

费托合成钴基催化剂的研究进展

孙予罕^{1,2}, 陈建刚¹, 王俊刚¹, 贾丽涛¹, 侯博¹, 李德宝¹, 张娟¹

¹中国科学院山西煤炭化学研究所, 山西太原 030001

²中国科学院上海高等研究院, 上海 201203

摘要: 费托合成油技术是煤炭、天然气等含碳资源清洁优化利用的重要途径, 其关键问题之一是催化剂选择性的调控, 即抑制甲烷生成和提高馏分油含量. 近 10 年来, 中国科学院山西煤炭化学研究所系统地开展了钴基费托合成催化剂及制备放大的工程基础研究, 包括钴分散度、还原度与甲烷生成之间的关系, 载体表面疏水性对催化剂性能的影响, 以及采用孔道限域等手段初步实现了产物的选择性调控. 同时, 初步阐明了甲烷生成的结构基础, 并指明了新型馏分油催化剂研发方向. 在此基础上, 研制了新型钴基催化剂, 其具有低甲烷选择性、高重质烃选择性和良好稳定性的特点. 目前, 对 I 型催化剂完成了实验室稳定性验证并实现了工业示范; 对 II 型催化剂(甲烷选择性约 2%~3%)完成了稳定性验证.

关键词: 费托合成; 钴基催化剂; 选择性控制; 有机改性; 甲烷选择性

中图分类号: O643 文献标识码: A

The Development of Cobalt-Based Catalysts for Fischer-Tropsch Synthesis

SUN Yuhan^{1,2,*}, CHEN Jiangan^{1,*}, WANG Jungang¹, JIA Litao¹, HOU Bo¹, LI Debao¹, ZHANG Juan¹

¹Institute of Coal Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Taiyuan 030001, Shanxi, China

²Shanghai Advanced Research Institute, Shanghai 201203, China

Abstract: Fischer-Tropsch (F-T) synthesis is an important route to utilize fossil resources such as coal and natural gas. The key point is the control of catalyst selectivity, that is how to suppress methane formation and to improve distillate selectivity. In the past decade, Co-based F-T synthesis catalysts and related scale-up were investigated in our laboratory, including the relationship between cobalt dispersion, reducibility, and methane formation along with the hydrophobic modification and the core-shell structure. It was found that CH₄ selectivity is correlated with the reducibility of cobalt, which depends on its particle size. Based on these, Co-based catalysts have been developed for the scale-up with the feature of low CH₄ and high heavy hydrocarbon selectivity. Catalyst I is now subjected to the demo-plant of over 5 000 t/a, and Catalyst II (with much low CH₄ selectivity) has operated for more than 8 000 h.

Key words: Fischer-Tropsch synthesis; cobalt-based catalyst; selectivity control; organic-modification; methane selectivity

在 150~350 °C 和 2.0~15.0 MPa 的反应条件下, CO 催化加氢可以生成各种碳数的直链烷烃、 α -烯烃及混合醇等有机化合物, 此即费托合成. 目前, 南非 Sasol 公司和英荷 Shell 公司的费托合成技术已实现工业生产^[1~3]; 国内潞安、伊泰和神华等煤炭企业也在实施基于铁基浆态床合成油技术的 10 万吨级规模工业示范, 中石化和潞安也完成了基于钴基固定床合成油技术的千吨级工业侧线试验. 这标志着费托合成技术已进入工业生产阶段, 我国自主以煤制

油产业的发展已具雏形. 在煤和天然气资源洁净高效利用 and 环境保护备受关注的背景下, 费托合成技术的产业化对于我国煤炭资源的优化利用和能源产品结构的调整均有着重大社会效益.

费托合成技术产业化的同时又提出了新的基础性研究课题. 现有的合成油工艺路线一般须经过重质烃, 然后再加氢精制获得柴油, 工艺冗长且能耗偏高. 这是由于费托反应的特点(产物呈 Anderson-Shulz-Flory (ASF) 分布)所致. 因此, 如何高选择性

收稿日期: 2010-05-27.

