气体反应后催化剂的放热量大小顺序为：Gas (B) > Gas (A) > Gas (C)。合成气(A)反应后的催化剂从 200℃就开始有持续放热现象，与 DTG 图中从 200℃开始的失重信号对应,说明反应后催化剂上既有碳沉积又有中等链长物种沉积。气体 (C) 主要为中等长度碳链烃类的沉积，在 320℃有小的放热峰。

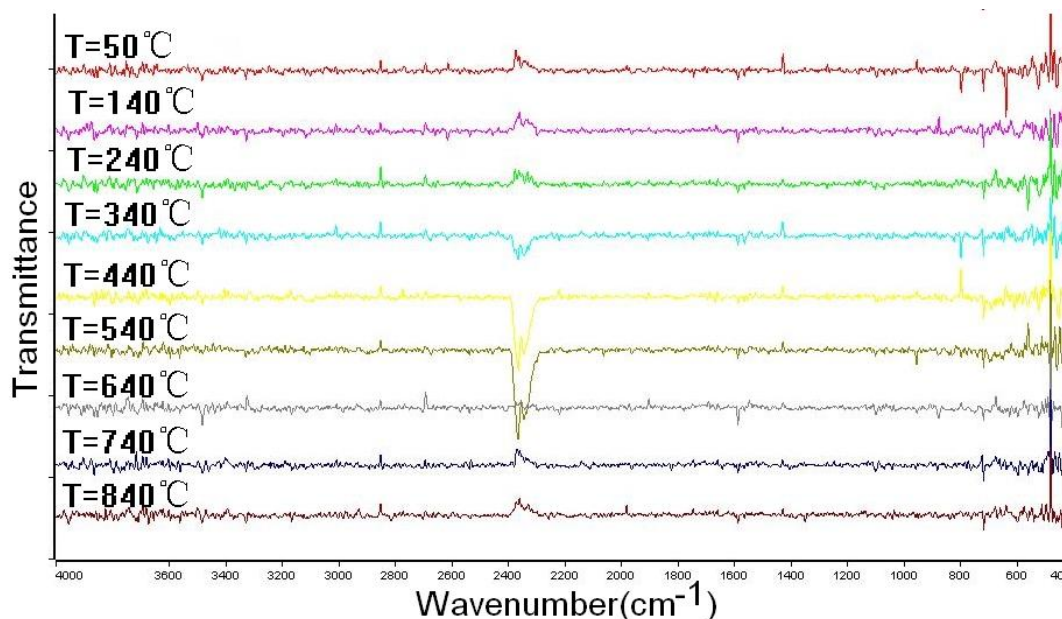

 图 5- 12 合成气（B）反应后 Co/SiO₂/HZSM-5 催化剂的在线热分析尾气 FTIR 谱图

 Fig.5- 12 Online FTIR spectra of the tail gas after thermoanalysis of the used Co/SiO₂/HZSM-5 catalysts from Gas(B)

将热分析测试尾气通入在线FTIR检测器进行分析，合成气（B）反应后催化剂的结果见图5- 12。随着热分析测试温度的升高，催化剂上失重物种在氧气气氛下燃烧的主要产物为CO₂，且和催化剂的失重峰对应温度（440～540℃）范围一致，也比第四章图4.12中Ru-Co/SiO₂/HZSM-5催化剂的失重温度高，这也说明了对气体(B)反应后催化剂的热失重主要是烃类物种或积碳的燃烧放热。

 表 5- 2 对生物质合成气 F-T 反应后 Co/SiO₂/HZSM-5 催化剂的织构性能

 Table5- 2 Textual properties of the used Co/SiO₂/HZSM-5 catalyst after F-T Synthesis from biomass syngas

Co/SiO ₂ HZSM-5	BET (m ² /g)	micropore area (m ² /g)	BJHmesopore volume (cm ³ /g)	HK micropore volume (cm ³ /g)
Fresh	356	76	0.60	0.03
Gas (A)	175	63	0.53	0.062
Gas (B)	78.3	41	0.397	0.041
Gas (C)	182	54	0.51	0.057

反应后 Co/SiO₂/HZSM-5 催化剂的 BET 比表面积，微孔面积，中孔体积均比新鲜催化剂的降低，尤其是对合成气（B）反应后催化剂的 BET 从 356m²/g 降低到 78.3m²/g，微孔比表面积降低为 41m²/g。而微孔体积均稍有增加，可能是催化剂经过高温长时间的反应后，部分中孔结构被破坏导致。也说明了催化剂上重质烃和碳沉积对催化剂的中孔和微孔结构影响均较大。

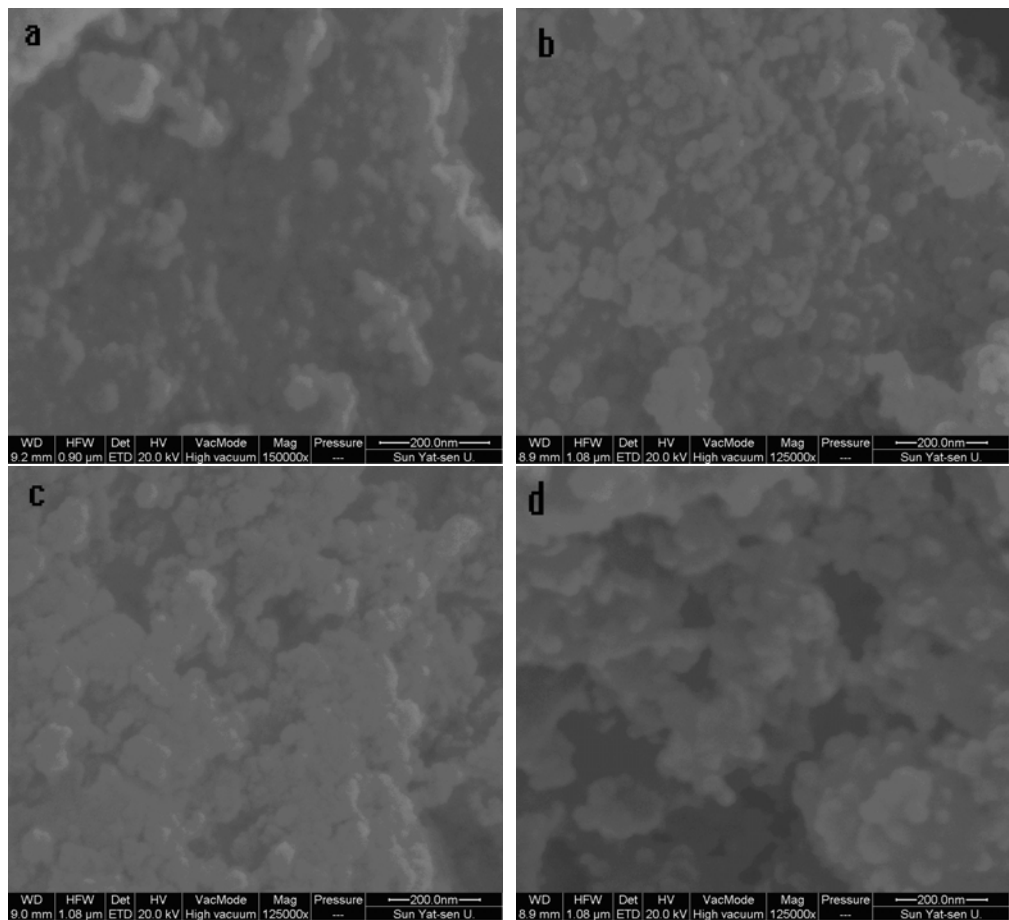


图 5- 13 对生物质合成气 F-T 反应后 Co/SiO₂/HZSM-5 催化剂 SEM 图

(a:Fresh; b:Gas (A) ; c:Gas (B) ; d:Gas (C))

Fig.5- 13 SEM images of the used Co/SiO₂/HZSM-5 catalysts
after F-T synthesis from biomass syngas

高分辨率 SEM 下，三种反应后催化剂颗粒均有团聚现象，在气体(B)和气体 (C)上这种现象更为明显。在图片上还有不规则的无定形物种及丝状物质存在。通过 SEM 连接的 EDS 检测催化剂表面有碳元素存在，这也说明了反应后催化剂上有积碳或烃类存在。

5. 4 F-T 合成条件对 Co/SiO₂/HZSM-5 催化剂 F-T 合成的影响

结合以上合成气组分对 F-T 合成及催化剂稳定性影响的分析，认为气体中含有 7~10%的 CO₂可抑制 CO 通过水煤气变化转化为 CO₂，同时作为稀释组分，抑制过快的 CO 加氢速率，并从反应器中带出部分反应热，防止催化剂烧结，而且不影响 CO 加氢转化和 F-T 合成收率。也可避免过高 CO₂ 含量对催化剂稳定活性的不利影响。在 Co/SiO₂/HZSM-5 催化剂上研究了合成条件对生物质合成气 (C) F-T 合成性能的影响[16]。

5. 4. 1 合成温度的影响

之前 F-T 合成及直链烷、烯烃的裂解多分作两个题目分别进行。Chang 首次提出将 HZSM-5 分子筛催化剂与 F-T 合成催化剂混合, 利用 HZSM-5 独特的孔结构, “一段式”生成高辛烷汽油。但 F-T 合成 Co 基催化剂与分子筛各自的活化处理和最佳反应温度不同, 低温 Co 基催化剂适宜的温度为 220~280℃, 分子筛的活化温度一般在 250℃~350℃, 并且前者通常比分子筛失活快。为使两者的活性达到最佳匹配。实验以 Co/SiO₂/HZSM-5 为催化剂, 在 P=2.0MPa, 质量空速 WHSV=6.27g_{cat}·h/mol 条件下, 考察了不同温度下催化剂的 F-T 合成性能, 结果见下表。