联系人: 孙予罕. E-mail: yhsun@sxicc.ac.cn; 陈建刚. Tel(0351)4064128; E-mail: chenjc@sxicc.ac.cn

基金来源: 国家重点基础研究发展计划(973 计划, 2005CB221402); 煤转化国家重点实验室自主基金项目(08BWLD16A1).

地获得馏分油产品是改进费托合成技术的重要方向之一。此外,面对费托合成反应器的高度复杂性(即非线性动力学行为与多相的传热、传质行为的耦合),合理分析及应对突然出现的异常现象是至关重要的。这要求对催化剂的动力学规律及其工程特性有更为深刻的理解。

目前,实现工业应用的费托合成催化剂为铁基催化剂和钴基催化剂。钴基费托合成催化剂具有高活性、高直链饱和重质烃选择性以及低水煤气变换反应等特点^[4];也符合 CO₂ 减排等国际趋势,因而成为该领域的研究热点。钴基费托合成催化剂一般为负载型催化剂。Shell 公司主要以 SiO₂ 为载体,采用中间馏分油工艺 (SMDS),于 1993 年在马来西亚投产,目前正在实施大型化天然气合成液体燃料 (GTL);Sasol 公司也在采用 Co/Al₂O₃ 催化剂并匹配其浆态床技术建设商业化装置^[5~10];Exxon 公司主要研究 TiO₂ 为载体的钴基催化剂^[11]。另外,BP 和 Statoil 等公司也相应开发了自己的催化剂技术。国内中科院山西煤炭化学研究所、中科院大连化学物理研究所、石油大学和中南民族大学等也开展了钴催化剂的研发工作^[12~19]。

尽管如此,钴基催化剂仍存在以下核心问题:即在高活性前提下如何抑制甲烷的生成,如何调变产物的 ASF 分布以实现产品结构调控并尽可能获得馏分油,以及与催化剂应用相关的基础性研究。本文总结了中科院山西煤炭化学研究所在钴基催化剂的研制及应用方面的进展,并结合文献讨论了钴催化剂研发的最新动向。

1 钴活性相的构效关系

对于负载型金属催化剂而言,分散度是影响其

选择性的最主要因素之一。然而,钴基催化剂分散度与费托反应性能之间的构效关系至今仍未形成共识^[20,21]。Bezemer 等^[22]以惰性碳管为载体,考察了钴颗粒的尺度效应,发现钴粒径大于 8 nm 时,TOF 为常数,C₅₊ 选择性保持不变;而当钴粒径小于 6 nm 时,TOF 和 C₅₊ 选择性依赖于颗粒尺寸。

为探索钴分散度及其还原度与费托反应性能之间的关系,我们制备了系列 Co/SiO₂ 催化剂,并采用 X 射线衍射 (XRD) 峰宽化法计算了 Co₃O₄ 晶粒的平均尺寸,结果列于表 1。可以看出,Co₃O₄ 尺寸随载体孔径增加而单调递增,这符合浸渍催化剂的一般制备规律。另外,Co 还原度随载体孔径和 Co₃O₄ 颗粒尺寸的增加而增大,当孔径大于 5 nm 时,催化剂接近完全还原。在程序升温还原 (TPR) 谱中,将峰拟合分离成各组元峰,发现峰的位置相对固定,但峰面积差别很大,说明在 Co/SiO₂ 催化剂中存在固定的钴物种,其相对比例随载体孔径不同而改变。一般认为,低温双峰是较大尺寸的 Co₃O₄ 的还原峰,中温峰是与载体有一定相互作用的氧化钴物种的还原峰,高温还原峰对应于表面硅酸钴物种。

采用甲烷和 C₂₊ 烃的产率对催化剂还原度作图,结果示于图 1。由图可见,甲烷产率对还原度不敏感,而 C₂₊ 产率随还原度的增加而相应增加。这说明甲烷的生成依赖于钴的总量。甲烷与 C₂₊ 烃生成的本质差别在于是否发生了碳链增长。因此,碳链增长可能主要在还原态钴表面发生。据此可认为,费托反应是产物分别为甲烷和 C₂₊ 烃的两个平行反应。假设两个反应均是对氢分压的一级反应,则可以推导出积分固定床中的关联式。将实验数据代入,通过回归,可以获得两个平行反应的活化能和指前因子(见表 1),数据的相关性非常好。对于不同的催化

表 1 Co/SiO₂ 的结构参数和动力学参数

Table 1 Physical properties and kinetic parameters of Co/SiO₂ catalysts

Catalyst	BET surface area (m ² /g)	Average pore diameter (nm)	Co ₃ O ₄ crystallite size (nm)	Reducibility (%)		Reaction 1 (CO + H ₂ → CH ₄ + H ₂ O)		Reaction 2 (CO + H ₂ → C ₂₊ + H ₂ O)	
				Oxygen titration	TPR	Pre-exponential factor	Activation energy (kJ/mol)	Pre-exponential factor	Activation energy (kJ/mol)
Si(1)	710.5	2.2	10	69.7	55.5	1.4×10 ⁷	88.4	1.5×10 ¹⁴	151.1
Si(2)	649.9	2.4	11	78.2	72.4				
Si(3)	622.1	3.0	12	83.1	62.4	2.9×10 ⁷	89.8	1.4×10 ¹⁴	148.9
Si(4)	523.8	5.1	15	93.9	70.2	1.8×10 ⁹	106.6	3.0×10 ¹²	131.2
Si(5)	366.5	8.7	16	101.0	84.6	1.3×10 ⁸	96.4	4.9×10 ¹³	143.8
Si(6)	298.7	11.8	20	101.0	88.5	3.4×10 ⁸	101.0	5.0×10 ¹³	143.5
Si(7)	268.2	15.1	22	103.0	92.6	3.3×10 ¹⁰	119.6	8.2×10 ¹³	144.8

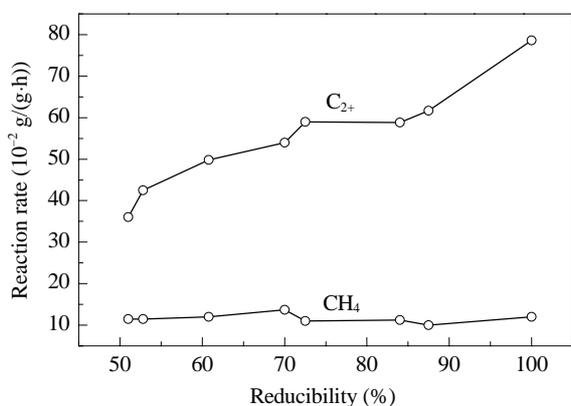


图1 甲烷及 C₂₊ 烃产率与催化剂还原度的关系

Fig. 1. The correlation of CH₄ and C₂₊ hydrocarbon productivity with catalyst reducibility at 230 °C.

剂, 反应 2 的动力学参数非常接近, 而两个反应之间的差异显著. 由于动力学参数是催化剂活性位的本征性质, 两类动力学参数指出存在两类活性位. 这说明当以 SiO₂ 为载体时, 选择性对钴颗粒尺寸的依赖在 10~22 nm 时依然很显著.

如何获得高分散活性组分一直是负载型催化剂的重要研究课题. 增加浸渍溶液的 pH 值或引入络合剂可增加分散度, 但以还原度的降低为代价. Chen 等^[23]制备了 Fe 或 Co 金属限域于纳米碳管中催化剂. 结果表明, 处于管内的高度分散的铁催化剂上 CO 转化率是管外的 1.5 倍, C₅₊ 产率是管外的 2 倍. Chen 等^[24]通过调变 SBA-15 孔道内外的极性而控制 Ru 的形态, 得到了不同寻常的选择性. Tang 等^[25]利用 Y 型沸石不同空间位置的能量差异而控制 Co 的沉积, 得到了均匀分散的钴基催化剂. 认识到传统浸渍法的不足, 李泽壮等^[26]采用热分解法制备了均匀分散的钴基催化剂. 透射电镜 (TEM) 结果表明, 采用热解法制备的钴基催化剂上钴颗粒是均匀的球形颗粒, 是由一次钴晶粒夹杂载体团聚形成的二次结构. 在浸渍法催化剂的干燥过程中, 由于水的表面张力和流动作用, 活性组分会在载体表面富集; 在随后的焙烧过程中, 钴晶粒会发生不同程度的团聚, 形成形状不规则的团聚体. 在热分解法催化剂的制备过程中, 溶剂正辛醇的极性很弱, 大量的正辛醇分子会吸附在钴晶粒表面, 尺寸较大的正辛醇分子会阻碍钴晶粒间的聚合, 致使钴晶粒有足够的时间旋转去寻找能量较低的结合界面, 最终形成球形定向聚合体. 费托合成反应结果表明, 热分