表 5-3 合成温度对气体 (C) 上 Co/SiO₂/HZSM-5 催化剂合成性能的影响

Table5- 3 Effect of reaction temperature on synthesis performance
of Gas (C) over Co/SiO₂/HZSM-5 catalyst

Items	Temperature(℃)			
	230	250	270	290
X _{CO} (%)	12.8	70.2	78.9	84.6
X _{CO2} (%)	-	1.24	1.8	3.47
X _c (%)	10.2	56.2	63.3	68.2
C ₂₋₄ ⁻ /C ₂₋₄ ⁰	0.05	0.04	-	-
C ₁	21.2	29.5	40.8	53.7
C ₂ -C ₄	13.5	11.8	20.6	23.8
C ₅ -C ₁₂	37.3	42.3	31.0	16.0
C ₁₃ ~C ₁₈	24.0	14.2	5.82	5.48
C ₁₈₊	3.94	2.18	1.73	1.05
α (C ₈ -C ₁₈)	0.91	0.86	0.74	0.63
C _n H _m yield(g/Nm ³)	26.4	145.5	157.8	171.4
STY _{C5-C12} (mg/g _{cat} /h)	33.4	137.4	122.7	86.7
STY _{iso-C5-C12} (mg/g _{cat} /h)	9.43	48.1	45.8	42.4

当合成温度从 230℃升高到 290℃, CO 转化率从 12.8%提高到 84.6%, CO₂ 转化率稍有提高。提升反应温度也有利于烷烃生成, C₂₋₄⁻/C₂₋₄⁰ 比值随反应温度升高而下降[25]。CH₄ 选择性则从 21.2%增加到 53.7%, 这与 F-T 合成为放热反应的热力学性质一致。反应温度越高, 加快了-CH₂-加氢速率, 因此降低了-CH₂-单体的聚合程度; 同时也增强了反应中间产物的脱附能力, 限制了碳链增长。并且 CH₄ 生成具有最低△G, 最具有高温热力学合成优势。因此气态烃如 CH₄ 选择性随温度提高增加。降低反应温度, 有利于长链烃生成。但温度太低, 难以引发催化剂表面碳物种的链增长, 也不利于长链烃产物时空收率提高。合成气总烃收率随温度提高而增加, 当合成温度为 230℃时, 收率仅为 26.4g/Nm³, 当温度升

高到 250℃ 以上后, 增幅则不明显。由 CO 转化率和产物选择性共同控制的汽油类烃时空产率随温度提高到 250℃ 时, 达到最大值。当合成温度进一步升高, 由于合成产物向低碳烃方向移动, 汽油类烃产率反而逐渐降低。但汽油范围内异构烃的时空产率降低程度则不明显。这是由于合成温度的提高增强了 HZSM-5 分子筛活性, 更大程度的发挥了其孔道选择作用和酸中心裂解作用。因此 Co/SiO₂/HZSM-5 催化剂适宜的合成温度应为 250~270℃。

5.4.2 合成压力的影响

在质量空速 WHSV=12 g_{cat} · h/mol, T=250℃ 条件下, 合成压力对催化性能的影响见下表。压力升高, CO 转化率和合成气总烃收率增加。当压力在 0.8~2.0MPa 变化时, CH₄ 选择性先降低后升高。这是由于 F-T 合成为体积缩小的反应, 升高压力可以促进长链烃生成和催化活性提高, 但提高的催化活性又使得二次反应加剧, 增加了短链产物的生成。在 P=2.0MPa 时, 合成气具有最高汽油类烃收率, 继续升高合成压力, 合成气总烃收率稍有增加, 但汽油类烃时空产率略有降低。并且过高压力会使 CO 与 Co 生成易挥发的羰基钴, 使催化剂活性组分流失。因此, 适宜的合成压力为 2~2.5MPa。

表 5-4 合成压力对气体 (C) 上 Co/SiO₂/HZSM-5 催化剂合成性能的影响

Table4- 5 Effect of reaction pressure on synthesis performance of Gas (C) over Co/SiO₂/HZSM-5 catalyst

Items	Pressure (MPa)				
	0.8	1.5	2	2.5	
X _{CO} (%)	59.4	73.3	76.1	82.1	
X _{CO2} (%)	-	0.54	1.32	1.27	
X _C (%)	43.9	57.6	60.3	62.8	
C ₂₋₄ ⁼ /C ₂₋₄ ⁰	0.06	0.06	0.05	0.05	
Hydrocarbon distribution(%)	C ₁	26.8	26.4	24.5	29.8
	C ₂ -C ₄	10.0	12.6	9.2	9.24
	C ₅ -C ₁₂	44.2	47.9	51.5	47.1
	C ₁₃ ~C ₁₈	15.1	11.1	14.57	12.2
	C ₁₈ +	3.79	1.98	1.05	1.65
α (C ₈ -C ₁₈)	0.88	0.85	0.84	0.84	
C _n H _m yield (g/Nm ³)	116.4	142.5	165.4	171.6	
STY _{C5-C12} (mg/g _{cat} /h)	87.4	137.2	155.6	153.9	
STY _{iso-C5-C12} (mg/g _{cat} /h)	21.7	26.0	32.4	38.2	

5.4.3 质量空速的影响

在 P=2.0MPa, T=250℃ 下, 合成气质量空速对合成性能的影响见下表。随

气体质量空速降低，缩短了原料气与催化剂床层接触时间，影响合成产物的聚合能力，加速了产物在催化剂表面的脱附速率，提高了气态烃特别是 CH_4 的选择性。因此增加质量空速才有利于中间产物在催化剂表面停留和进一步发生反应。因此 CO 转化率、汽油类烃选择性、汽油类烃时空产率及总烃收率均随原料气质量空速提高而增加。

表 5-5 合成质量空速对气体 (C) 上 $\text{Co}/\text{SiO}_2/\text{HZSM-5}$ 催化剂合成性能的影响

Table5- 4 Effect of reaction WHSV on synthesis performance of Gas (C) over $\text{Co}/\text{S}/\text{iO}_2/\text{HZSM-5}$ catalyst

Items	WHSV(g _{cat} • h/mol)				
	3.2	4.27	6.27	12	
X _{CO} (%)	44.2	61.1	70.2	76.1	
X _{co2} (%)	-	-	1.24	1.32	
X _c (%)	34.7	41.8	56.2	60.3	
C ₂₋₄ /C ₂₋₄ ⁰	-	0.02	0.04	0.05	
Hydrocarbon distribution(%)	C ₁	63.1	50.3	29.5	24.5
	C ₂ -C ₄	17.0	19.4	11.8	9.2
	C ₅ -C ₁₂	15.8	26.0	42.3	51.5
	C ₁₃ ~C ₁₈	3.55	3.48	14.2	14.57
	C ₁₈ +	0.60	0.91	2.18	1.05
A (C ₈ -C ₁₈)	0.64	0.71	0.86	0.84	
C _n H _m yield (g/Nm ³)	82.9	111.0	145.5	165.4	
STY _{C5-C12} (mg/g _{cat} /h)	87.3	97.4	137.4	155.6	
STY iso-C ₅ -C ₁₂ (mg/g _{cat} /h)	29.4	35.8	48.1	32.4	

当合成气质量空速从 $3.2 \text{ g}_{\text{cat}} \cdot \text{h}/\text{mol}$ 提高到 $6.27 \text{ g}_{\text{cat}} \cdot \text{h}/\text{mol}$ 时，合成气总烃收率、汽油类烃时空产率分别由 $82.9 \text{ g}/\text{Nm}^3$ 和 $87.3 \text{ mg}/\text{g}_{\text{cat}}/\text{h}$ 提高到 $145.5 \text{ g}/\text{Nm}^3$ 和 $137.4 \text{ mg}/\text{g}_{\text{cat}}/\text{h}$ 。继续提高合成气质量空速，两者的提高程度不大。当合成气质量空速过低时，F-T 合成会产生 CO_2 副产物。由于 F-T 合成反应为强放热反应，且 Co 基催化剂相对昂贵，为了保持催化剂的寿命和活性，也需要以较大空速将反应热及时带出反应器，因此，在实际合成中，适宜的质量空速为 $6.27 \sim 12 \text{ g}_{\text{cat}} \cdot \text{h}/\text{mol}$ 。

5.5 小结

本章分析了合成气 F-T 合成烃类反应的热力学趋势，并根据各独立反应数及产物种类，设计数学模型，计算体系中 CO 、 CO_2 及合成气总碳平衡转化率，重点考察了温度及合成气的 CO_2 和 H_2 含量对上述平衡的影响。增加合成气的 CO_2 含量会抑制水煤气变化反应，提高 CO_2 平衡转化率。由于 CO_2 加氢比 CO 加氢

消耗更多 H_{ads} ，因此提高合成气 H_2 含量或减少 CO 含量均有利于 CO_2 的平衡转化，但由于 CO_2 加氢比 CO 的 ΔG 大，高 CO_2 含量反而会降低合成气的总碳平衡转化率。