解法催化剂的催化活性较差, 轻质烃选择性较高.

2 钴基费托合成催化剂选择性的调控

经济评估表明, 钴基催化剂的选择性是影响合成油技术效率的敏感变量, 而活性不是主要问题. 因此, 研究工作的目标应是: (1) 最大限度地减少低价值烃 (甲烷) 的生成; (2) 尽可能提高目标产物 (汽油和柴油馏分) 的比例. 费托合成产物的选择性 (即产物中不同碳数的醇、烯、烃的相对含量) 取决于催化剂种类和工艺条件. 很显然, 催化剂结构与烃类选择性之间的构效关系对于指导催化剂研制尤为重要. 首先, 要确定甲烷生成的活性位结构及选择性调变的影响因素, 同时需要引入一些新概念以探索提高选择性的途径, 诸如以介孔材料作为载体, 无机载体表面疏水改性, 酸性中心与费托活性中心的复合及双活性位的空间排布等.

2.1 介孔材料作为钴基催化剂载体的应用

介孔硅分子筛具有高的比表面积、大而可调的孔径、规整的孔道结构、狭窄的孔径分布以及高的热稳定性等结构特点^[27-30], 在 F-T 合成中有较为广泛的应用 (如 MCM-41^[31-36]和 SBA-15^[37-39]等).

介孔硅分子筛作为费托合成钴基催化剂的载体, 其独特的结构将对催化剂制备和反应物传质产生影响, 从而改变费托合成烃产物分布. Yin 等^[40]采用水热合成法制备出具有规则几何结构的六方介孔分子筛 HMS 和 MCM-41, 其负载的钴基催化剂表现出较高的费托活性和 C₅₊ 选择性. Wang 等^[41]以 SBA-15 分子筛为载体制备了 Co/SBA-15 催化剂. 但由于该催化剂还原度过低, 其活性比 Co/SiO₂ 催化剂低. Iwasaki 等^[42]制备出具有层状硅酸盐晶体聚合形成的包含有规整结构的中孔分子筛 SCMM-1 和 SCMM-2, 并采用浸渍法制得钴基催化剂, 发现催化剂活性顺序为 Co/SCMM-1 > Co/SCMM-2 > Co/SiO₂. 另外, 催化剂上烃产物的差别也很大, 其中 Co/SCMM-1 催化剂上产物以烯烃和异构烃为主; 而 Co/SCMM-2 则主要生成直链烃, 具有较高的链增长几率. 他们将此差异归结于分子筛的孔径效应及催化剂的表面性质. 杨文书等^[43]对 HMS 负载钴基催化剂进行费托合成寿命试验, 发现 Co/HMS 具有良好的反应稳定性. Khodakov 等^[6]发现介孔分子筛孔径大小决定了钴物种晶粒的大小和还原度, 当

表现为难还原的硅酸钴物种减少, 催化剂还原峰逐渐向低温方向移动, 即还原度增加, 催化性能改善. 此外, 催化剂表面极性的反转也会影响反应物和产物的吸脱附行为, 从而改变费托催化剂的选择性.

2.3 酸性中心的复合及活性位空间分布效应

费托合成产物主要是直链烷烃, 其柴油馏分十六烷值高达 70, 抗爆燃性能优异, 但汽油馏分辛烷值非常低, 不符合汽油对辛烷值的要求. 因此, 人们尝试将酸性组分与费托合成活性中心复合, 增加异构功能, 以提高汽油馏分品质^[47-51]. 常用的酸性组分有 Al_2O_3 和沸石分子筛.

将费托合成催化剂的活性组分 (如 Fe, Co, Ni 或 Ru 等) 直接负载到酸性载体上制得负载型催化剂, 常由于活性组分的金属氧化物与酸性载体间存在强相互作用而导致还原度非常低, 使得费托合成活性低和甲烷选择性偏高. 这可能是由于活性金属呈碱性, 因而易与酸性中心结合的缘故.

为了避免过渡金属-酸性组元之间的强相互作用, 将费托合成催化剂与酸性载体机械混合可制得物理混合催化剂^[52]; 尽管生成的重质烃大部分能被酸性中心裂解和异构化, 但由于物理混合难以控制各组分之间的均匀性以及双功能中心间的匹配, 所以仍然有部分重质烃未能与酸性载体反应而直接离开反应区. Tsubaki 研究组^[53]将分离领域使用的沸石膜应用到费托合成中, 制备了 H-ZSM-5 沸石膜包覆的 Co/SiO_2 核壳结构催化剂. 在反应过程中, 合成气穿过沸石膜在 Co/SiO_2 上反应生成不同链长的烃类物质. 由于长链烃在沸石膜中具有较大的扩散阻力, 在沸石膜层中具有较长的停留时间, 进而在 H-ZSM-5 沸石的酸性位上发生二次反应, 裂解重排并异构化为汽油范围 (C_{4-10}) 的富含支链烃的产物. 与 Co/SiO_2 -H-ZSM-5 物理混合催化剂相比, 核壳结构催化剂完全抑制了 C_{11+} 烃类的产生, 但甲烷选择性也急剧升高. 这可能是因为 H_2 的扩散速率远大于 CO , 尤其是经沸石膜的小孔或孔道扩散后, 导致壳层里 H_2/CO 比例明显增大, 使甲烷选择性提高. 他们还用类似方法制备了 H- β 沸石包覆的 $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 核壳结构复合催化剂^[54]. 结果表明, 甲烷选择性均低于单纯的 $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 或者 $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -H- β 物理混合催化剂, 表现出与上相反的规律. 他们对此的解释为: 一方面可能归因于沸石的亲水性, 沸石的亲水

性随着 Si/Al 比降低而提高, 对于 H- β / $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 核壳结构催化剂, 沸石膜的 Si/Al 比是呈梯度分布的, 离 Al_2O_3 基底越近的沸石膜含铝量相对要高些, 该处亲水性也相应较高, 使得费托反应产生的水在沸石膜与 $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 核催化剂界面处聚积. 根据相似相溶原理, 水的聚积又可促进 CO 的富积, 从而使得核壳催化剂界面处 H_2/CO 降低, 最终造成甲烷选择性降低; 另一方面, 沸石膜孔道里生成的异构烃和烯烃可能逆向扩散回 $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 核表面, 并与吸附在 $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 上的 CH_2 中间体反应, 从而抑制甲烷的生成. 如果将 H-ZSM-5 与 H- β 放在一起对比思考, 则上述解释还是有些差强人意: 对于第一个解释, H- β (Si/Al = 48.625) 作为高硅沸石其疏水性比 H-ZSM-5 (Si/Al = 40) 强, 按此推论, H- β 沸石膜包覆的核壳结构催化剂应该比 H-ZSM-5 沸石膜包覆的核壳结构催化剂具有更高的甲烷选择性, 但实验结果恰恰相反. 对于第二个解释, 应该适用于 H- β 与 H-ZSM-5 两种分子筛, 则 H-ZSM-5 沸石膜包覆的核壳结构催化剂甲烷选择性也应该比物理混合催化剂低才合理, 但实验结果也非如此. 可见沸石膜包覆的核壳结构催化剂由于沸石水热合成过程以及沸石本身孔道结构的复杂性, 其甲烷选择性变化规律的本质仍有待更深入的研究.