在热力学平衡模型的基础上，研究了生物质合成气中 CO_2 和 H_2 含量对实际 F-T 合成的影响。结果表明，合成转化率及产物分布与通过热力学平衡模型得到的结果有很大差别。一定范围内增加 CO_2 含量，虽然提高了 CO_2 转化率，但由于 CO 和 CO_2 在催化剂表面的竞争吸附加氢，降低了合成气的 CO 转化率及合成气总碳转化率。 CO_2 转化能力的提高则可能是因为 CO_2 在 Co 基催化剂上直接加氢所致。当合成气中 CO_2 含量过高时，更多 CO_2 是作为稀释气体，反而降低了其转化率。由于合成气中共存在的 CO 影响，使得生物质合成气上烃类产物选择性仍呈现典型的 F-T 合成分布。

对三种典型生物质合成气的 F-T 结果比较发现，Co/SiO₂/HZSM-5 催化剂对生物质合成气 (C) ($H_2/CO/CO_2/CH_4/N_2=60.5/29.6/7.5/2.4$, vol%) 的合成活性及稳定性较高。气体中 7.5% 的 CO_2 ，一方面降低了高的 CO 加氢活性带来的 CO_2 选择性，使合成气总碳转化率保持在较高水平，另一方面低 CO_2 加氢活性则避免了催化剂的氧化失活。反应后催化剂中碳物种主要为烃类组分或积碳。初始活性高的合成气 (B) ($H_2/CO/CO_2/N_2=45.3/23.2/27.1/3.06$ %, vol%) 中高含量的 CO_2 对催化剂有氧化作用且积碳严重。

合成条件对生物质合成气(C) F-T 合成影响的实验表明，Co/SiO₂/HZSM-5 催化剂在 $T=250^\circ C$ ， $P=2.0\sim 2.5 MPa$ ， $WHSV=6.27\sim 12 mg/g_{cat}/h$ 范围内，合成气总烃收率及汽油类烃时空产率较高。

参考文献

- [1] 袁振宏, 吴创之, 马隆龙. 生物质能利用原理与技术. 北京, 化学工业出版社, 2005.
- [2] H. Ando, Q. Xu, M. Fujiwara, et al. Hydrocarbon synthesis from CO_2 over Fe-Cu catalysts. Catal. Today, 1998, 45(1-4), 229-234
- [3] A. V. Abramova, A. A. Panin, G. A. Kliger, et al. Production of synthetic fuels from alternative petroleum raw material by method of Fischer-Tropsch on zeolite catalysts. Studies in Surface Science and Catalysis, pp. 1709-1716 Elsevier, 2005.
- [4] T. Wang, J. Chang, X. Cui, et al. Reforming of raw fuel gas from biomass gasification to syngas over highly stable nickel-magnesium solid solution catalysts. Fuel Process. Technol., 2006, 87(5), 421-428

- [5] Z.-X. Ren, J. Wang, L.-J. Jia, et al. Effect of carbon dioxide on methanol synthesis over different catalysts. *Appl. Catal.*, 1989, 49(1), 83-90
- [6] 陈长林. CO₂ 选择性氧化甲烷制 C₂ 烃催化剂 La₂O₃ / ZnO 的氧化还原和 CO₂ 吸附性能. *催化学报*, 1998, 19(3), 219-223
- [7] 张一平, 费金华, 等. 二氧化碳催化加氢研究进展. *化学世界*, 2002, 43(4), 214-216,
- [8] S.-C. Lee, J.-H. Jang, B.-Y. Lee, et al. Promotion of hydrocarbon selectivity in CO₂ hydrogenation by Ru component. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2004, 210(1-2), 131-141
- [9] 夏勇德, 赵维君. 二氧化碳催化加氢研究进展. *石油化工*, 1996, 25(7), 513-522
- [10] H. J. Freund, M. W. Roberts. Surface chemistry of carbon dioxide. *Surface Science Reports*, 1996, 25(8), 225-273
- [11] 应卫勇, 曹发海, 房鼎业. 碳一化工主要产品生产技术. 北京, 化学工业出版社, 2004.
- [12] 万华, 王黎, 张占涛等. CO₂ 加氢合成 C₁-C₅ 醇反应体系热力学分析. *石油化工*, 2005, 34(7), 637-642
- [13] 王延吉, 张继炎. 高压复杂物系化学平衡计算: 由合成气制低碳醇的热力学分析. *高校化学工程学报*, 1991, 5(4), 347-352
- [14] 王延吉, 张建国. 计算复杂物系化学平衡的新方法. *石油化工*, 1989, 18(11), 746-750
- [15] C. N. Hamelinck, A. P. C. Faaij. Future prospects for production of methanol and hydrogen from biomass. *J. Power Sources*, 2002, 111(1), 1-22
- [16] 周玮, 陈建刚, 孙予罕. 费托合成中 Co / ZrO₂ / SiO₂ 催化剂的失活行为. *催化学报*, 2004, 25(6), 467-470
- [17] 黄仲涛等译. C₁ 化学中的催化. 北京, 化学工业出版社, 1989.
- [18] Y. Zhang, G. Jacobs, D. E. Sparks, et al. CO and CO₂ hydrogenation study on supported cobalt Fischer-Tropsch synthesis catalysts. *Catal. Today*, 2002, 71(3-4), 411-418
- [19] Z. X. Wang, T. Dong, L. X. Yuan, et al. Characteristics of Bio-Oil-Syngas and Its Utilization in Fischer-Tropsch Synthesis. *Energy Fuels*, 2007, 21(4), 2421-2432
- [20] M. Rohde, D. Unruh, P. Pias, et al. Fischer-Tropsch synthesis with CO₂-containing syngas from biomass - kinetic analysis of fixed bed reactor model experiments. *Studies in Surface Science and Catalysis*, pp. 97-102 Elsevier, 2004.
- [21] J. Panpranot, J. G. Goodwin, A. Sayari. Effect of H₂ partial pressure on surface reaction parameters during CO hydrogenation on Ru-promoted silica-supported Co catalysts. *J. Catal.*, 2003, 213(1), 78-85
- [22] J. J. He, Z. L. Liu, Y. Yoneyama, et al. Multiple-functional capsule catalysts: A tailor-made confined reaction environment for the direct synthesis of middle isoparaffins from syngas. *Chem. Eur. J.*, 2006, 12(32), 8296-8304
- [23] S.-M. Kim, J. W. Bae, Y.-J. Lee, et al. Effect of CO₂ in the feed stream on the deactivation of Co/[gamma]-Al₂O₃ Fischer-Tropsch catalyst. *Catal. Commun.*, 2008, 9(13), 2269-2273
- [24] A. Y. Khodakov, A. Griboval-Constant, R. Bechara, et al. Pore Size Effects in Fischer Tropsch Synthesis over Cobalt-Supported Mesoporous Silicas. *J. Catal.*, 2002, 206(2), 230-241
- [25] 李强, 沈师孔. Co-CeO₂SiO₂ 催化剂上的费-托反应性能. *催化学报*, 2002, 23(6), 513-516

第六章 生物质合成汽油类烃的技术经济可行性分析

6.1 前言

能源是现代社会赖以生存和发展的基础,清洁能源的稳定供应是国家能源战略安全保障的基础之一。由于国际一次能源供应形势严峻,液态燃料-石油的可持续供应和价格波动成为威胁国民经济可持续发展的重要影响因素。由合成气经 F-T 合成技术合成液体燃料,将是调节和缓解这一问题的有效技术。

以煤或天然气为原料制备液体汽/柴油燃料,早在 1923 年就已经开始研究。目前技术比较成熟。南非利用本国丰富的煤炭资源,开发了目前世界上最大的煤化工—汽油生产工艺,年耗煤近 5000 万吨,生产成品油近 500 万吨[1]。由于合成气制备成本,占液体燃料生产总成本的 60%以上,如能利用价格低廉、原料广泛的生物质能源得到合成气,同时开发新型的 F-T 合成催化剂,“一段式”得到液体油品类,将大幅降低合成燃料的生产成本,促进该技术推广应用[2]。

生物质气化成液态烃类燃料主要包括生物质气化制备合成气、采用 Co 基或 Fe 基催化剂合成油、裂解精炼油品等过程。这与煤炭联产(IGCC)相似,亦称为 BIGCC(Biomass Integrated Gasification Combined Cycle)[3]。荷兰预测到 2020 年,其液体燃料的 10%将被生物质燃料替代,其中 55%的为 F-T 合成的高级生物燃料油[4]。Choren 和 Chemrec 各自开发了生物质气化成燃料的工艺,并建立了示范工厂。其中 Choren 在弗莱贝格(Freiberg)建立了 1MWth 的生物质气化工厂(采用 Carbo-V 工艺),2003 年,与甲醇合成系统衔接成功,随后又被改造成 F-T 合成系统,其生产的柴油被称为“阳光柴油”。Choren 在该地区的另一套 45MWth 的阳光柴油生产工厂已经投产运行,柴油产量为 15 万吨/年,10 吨生物质约能得到柴油 2~3 吨,生产成本为 350 欧元/吨柴油。具有相当的市场竞争力。

由于生物质经气化所得粗燃气富含 CO_2 ,且氢碳比较低。并且采用不同气化介质和组分调变方式得到的生成物合成气组成有明显差异,而 F-T 合成过程对气体组分和洁净度有一定的要求。因此以生物质为原料制备合成气,进而合成液态烃也有多种工艺路线。采用何种工艺,受到包括生产规模、投资规模、现有资源和能源供给形式等制约,需要综合分析[5]。

中科院广州能源研究所生物质能中心拥有成熟的生物质气化发电技术,完善的生物质气化及组分调变技术,并广泛开展了实验室规模生物质合成醇醚燃料的研究。2006 年开车试运行的 100t/a 规模生物质二甲醚合成技术,也取得了满意的成果。本章以生物质气化、重整后得到的合成气为原料,对“一段式”F-T 合成汽油类烃的工艺进行初步设计,对比分析不同生物质粗燃气组分调变方式及合成气组成对 F-T 合成汽油类烃的技术经济性影响,并对生物质制备液态燃料工艺流程进行了比较和展望[6]。

6.2 影响生物质合成气制备成本的关键过程

6.2.1 固体生物质气化

生物质气化技术有多种形式,从生产强度、运行成本、设备复杂程度和气化效率等方面对比评价,循环流化床气化炉适合于大规模生产合成气。在流化床气化工工艺中,气化介质(空气、氧气或水蒸汽)是影响粗燃气组成最重要的因素。空气气化是所有气化过程中最容易实现的形式,应用较为普遍,但由于 N_2 的稀释,粗燃气热值过低(约 $5MJ/mol$),燃气中有效组分(H_2+CO)过低,不适合于液体燃料合成。水蒸汽气化工工艺可获得富 H_2 气体,但需要大量高温水蒸汽,能耗较高。采用富氧空气-水蒸汽为气化介质,可利用部分生物质的燃烧放热,为气化过程提供热量,降低过程能耗[7]。气化粗燃气的氢碳比可以通过控制水蒸汽的加入量,在 1.0~3.0 之间灵活调节。

6.2.2 氧气的制备

氧气的制备成本,直接影响合成气的制备成本。氧气的制备工艺包括四类:变压吸附制氧(VPSA)、深冷空分制氧、电解水制氧和透氧膜制氧。电解水制氧工艺成本高,但设备简单,一般在实验室研究中采用;透氧膜制氧工艺目前还未成熟;因此在工业上主要采用前两种技术。深冷空分制氧工艺一般当制氧量在 $1000m^3/h$ 以上才有较好的经济性[8]。生物质由于能量密度低、分布分散,原料收集成本制约了气化过程的大型化。且生物质气化过程,一般要求氧气浓度达到 90%即可,也不需要副产高纯氮气,因此生物质气化工工艺的制氧技术适宜采用 VPSA,其能耗小于 $0.5KWh/Nm^3O_2$ 。

6.2.3 脱碳工艺

生物质粗燃气的氢碳比较低, CO_2 含量较高,如通过水煤气变换单元提高

H₂ 含量，势必导致合成气更高的 CO₂ 含量。为获得适合氢碳比的合成气，一般需要进行脱碳处理。脱碳处理的方法，主要分为化学吸收法和物理吸收法两类。前者常用的方法有氨水法、热钾碱法等，都需要大量水供应。物理吸收法常用的方法有水洗法、低温甲醇洗法、碳酸丙烯酯法（Carbon-C）、二乙醇胺法（MDEA）和聚乙二醇二甲醚（NHD）法[9]。其一般过程为 CO₂ 在高压下被吸收，富 CO₂ 的吸收液经减压释放 CO₂ 后，再增压重复使用，因此脱碳过程需要消耗一定能量。在合成氨工艺中，每 1000Nm³ 合成气的脱碳工艺能耗比较如下表。

表 6- 1 脱碳工艺能耗比较

Table6- 1 Comparison of power exhaustion of CO₂ removal technologies

Projects	Carbon-C	MDEA	NHD
Pressure(MPa)	2.5	2.5	2.7
Steam(ton)	-	0.22	-
Power(KWh)	36.3	17.3	21.2
Cooling water(ton)	14.4	12.8	0.11
CO ₂ content (%)	<1.5	<0.3	<5
Solvent consumption amount(Kg)	0.47	0.023	0.054

对于 F-T 合成或甲醇、二甲醚合成，保持合成气中 CO₂ 含量为 5% 左右，既可以提高合成气碳利用率，同时也可作为惰性气体带走反应热量，保持催化剂无“热点”。因此生物质合成气不需要深度脱碳，因此可适当降低对脱碳单元的要求。NHD 法工艺流程简单，吸收溶剂的化学及热稳定性好，溶剂循环损耗及能耗低，比较适合在此领域的应用。

6. 2. 4 生物质粗燃气组分调节工艺

生物质粗燃气一般氢碳比较低，为了提高氢气含量，可采用电解水加氢等方法，但成本相当高。由于生物质采用水蒸汽或富氧空气-水蒸汽气化时，燃气中 H₂ 含量可高达 30% 以上，与天然气一段转化气类似。因此也可以采用同天然气两段转化法类似的工艺将粗燃气中的 CH₄（4.4~12%）等低碳烃类降低到较低水平[10]。但由于气体组成和具体调变工艺参数的差异，需要对重整反应器和工艺过程进行深入探索。

6. 3 生物质合成气 F-T 合成系统计算分析

固体生物质气化、F-T 合成汽油类烃的过程，包括了原料预处理（干燥、破碎）、气化炉气化、燃气净化、粗燃气重整、脱碳和合成气增压、催化合成等环节，具体工艺的采用根据合成目标的不同而存在较大差异[6]。采用空气气化方

式得到合成气单程转化率较低，如采用循环尾气方法提高合成效率则气体中 N_2 有累计效应，因此固定床 F-T 合成比较适合以富氧空气-水蒸汽气化方式得到生物质合成气为原料，合成气制备过程示意图见图 6-1，图中 A、B、C、D、E 分别代表加入各单元过程的物料。

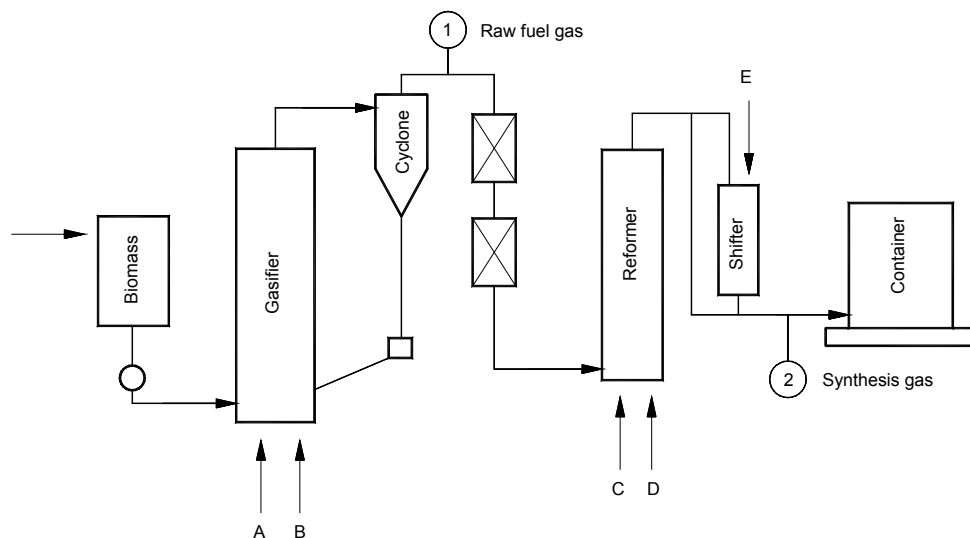


图 6-1 生物质合成气制备过程示意图

Fig.6- 1 Scheme of biomass synthesis gas production

6.3.1 生物质富氧-水蒸汽气化合成气的完全 F-T 转化计算

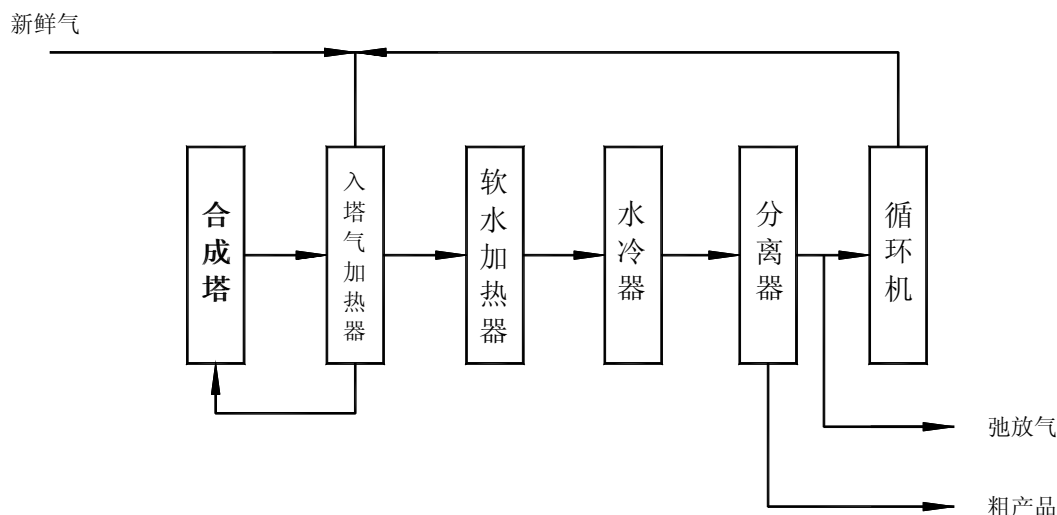


图 6-2 合成气完全合成烃类产物的工艺流程框图

Fig.6- 2 Scheme of complete DME production from synthesis gas

为使合成气完全转化为烃类物质，排出合成塔的未转化合成气需要循环利用（图 6-2），因此需要增设循环压缩机。由于合成气中惰性组分的累积效应，同时需要将富集了惰性气体组分的尾气排放，称为弛放气。同时，尾气中的 CO_2 需要经脱碳工序脱除[11]。下面以典型生物质富氧-水蒸汽气化得到的合成气（第