尽管双功能复合催化剂的研究已经取得很大的进展, 但产物主要为轻质烃; 常用的沸石分子筛又存在着扩散限制, 而需求量很大的中间馏分油 (柴油) 选择性并不高, 因而在沸石分子筛中引入介孔结构, 形成微介孔材料, 则有望改善双功能复合催化剂的传质性能, 并使产物向中间馏分油偏移, 从而获得流动性良好的优质柴油. 基于上述考虑, 我们设计并制备了核壳结构的 $\text{Co}@\text{MCM-41}$ 催化剂 (图 2 为其 TEM 照片).

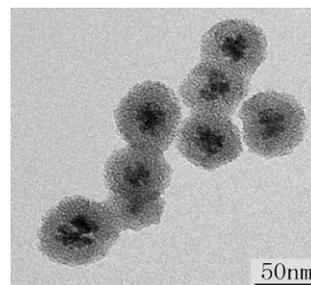


图 2 核壳结构 $\text{Co}@\text{MCM-41}$ 催化剂的 TEM 照片
Fig. 2. TEM image of core-shell $\text{Co}@\text{MCM-41}$ catalyst.

表 3 为核壳结构 Co@MCM-41 催化剂上费托反应结果. 可以看出, 钴催化剂包覆能够明显降低 C₁₈₊ 烃选择性, 而汽油和柴油馏分合计达 65%; 同时, 馏分油的异构烃含量也从 0 增至 17%, 验证了核

壳结构空间限域效应的存在. 然而, 包覆型催化剂上甲烷选择性不可避免地升高, 其原因尚不甚清楚. 因此, 在实现中间馏分油高选择性的同时, 如何抑制甲烷的生成还需进行更深入的研究.

表 3 核壳结构 Co@MCM-41 催化剂上费托反应结果
Table 3 F-T reaction performance over core-shell Co@MCM-41 catalyst

$\theta/^\circ\text{C}$	X(CO)/%	Product distribution (%)						C _{iso} (%)		
		C ₁	C ₂₋₄	C ₅₋₁₁	C ₁₂₋₁₈	C ₅₊	C ₁₈₊	C ₅₋₁₁	C ₁₂₋₁₈	C ₁₈₊
220	28.1	20.6	16.8	39.9	17.8	62.6	4.9	7.9	5.3	0.1
230	47.2	11.8	9.0	40.5	25.6	79.2	13.1	10.3	6.6	1.6
240	65.2	14.5	10.6	50.0	14.0	74.9	10.9	15.2	4.4	0.6
250	76.5	16.0	8.5	54.3	14.4	75.6	6.9	16.5	4.5	0.5
260	86.7	17.0	7.6	62.6	11.2	75.4	1.6	23.0	4.1	0.3

Reaction conditions: 2 MPa, $n(\text{H}_2)/n(\text{CO}) = 2$, GHSV = 1000 h⁻¹.

3 低甲烷钴催化剂的研制

甲烷是费托合成产物中低附加值的产品, 对于 GTL (gas to liquids) 而言, 生成甲烷意味着过程的无用循环. 因此, 抑制甲烷的生成是贯穿整个催化剂研发工作的一条主线. 由前文可知, 催化剂中未还原的氧化态钴的存在利于甲烷生成; 另一方面, 反应过程中扩散影响将导致甲烷选择性升高.

基于上述认识并以低甲烷、高活性催化剂为目标, 中科院山西煤化所研制了 I 型费托合成钴基催化剂. 经过实验室长周期评价和单管试验等阶段, 目前已达到工业示范规模. I 型催化剂实验室费托反应性能评价列于表 4. 可以看出, I 型催化剂甲烷选择性维持在 6% 左右, C₅₊ 选择性高于 90%, 催化剂时空收率达到 0.1 g/(ml·h).

表 4 I 型钴基催化剂上费托反应性能

Table 4 Catalytic performance of I-type Co-based catalyst for F-T synthesis

$\theta/^\circ\text{C}$	GHSV (h ⁻¹)	X(CO)/%	Product distribution (%)			STY(C ₅₊) (g/(ml·h))
			CH ₄	C _{2-C₄}	C ₅₊	
209	1000	61.7	6.4	0.6	93.0	0.1
209	2000	35.5	6.5	1.6	91.9	0.1

Reaction conditions: 2.0 MPa, $n(\text{H}_2)/n(\text{CO}) = 2$.

图 3 为 I 型钴基催化剂的稳定性试验. 可以看出, 经约 400 h 后, 催化剂进入稳定运行阶段. 在稳定阶段催化剂活性维持在 40% 左右, 甲烷选择性维持在 5% 左右. 催化剂在 2 500 h 的运行周期内未见明显失活, 说明催化剂具有低甲烷、高直链重质烃

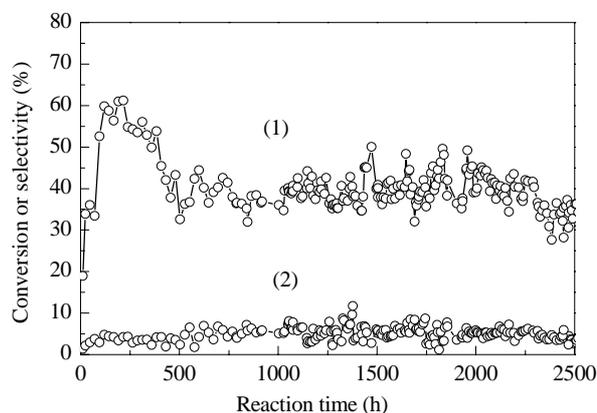


图 3 I 型钴基催化剂的稳定性试验

Fig. 3. Stability test of I-type Co-based catalyst in lab-scale apparatus. (1) CO conversion; (2) CH₄ selectivity.

选择性的特点, 催化剂稳定性很高. 经过 2 500 h 稳定测试后, 催化剂继续进行了工艺参数试验, 催化剂整体运行时间超过 8 000 h.

在 I 型钴基催化剂的基础上, 中科院山西煤化所设计并开发了活性更高、甲烷选择性更低的 II 型催化剂, 评价结果列于表 5. 由表可见, 在 1 000 h⁻¹ 和 180 °C 的反应条件下, CO 转化率达到 69.8%, 甲

表 5 II 型催化剂上费托反应性能

Table 5 F-T synthesis performance over II-type catalyst

$\theta/^\circ\text{C}$	GHSV (h ⁻¹)	X(CO)/%	Product distribution (%)			STY(C ₅₊) (g/(ml·h))
			CH ₄	C _{2-C₄}	C ₅₊	
180	1000	69.8	1.5	4.3	94.2	0.1
200	2000	67.5	3.2	4.4	92.4	0.3
201	3000	45.2	3.9	5.6	90.5	0.3
200	4000	23.3	4.3	3.5	92.2	0.2

Reaction conditions: 2.0 MPa, $n(\text{H}_2)/n(\text{CO}) = 2$.

烷选择性为 1.5%, C_{5+} 时空收率为 0.1 (g/(ml·h)). 其性能明显优于 I 型催化剂. 在 4 000 h^{-1} 和 200 °C 的反应条件下, 催化剂甲烷选择性为 4.3%.

图 4 为 II 型催化剂的稳定性试验. 可以看出, 催化剂经 4 300 h 的运行, 甲烷选择性维持在 2% 左右, CO 转化率维持在 60%~70%. 这说明催化剂具有良好的稳定性. 目前, II 型催化剂实验室运行时间已超过 8 000 h, 进一步的放大验证正在进行中.

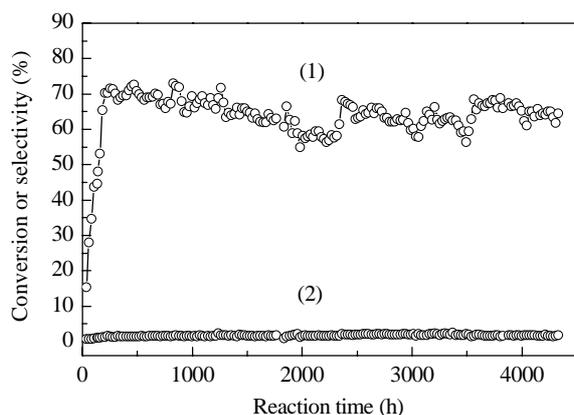


图 4 II 型催化剂的稳定性试验

Fig. 4. Stability test of II-type catalyst in lab-scale apparatus. (1) CO conversion; (2) CH_4 selectivity. Reaction conditions: 180–185 °C, 2.0 MPa, GHSV = 1000 h^{-1} , $n(H_2)/n(CO) = 2$.