五章中合成气(A)) 为例, 对 F-T 合成完全转化为烃类的过程进行计算。

合成气流量: $1860\text{Nm}^3/\text{h}$

合成气体积组成: $\text{H}_2/\text{CO}/\text{CO}_2/\text{N}_2/\text{CH}_4 = 39.2/33.3/19.3/7.26/0.97$, vol%

若单程转化时, CO 单程转化率以 54.8% 计, 则尾气流量: $1097\text{Nm}^3/\text{h}$

尾气组成: $\text{H}_2/\text{CO}/\text{CO}_2/\text{N}_2/\text{C}_{1-4} = 31.2/25.6/27.5/12.3/3.31$, vol%

尾气低位热值为: $8.55\text{MJ}/\text{Nm}^3 \times 1097\text{Nm}^3/\text{h} = 9379.3\text{MJ}/\text{h}$ 。

发电效率以 28% 计, 则可利用能量为: $9379.3\text{MJ}/\text{h} \times 0.28 = 2626.2\text{MJ}/\text{h}$

汽油类烃产率: $100.6\text{kg}/\text{h}$

汽油烃低位热值: $100.6\text{kg}/\text{h} \times 43.05\text{MJ}/\text{kg} = 4330\text{MJ}/\text{h}$

重质烃产率: $50.9\text{kg}/\text{h}$

重质烃低位热值: $50.9\text{kg}/\text{h} \times 42.64\text{MJ}/\text{kg} = 2170.2\text{MJ}/\text{h}$

合计: $4330\text{MJ}/\text{h} + 2170.2\text{MJ}/\text{h} + 2626.2\text{MJ}/\text{h} = 9126.4\text{MJ}/\text{h}$

若 100% 转化时, 尾气需循环进入反应器, 驰放气以 10% 计, 则

汽油类烃产率: $141.4\text{kg}/\text{h}$

汽油烃低位热值: $141.1\text{kg}/\text{h} \times 43.05\text{MJ}/\text{kg} = 6087.3\text{MJ}/\text{h}$

重质烃产率: $73.2\text{kg}/\text{h}$

重质烃低位热值: $73.2\text{kg}/\text{h} \times 42.64\text{MJ}/\text{kg} = 3121.2\text{MJ}/\text{h}$

但需要增加循环压缩机和循环脱气成本:

循环压缩机功耗: $665.9\text{MJ}/\text{h}$

脱碳功耗: $76.3\text{KJ}/\text{Nm}^3 \times 1097\text{Nm}^3/\text{h} \times 90\% = 75.3\text{MJ}/\text{h}$ (NHD 法)

合计: $6087.3\text{MJ}/\text{h} + 3121.2\text{MJ}/\text{h} - 665.9\text{MJ}/\text{h} - 75.3\text{MJ}/\text{h} = 8467.3\text{MJ}/\text{h}$

由以上计算分析可知, 在合成气 CO 单程转化率达到 54.8%, F-T 完全转化为烃的工艺路线在系统效率上低于单程转化-联产电力工艺。目前固定床 F-T 合成的 CO 单程转化率可达 80% 以上, 因此未转化合成气的循环利用意义不大。且完全合成的工艺路线增加了脱碳工序和循环压缩系统, 不仅工艺流程复杂, 而且设备投资和维护费用也有所增加。

6.3.2 生物质富氧-水蒸汽汽化合成气的单程转化-联产电力工艺路线优化

6.3.2.1 生物质合成气制备过程计算

合成气单程转化液体燃料-联产电力工艺路线的优化, 关键在于合成气制备

过程和 F-T 合成过程的优化。根据文献报道的生物质气化中试实验结果，以 1 吨/h 的生物质处理量为计算基础，富氧-水蒸汽为气化介质，进行工艺路线评价 [12]。两种典型的生物质粗燃气组成列于表 6-2 中。

表 6-2 典型生物质富氧-水蒸汽气化条件与结果

Table6- 2 Typical O₂-steam gasification conditions of biomass and gas composition

	O ₂ -steam (I)	O ₂ -steam (II)
Biomass feed rate(ton/h)	1	1
Steam feed rate(ton/h)	0.42	0.87
Oxygen feed rate(m ³ /h)	268	296
Gasification temperature(°C)	810	830
Composition of the raw fuel gas(vol.%,dry basis)		
H ₂	21.2	39.1
CO	45.0	17.0
CO ₂	20.8	37.1
CH ₄	7.2	5.3
C ₂ H ₄	3.3	5.3
N ₂	2.5	1.6
Steam content(vol.%, wet basis)	37	50
H ₂ /CO ratio	0.47	2.3
LHV(MJ/m ³)	12.73	11
Gas yield(Nm ³ /Kg biomass)	1.14	1.34
Gas flow rate(Nm ³ /h)	1050	1540
Power Input(KW)	134	148

由表可知，生物质富氧-水蒸汽气化条件不同，得到的粗燃气成分有很大区别，方法（I）得到的气体中 H₂ 含量过低，方法（II）得到的气体中 CO₂ 含量过高，都不适合直接作为 F-T 合成原料气。对两种粗燃气分别进行水煤气变换、重整或脱碳等处理过程的典型计算结果如下。

表 6-3 生物质粗燃气制备合成气过程的计算结果

Table6- 3 The calculated results of producing syngas from O₂-steam gasification of biomass

O ₂ -steam (I) ↓ GAS(A)	水煤气变换单元：分流 36% 的气体进行水煤气变换后，再将两股气流混合
	混合气流量：1200Nm ³ /h
	混合气组成：H ₂ /CO/CO ₂ /N ₂ =31.5/26.6/31/4.25
	水煤气变换过程需要蒸汽量：0.124ton/h（以 400℃、90%CO 转化率计）
	水煤气变换过程需要热量：2004MJ/h
	脱碳单元：
	部分脱碳后气体流量：965Nm ³ /h
	部分脱碳后气体组成：H ₂ /CO/CO ₂ /N ₂ =39.2/33.3/19.3/7.26
	脱碳过程电耗：25.4KWh（以 NHD 法计）

O₂-steam 重整单元:

(II) 重整单元需要热量: 2211MJ/h

↓ 重整后气体组成: H₂/CO/CO₂/N₂ =45.3/23.2/27.1/3.06

GAS(B) 重整后气体流量: 1396Nm³/h

O₂-steam 脱碳单元:

(II) 脱碳后气体流量: 995.7Nm³/h

↓ 部分脱碳后气体组成: H₂/CO/CO₂/N₂ =60.5/29.6/7.5/2.4

GAS(C) 脱碳过程电耗: 32.6KWh (以 NHD 法计)

6.3.2.2 合成气 F-T 合成过程计算

设计合成气 F-T 合成部分的流程分为三个部分: (1)合成气“一段式”F-T 合成单元; (2) 合成油精馏、分离单元。(3) 尾气发电部分, 见表 6- 3。合成气通过压缩机 C101 将压力提升至 2.0MPa, 然后经过反应尾气预热后进入反应器, 反应中大量的热量用于产生中压蒸汽。冷却水先给尾气 (E103) 降温后, 再进入反应器换热。反应后组分经冷凝塔(E104)分离尾气和液态组分, 尾气中主要含有 H₂、CO、CO₂、N₂、C₁~C₄ 等轻质组分, 通入燃气发电机组的燃烧室, 根据热值估算发电机功率。液态物质分离水相后, 送入精馏塔中分离汽油类烃 (C₅~C₁₂) 和长链及重质烃 (C₁₃₊), 精馏后油品存入储罐 TK101 中[13]。

进行整个流程的物料和能量衡算, 计算整个过程的原材料消耗量、耗电量、冷却水量, 并对关键设备 (压缩机、反应器、冷凝器以及燃气轮机) 进行初步的设计计算, 然后对流程图的主要设备和能耗进行汇总, 为下一步经济性分析作前期工作[14]。

以气体 (A) 为例, 进行计算, 总物料衡算表 6- 4 列出了流程中物流结果, 特别注意的是 F-T 合成反应器和精馏塔中的物料组成有较大变化。整个流程中能量衡算主要是流程中冷却水带走热量、中压蒸汽带走热量、压缩机能耗、精馏塔 de 再沸器所需热量。冷却水包括了冷却压缩机、冷凝塔和精馏塔冷凝器三部分。

1. 压缩机耗电: $W_1=162.8\text{kW}=586.1\text{MJ/h}$

冷却负荷: $Q_1=W_1-(h_2-h_1)=556.9\text{MJ/h}$

2. 中压蒸汽所带走热量: $Q_{m1}=Q_1+Q_2=h_3-h_4+h_5-h_6=1513.2\text{MJ/h}$

3. 冷却塔负荷: $Q_2=h_6-h_{11}-h_{10}=20.9\text{MJ/h}$

4. 精馏塔: 冷凝器负荷: $Q_3=105.4\text{MJ/h}$

再沸器负荷: $Q_B=151.4\text{MJ/h}$

5. 燃气轮机: $W=LVH\times 0.28=4868.2\times 0.28=1363.1\text{MJ/h}=378.7\text{Kw}$

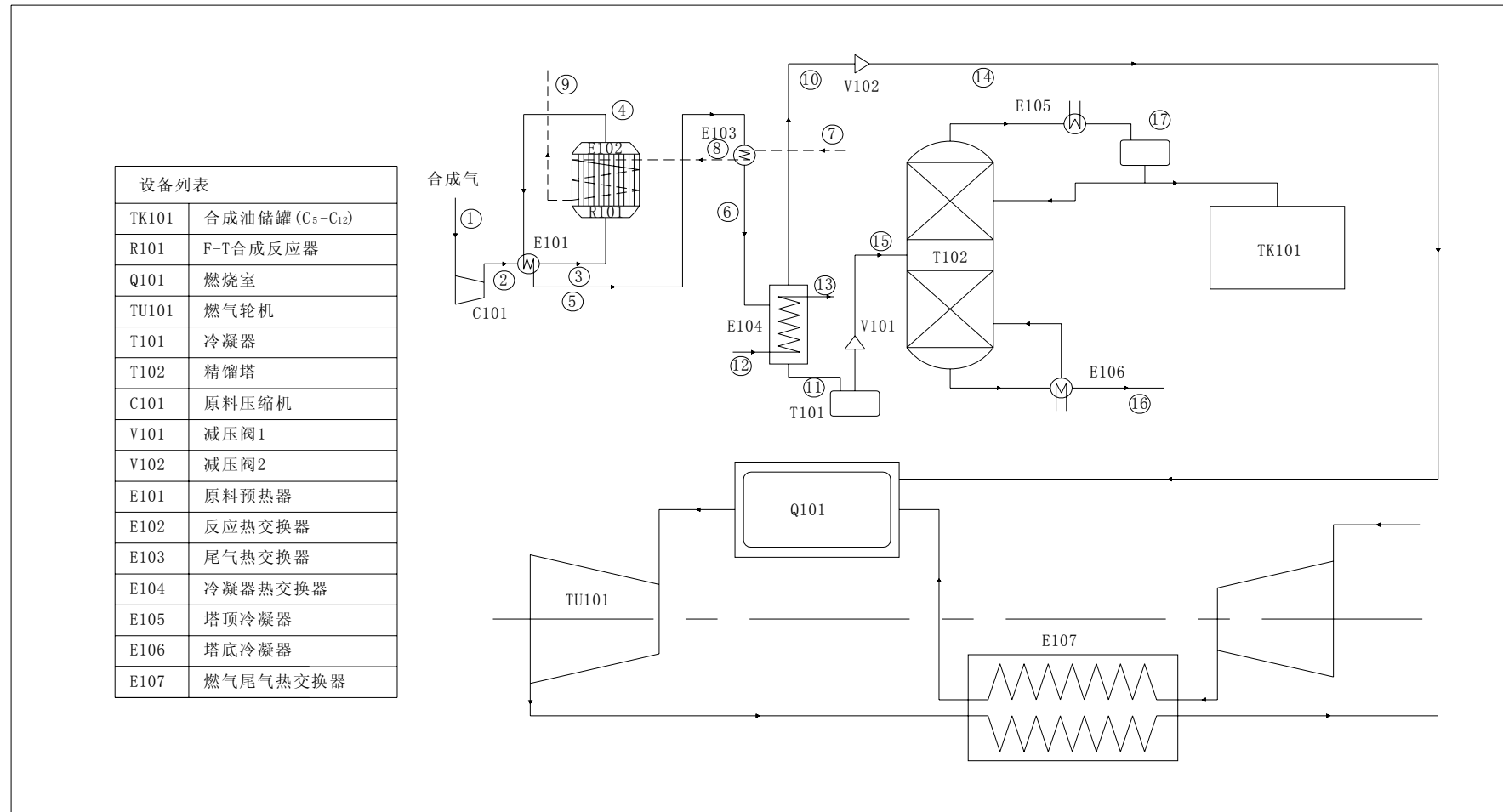


图 6-3 “一段式” F-T 合成汽油类烃的工艺流程图
Fig.6- 3 Scheme of gasoline-range hydrocarbons synthesis by one-step F-T technology

表 6- 4 流程中各参数点
Table6- 4 Comparison of product composition under typical synthesis condition

Points	Mass Flow (kg/h)	T (°C)	P (MPa)	Enthalpy (MJ/h)	Component mass flow(kg/h)							
					H ₂	CO	CO ₂	N ₂	Water	C ₁ ~C ₄	C ₅ ~C ₁₂	C ₁₃ +
1	896	25	2	-4878.1	34.0	402.4	365.2	87.6		6.7	0.0	0.0
2	896	50	2	-4848.8	34.0	402.4	365.2	87.6		6.7	0.0	0.0
3	896	200	2	-4639.8	34.0	402.4	365.2	87.6		6.7	0.0	0.0
4	896	250	2	-5789.3	17.2	181.8	354.1	94.6	149.6	17.3	52.2	26.4
5	896	112.4	2	-5998.3	17.2	181.8	354.1	94.6	149.6	17.3	52.2	26.4
6	896	69.9	2	-6362.0	17.2	181.8	354.1	94.6	149.6	17.3	52.2	26.4
10	668	69.9	2	-3912.5	17.2	181.8	354.1	94.6		17.3	0.0	0.0
11	228	69.9	2	-2470.4					149.6	0.0	52.2	26.4
14	668	67.8	1	-3912.5	17.2	181.8	354.1	94.6		17.3	0.0	0.0
15	79	70.5	0.9	-154.7						0.0	52.2	26.4
16	27	396.6	0.9	-20.9						0.0	0.6	26.4
17	52	212.4	0.9	-83.6						0.0	51.5	0.0

对第五章中三种典型生物质合成气的 F-T 合成过程能量衡算结果汇总于表 6- 5。合成气 (A) 由于转化效率低, 降低了液体燃料的产率。合成气 (C) 虽然 F-T 合成活性最高, 但较低的气体流量降低了产物产率。由于合成气 (B) 的流量最大且 F-T 合成活性高, 因此汽油类烃及长链烃的时空产率均最高。

表 6- 5 三种生物质合成气的 F-T 合成衡算
Table6- 5 The calculated results of F-T synthesis from biomass syngas

Items		Gas (A)	Gas (B)	Gas (C)
Gas composition:		39.2/33.3	45.3/23.2	60.5/29.6
	H ₂ /CO/CO ₂ /N ₂	/19.3/7.26	/27.1/3.06	/7.5/2.4
	Gas flow (Nm ³ /h)	965	1396	995.7
	X _{CO} (%)	54.8	71.8	76.1
Compressor (C101)	Work (KW)	162.81	234.3	169.7
	Cooling duty(MJ/h)	556.9	801.7	581.5
	Released heat (MJ/h)	1513.2	1989.7	1885.2
	Condenser (T101)duty(MJ/h)	20.9	37.6	33.4
Rectifier (T102)	Reboiler heating duty(MJ/h)	151.4	249.8	224.7
	Condenser cooling duty(MJ/h)	105.4	187.0	178.5.
	Turbine power(Kw)	378.7	492.2	427.3
	C ₅ ~C ₁₂ (kg/h)	52.17	93.	80.9
	C ₁₂ +(kg/h)	26.41	27	22.7
	Catalyst(ton)	0.52	0.75	0.53

6. 3. 2. 3 生物质 F-T 合成过程计算

根据以上结果, 将三种不同工艺路线每转化 1 吨生物质的投入与产出结果汇总于表 6- 6 中。通过水煤气变换调变粗燃气的工艺路线(A)比较简单, 需要投入的水蒸汽量、热量及电力都是最少的。但由于合成气中氢气含量低, 因此 F-T 合成产率较低, 且尾气发电量也最少。在工艺路线 (B) 中, 气化过程加入大量水蒸汽, 通过重整工艺, 将粗燃气中少量甲烷通过干湿重整反应, 生产合成气, 提高了氢气含量。虽然 CO₂ 含量较高, 但由于所得合成气流量最大, 因此合成汽油类烃及长链烃的产率都最高, 但催化剂用量、热量及电力消耗均最高。这个流程所需冷却水量也最高。在工艺路线 (C) 中, 加入脱碳单元, 降低了合成气中 CO₂ 含量, 同时也降低了合成气产率。因此 F-T 合成汽油或长链烃的时空产率比路线 (B) 的有所降低, 但由于粗燃气组分调变过程的热量需求量比路线 (B) 的降低, 从这个方面来计算, 仍然是较好的生物质转化为液体燃料途径。

表 6- 6 不同生物质合成烃类燃料工艺路线的投入与产出
Table6- 6 Comparison of input and output of different routes of biomass to hydrocarbon fuels

		Route (A)	Route (B)	Route (C)
Gasification	Steam(ton/h)	0.42	0.87	0.87
	Power(KW)	134	148	148
Reforming& Shifting	Steam(ton)	0.124	-	-
	Heat(MJ/h)	2004	2211	-
CO ₂ removal	Power(KW)	25.4	-	32.6
	Steam(ton)	0.52	0.69	0.65
F-T synthesis	Heat(MJ/h)	151.4	249.8	224.7
	Power(KW)	162.8	234.3	169.7
Input	Cooling water(ton/h)	9.15	12.74	9.97
	Steam(ton)	1.06	1.56	1.52
	Heat(MJ/h)	2155.4	2460.8	224.7
	Power(KW)	322.2	382.3	350.3
	Cooling water(ton/h)	9.15	12.74	9.97
	Catalyst(ton)	0.52	0.75	0.53
	C ₅ ~C ₁₂ (kg/h)	52.2	93.0	80.9
	C ₁₂ +(kg/h)	26.4	27.0	22.7
	Power(KW)	378.7	492.2	427.3
	Steam(ton/h)	0.52	0.69	0.65

6. 4 小结

生物质合成气 F-T 合成液态烃类过程采用单程转化, 结合尾气发电工艺较完全转化工艺具有较高的系统效率, 且节省了尾气循环部分的设备投入和运行维护, 是比较合理的整体式生物质合成-发电联合系统典范。

生物质富氧-水蒸汽汽化工艺通过调节水蒸汽量, 获得氢碳比不同的粗燃气。根据粗燃气的组成, 设计不同的重整或水煤气变换或脱碳工序, 均可满足 F-T 合成对原料气的要求。提高合成气氢气含量始终是合成气组分调变和影响 F-T 合成效率的关键。在提高氢碳比的前提下, 采用重整或脱碳工序均可获得较好的整体合成效率。

参考文献

- [1] 应卫勇, 曹发海, 房鼎业. 碳一化工主要产品生产技术. 北京, 化学工业出版社, 2004.
- [2] T. Reddy Keshav, S. Basu. Gas-to-liquid technologies: India's perspective. Fuel Process. Technol., 2007, 88(5), 493-500
- [3] U. N. C. o. T. a. Development. Biofuel production technologies: status, prospects and implications for trade and development. pp. 1-48 2008.

- [4] 科林历史昨天- 今天-明天<http://www.choren.com/cn/choren_industries/company/history/>.
- [5] A. Demirbas. Biofuels sources, biofuel policy, biofuel economy and global biofuel projections. *Energy Convers. Manage.*,2008, 49(8),2106-2116
- [6] 袁振宏, 吴创之, 马隆龙. 生物质能利用原理与技术. 北京, 化学工业出版社, 2005.
- [7] J. Gil, J. Corella, M. P. Aznar, et al. Biomass gasification in atmospheric and bubbling fluidized bed: Effect of the type of gasifying agent on the product distribution. *Biomass Bioenergy*,1999, 17(5),389-403
- [8] 杨玉平, 岳文元, 郭阳初. 变压吸附制氧机经济性分析. *深冷技术*,2000, (5),18-19
- [9] 王师祥, 杨保和. 小型合成氨厂生产工艺与操作. 北京, 化学工业出版社, 1999.
- [10] M. A. Caballero, M. P. Aznar, J. Gil, et al. Commercial steam reforming catalysts to improve biomass gasification with steam-oxygen mixtures. 1. Hot gas upgrading by the catalytic reactor. *Ind. Eng. Chem. Res.*,1997, 36(12),5227-5239
- [11] 王铁军. 高稳镍基催化剂生物质燃气重整制合成气的研究. 博士学位论文 2005.
- [12] I. Narvaez, A. Orío, M. P. Aznar, et al. Biomass gasification with air in an atmosphere bubbling fluidized bed. Effect of six operational variables on the quality of the produced raw gas. *Ind. Eng. Chem. Res.*,1996, 35(7),2110-2120
- [13] 鲁浩. 生物质气一步法合成二甲醚催化剂和工艺研究. 硕士学位论文 2005.
- [14] K. L. Ng, D. Chadwick, B. A. Toseland. Kinetics and modelling of dimethyl ether synthesis from synthesis gas. *Chem. Eng. Sci.*,1999, 54(15-16),3587-3592

全文总结与研究展望

论文主要结论

本论文以“一段式”F-T合成汽油类烃($C_5\sim C_{12}$)为主要目标,针对传统负载型Co基催化剂高加氢活性和高长链烃选择性的特点,以载体的织构结构和表面性质对Co基催化剂的影响为主线,对新型合成汽油类烃催化剂的制备、结构与F-T合成性能、贵金属助剂Ru对催化剂合成活性的调变作用、生物质合成气气质特点对合成及催化剂稳定性的影响以及生物质制备液体燃料过程技术分析等方面进行了较系统的研究,得到以下主要结论:

一、硅胶和分子筛载体对Co基催化剂合成汽油类烃的影响

1. 尽管催化剂活性主要由活性金属决定,但载体的空间效应耦合,及载体与金属粒子间相互作用共同影响了F-T反应过程。大比表面积载体会带来Co粒子的高度分散,但载体酸性过强会抑制其分散。大比表面积中孔 SiO_2 (9nm, SG-2)可均匀分布HZSM-5分子筛并降低其酸性,同时保持了SG-2的中孔结构。这种中孔和微孔结构共存的Co/ SiO_2 /HZSM-5催化剂,耦合了中孔结构有利于传质及微孔结构改善汽油类烃选择性的优点,其CO转化率达到83%,汽油类烃选择性高达56%,其中异构烃约占11%。

2. 分子筛类型(USY、H β 、HZSM-5)和分子筛硅铝比对Co/ SiO_2 /Zeolite催化剂的F-T合成性能有重要影响。 SiO_2 /Zeolite复合载体上中孔 SiO_2 提供了快速传质通道,微孔分子筛的酸性和微孔孔道结构增强了重质烃裂解和异构化能力,共同提高了Co/ SiO_2 /Zeolite催化剂的F-T合成活性,并使F-T合成产物向汽油类烃偏移,合成气总烃收率均达到150 g/Nm³以上,以HZSM-5(38)分子筛的改性效果最佳。

3. 分子筛适当的硅铝比或酸性也可提高CO转化率和汽油类烃的时空产率。对于Co/ SiO_2 /HZSM-5(38)催化剂,当复合载体中HZSM-5分子筛的质量分数为20%时,CO转化率达到80%以上,汽油类烃的时空产率高达185.9mg/g_{cat}/h,其中异构烃产率38.8 mg/g_{cat}/h。

二、贵金属助剂Ru对Co/ SiO_2 /HZSM-5催化剂合成性能的影响

1. Co/ SiO_2 /HZSM-5催化剂中加入少量Ru,即可提高催化剂的Co分散度,并且由于Ru的氢溢流作用提高了Co还原度,特别是当Ru负载量为1~2wt%

时, Ru-Co/SiO₂/HZSM-5 催化剂在 150~400℃ 的还原度提高较大。Ru 的添加还提高了催化剂的 F-T 合成活性, 当反应温度为 220℃ 时, 1Ru-Co/SiO₂/HZSM-5 催化剂的 CO 转化率即可达到 62.8%。但当 Ru 添加量高于 2wt% 时, 虽然提高了合成气总烃收率, 但快速的 CO 加氢速率和 Ru 的氢溢流作用, 导致合成产物向低碳烃方向偏移, 降低了汽油类烃的时空产率。

2. 温度为影响 Ru-Co/SiO₂/HZSM-5 催化剂 F-T 合成活性的重要因素, 温度过低, 合成活性低; 温度过高, 由于 HZSM-5 分子筛的裂解作用和 Ru 的加氢作用, 导致汽油类烃时空收率降低。因此, Ru 的添加量以 1~2wt% 为佳, 合成温度为 220~240℃。

3. Ru 的添加还减轻了催化剂的积碳现象, F-T 反应后 Ru-Co/SiO₂/HZSM-5 催化剂的 XRD、DTG、DSC、FTIR 表征均显示催化剂表面覆盖的是烃类物质, 认为 Ru 对 H₂ 的解离吸附及 H_{ads} 原子从 Ru 表面溢流到 Co 表面是 Co 催化剂表面积碳量降低的主要原因。

三、生物质合成气对 F-T 合成及对催化剂稳定性的影响

1. 依据 F-T 合成的各独立反应数及产物种类, 对平衡模型得到的 CO、CO₂ 及合成气总碳转化率研究发现, 在合成气 H₂/(CO+CO₂)=2.0 的条件下, 增加合成气中 CO₂ 含量会抑制水煤气变化反应的发生, 提高 CO₂ 平衡转化率。由于 CO₂ 加氢比 CO 加氢消耗更多 H_{ads}, 因此提高合成气 H₂ 含量或减少 CO 含量均有利于 CO₂ 的平衡转化, 但由于 CO₂ 加氢比 CO 的 ΔG 大, 合成气的高 CO₂ 含量反而会降低其总碳平衡转化率。

2. 生物质合成气中 CO₂ 和 H₂ 含量对实际 F-T 合成的结果表明, 合成转化率及产物分布与通过热力学平衡模型得到的结果有很大差别。一定范围内增加 CO₂ 含量, 虽然提高了 CO₂ 转化率, 但由于 CO 和 CO₂ 的竞争吸附加氢及低 CO₂ 加氢活性, 降低了合成气 CO 转化率及合成气总碳转化率。CO₂ 转化能力的提高则有可能是因为 CO₂ 在 Co 基催化剂上直接加氢所致。当合成气中 CO₂ 含量过高时, 更多的 CO₂ 是作为稀释气体, 降低了其转化率。由于合成气中共存在的 CO 影响, 使得生物质合成气上烃类产物选择性仍呈现典型的 F-T 合成分布。

3. 对三种典型生物质合成气的 F-T 合成结果比较发现, Co/SiO₂/HZSM-5 催化剂对生物质合成气 (C) (H₂/CO/CO₂/N₂=60.5/29.6/7.5/2.4, vol%) 的合成活性及稳定性较高。气体中 7.5% 的 CO₂, 一方面降低了过高 CO 加氢活性带来的高 CO₂

选择性，使合成气总碳转化率保持在较高水平，另一方面低 CO_2 加氢活性则避免了催化剂的氧化失活。反应后催化剂中碳物种主要为烃类组分或积碳。初始活性较高的合成气 (B) ($\text{H}_2/\text{CO}/\text{CO}_2/\text{N}_2=45.3/23.2/27.1/3.06\%$ ，vol%) 中高含量 CO_2 对催化剂有氧化作用且积碳现象严重。

4. 合成条件对生物质合成气(C) F-T 合成性能影响的实验表明， $\text{Co}/\text{SiO}_2/\text{HZSM-5}$ 催化剂在 $T=250^\circ\text{C}$ ， $P=2.0\sim 2.5\text{MPa}$ ， $\text{WHSV}=6.27\sim 12\text{mg/g}_{\text{cat}}/\text{h}$ 范围内，合成气总烃收率及汽油类烃时空产率较高。

四、生物质合成汽油类烃的技术经济学评价

1. 生物质合成气 F-T 合成液态烃类过程采用单程转化结合尾气发电工艺较完全转化工艺具有较高系统效率，且节省了尾气循环部分的设备投入和运行维护，是比较合理的整体式生物质合成-发电联合系统典范。

2. 生物质富氧-水蒸汽气化工工艺通过调节水蒸汽量，获得氢碳比不同的粗燃气。根据粗燃气的组成，设计不同的重整或水煤气变换或脱碳工序，均可满足 F-T 合成对原料气的要求。提高合成气中氢气含量始终是合成气组分调变和影响 F-T 合成效率的关键。在提高氢碳比的前提下，采用重整或脱碳工序均可获得较好的整体合成效率。

论文工作的主要创新点

F-T 合成液体燃料是解决目前能源问题的关键技术之一，高稳和高选择性催化剂的研制是合成汽油类烃的核心，而常规合成气制备常以煤或天然气为原料，仍然摆脱不了对常规能源的依赖。本论文将高效汽油类烃合成催化剂和生物质气化合成气的利用有机结合，从催化剂设计、制备到实际生物质合成气催化、转化为液体燃料及工艺路线综合评价等方面，较系统地对生物质合成汽油类烃过程进行了研究，主要创新点如下：

1. 高效 F-T 合成催化剂的制备

以 Co 基催化剂的高活性及高长链烃选择性为基础，通过对载体材料的复配和修饰，改变催化剂的织构结构和表面性质，实现对 F-T 合成活性及产物选择性的调控。将催化剂的设计理念同新材料的开发相结合，在多组分、多功能催化剂的制备及优化过程中引入载体结构概念，实现中等链长汽油类烃的选择性合成。

2. 生物质合成气的 F-T 合成利用

针对生物质合成气的气质特性，以及 CO 和 CO_2 加氢多途径、多目标产物为

重点,尤其以 CO_2 气氛对 CO 转化和合成气总碳转化率影响为突破点,从微观到宏观的不同层面对含生物质合成气催化转化为液态烃类燃料过程进行系统研究,揭示了生物质合成气多相催化转化的反应过程,创建了适合生物质转化为液态烃类燃料的技术途径,形成了规律性认识。

研究展望

本论文对高选择性合成汽油类烃及生物质气 F-T 合成利用进行了探索,对生物质合成气合成液体燃料有了一定的认识。结合本论文的研究成果,今后有必要开展以下方面的研究工作:

1. 结合能源高效利用的要求,对生物质合成气气质组分对 F-T 合成的影响开展更深入研究,通过一系列原位红外、拉曼技术、探针分子吸附-质谱联用技术,并结合同位素示踪和动态检测手段,鉴别生物质合成气各组分在催化剂表面的吸附、活化、催化转化机理和多组分共活化机理。

2. 以工业单管实验,进一步对高效 Co 基催化剂的综合性能进行考察,保持长期稳定性运行的活性、寿命、耐磨损性和抗压强度等,以加快催化剂的工业应用进程。

3. 建立基于生物质合成气特点与目标产物相关系的催化反应动力学,以实现合成过程的准确预测和模拟。

4. 建立一定规模的生物质合成液体燃料的集成示范工程,评价系统效率和技术经济性,促进生物质合成燃料产业的发展。

攻读博士学位期间发表的学术论文目录

SCI/EI

1. 李宇萍, 王铁军, 吴创之, 李新军, 吕永兴. SiO_2 / HZSM-5对钴基催化剂费托合成汽油烃类的影响, 现代化工, 2008, 28(2), 43-46
2. Y. Li, T. Wang, C. Wu, Y. Lv, N. Tsubaki. Gasoline-Range Hydrocarbon Synthesis over Cobalt-Based Fischer-Tropsch Catalysts Supported on SiO_2 /HZSM-5. Energy & Fuels, 2008, 22(3), 1897-1901
3. 李宇萍, 王铁军, 吴创之, 吕永兴, 李常河, 椿范立. 三种生物质气一步法合成二甲醚的比较. 太阳能学报, 2008, 29(4), 471-475
4. 李宇萍, 王铁军, 吴创之, 吕永兴, 李海滨. 分子筛改性Co/ SiO_2 催化剂对Fischer-Tropsch 合成汽油类烃的影响, 石油化工, 2008, 37 (5), 445-449
5. Yaping Li, Tiejun Wang, Xiuli Yin, Chuangzhi Wu, Longlong Ma, Haibin Li, Xinghua Zhang, Yongxing Lv. Pilot-scale tests of direct dimethyl ether synthesis from biomass-derived syngas, 2009 Asia-Pacific Power and Energy Engineering Conference (APPEEC 2009, 2009 IEEE 电力工程与能源国际会议论文集), accepted

会议论文:

1. Yaping Li, Tiejun Wan, Chuangzhi Wu, Haibin Li, Xinxin Qin. Gasoline-range hydrocarbons synthesis over Co/ SiO_2 /HZSM-5 catalyst with biomass-derived syngas, The 7th China-Korea workshop on clean energy technology proceedings, Taiyuan Shanxi, China, June 25-28, 2008

致 谢

诚挚感谢尊敬的导师吴创之研究员、王铁军研究员。吴创之研究员担负着繁忙的行政工作，然而他仍对我的实验和论文写作给予了细致的指导和莫大的关怀。王铁军研究员对研究方案的确立，实验的开展进行，论文的撰写修改都给予了悉心指导和亲切关怀，每一点成绩的取得都凝聚着导师大量的心血。他们以精深的理论造诣、科学的工作方法、严谨的治学态度、开拓的眼界对我学术和生活等各个方面进行了教诲和启发。特别感谢的是在我学业遇到波折困境的时候，导师的悉心鼓励和开导，使我有精神和勇气及时调整方向，将课题进行下去。在此谨向吴老师、王老师表示最衷心的感谢和敬意。

特别感谢常杰教授对我博士研究生生涯的启迪和引路，常老师在专业领域丰富的经验、锐意求新的作风、勤奋的工作精神使我深受教诲。衷心感谢李新军研究员在我三年多的学习阶段对实验和生活成长的细致指导，他平易严谨的态度、诙谐的口才、大胆的科学设想和对学问与生活孜孜追求的态度都是我学习的方向。衷心感谢日本富山大学 Noritatsu Tsubaki 教授对课题指出的新研究思路 and 方向。衷心感谢华南理工大学造纸学院的武书彬教授和付时雨教授对于我的支持和帮助。

衷心感谢马隆龙研究员、袁振宏研究员、李海滨研究员、阴秀丽研究员、赵增立研究员、吕鹏梅研究员、蔡建渝高级工程师、周意工程师等人对我学习、生活、实验和论文撰写工作所给予的关心和帮助。分析测试中心的文春燕老师、李喜萍老师、陈杨才老师、黎涛老师、罗向荣老师等对论文的测试分析给予了诸多帮助和方便，在此致以衷心的感谢。

衷心感谢团队的工作人员付严老师、张琦博士、周华博士、张兴华研究助理、何明洪工程师、李春秘书等人对于科研和生活的帮助。感谢团队崔小琴、王学伟、徐莹、王晨光、汪璐、高妍、吕永兴、覃欣欣、梁伟、江婷等同学在实验和生活上的支持和帮助，和他们在一起度过的美好时光和友好争执永远值得回味。感谢博士三班的同学，同张斌、李常河、万丽华、王武昌、关进安、青春耀、龚宇烈等同学一起出入上课的同窗友谊永远值得怀念。感谢“曙光在眼前”、“轻羽飞扬”、“瑜伽·生活”等 qq 群好友，一起度过的丰富课余生活，弥补了研究生生涯的苦闷和单调。他们在我最懦弱犹豫的时候给予了最强有力的支持，在我最固执偏

激的时候给与了坚决的打击和纠正。在这里衷心感谢大家的宽容和支持。

感谢中科院广州能源研究所对我的培养，在所里的三年多里，得到了很多所领导和老师的帮助。感谢硕士期间的导师—中南大学的陈晓青教授和任凤莲教授对于本人博士阶段的帮助和开导。

此外，要特别感谢我的家人和我先生，他们多年来在学习和生活上给予了无言和无私的关怀和照顾，在我最郁闷、最彷徨的时候永远守候在我的身边，他们的支持、鼓励和奉献成为我刻苦工作的巨大动力，也使我更加坚强、乐观的成长。

感谢所有关心和支持我的人！如果将人生一世比作是一次搭车旅行，要经历无数次上车、下车和遇见不同朋友。这些将我最诚挚的感谢献给我生命列车上的家人、老师、同伴、朋友。

本论文得到了国家自然科学基金(50506030)、国家(973 项目)重点基础研究发展计划(2007CB210207)、国家 863 计划(2007AA05Z416)、中国科学院知识创新工程重要方向项目资助(KGCX2-YW-306)和广州能源研究所 06-07 年所长创新基金的的共同资助，在此一并表示感谢。

作者：李宇萍

2008 年 12 月 21 日