4 工业侧线催化剂的应用基础研究

中科院山西煤化所研究了钴基催化剂与固定床或浆态床反应器的匹配行为. 结果表明, 采用固定床反应器适合小规模精细化学品的生产, 而浆态床反应器适合大规模的馏分油的生产. 配合实践中相关的工程技术问题, 开展了针对性的应用基础性研究.

钴基催化剂的还原温度一般为 400 °C, 这在工业装置中较难在线实现. 因此, 研究了钴基催化剂的还原预处理, 以确保在工业反应器允许的条件下完成催化剂的活化.

费托合成的初级产物烯烃会在催化剂表面发生二次反应, 可能包括加氢生成相应的烷烃、通过 CH_2 的插入重新引发链增长、异构化反应以及加氢裂解生成低碳数的烃类产物^[55]. 钴基催化剂上烯烃添加实验结果表明, 加氢反应和重新引发链增长过程是烯烃二次反应的主要途径. 烯烃选择性随着碳数的增加而降低, 表现出很强的碳数依赖性^[56-61]. 这主

要是由于烯烃在催化剂孔道中的扩散速率与分子尺寸相关. 费托合成反应过程中, 颗粒间隙不断被气态反应物吹扫, 但对催化剂孔道内的状况受到的影响很小; 当烯烃在孔道内部处于液相条件下时, 扩散过程缓慢, 停留时间延长, 二次吸附速率得到提高. 二次吸附仅仅取决于气相烯烃的逸度; 当烯烃离开颗粒的过程受到阻碍时, 颗粒内逸度高于颗粒间气相中的值. 随着链长的增加, 扩散限制更为严重, 这种差异更为明显^[59,60]. 所以, 当空速增加时, 低碳数烯烃容易被带出反应器, 其选择性的提高更为明显.

在应用过程中, 钴基催化剂经历还原预处理、反应初活性及临时停车等过程, 其中伴随有复杂的结构和形态变化. 为此, 在整个过程中跟踪观测催化剂结构的变化对于优化催化剂性能, 进而防止催化剂失活等有着重要意义. 重点考察了还原温度、气氛种类及金属负载量等因素对催化剂活性金属流失的影响, 发现还原温度对钴流失有显著的影响. 此外, 原料气对催化剂寿命有一定影响. 诸如, 在反应气中引入甲醇, 催化剂的失活速率显著加快; 原料气的 H_2/CO 比越高, 催化剂失活也越快, 等等.

在实验室设计和验证的基础上, 开展了 I 型钴基催化剂的工业级放大制备、单管性能评价和验证等一系列工作. 表 6 为吨级制备 I 型钴基催化剂抽样评价结果. 可以发现, 批量放大制备的催化剂依然保持了低甲烷 (5% 左右), 高 C_{5+} 选择性的特点. 同时, 催化剂批次制备重复性也较好, CO 转化率保持在 40% 左右. 在此基础上, I 型钴基催化剂实施

表 6 吨级制备 I 型钴基催化剂抽样测评结果

Table 6 Performance of ton-scale prepared catalyst in lab-scale test

Batch	$X(CO)/\%$	Selectivity (%)		C_{5+} yield (g/(ml·h))
		CH_4	C_{5+}	
1	33.1	5.3	89.2	0.1
2	41.0	5.1	89.7	0.2
3	44.4	4.7	90.9	0.2
4	47.4	4.0	91.1	0.2
5	39.2	4.7	90.0	0.1
6	35.9	4.8	89.4	0.1
7	37.4	5.6	89.5	0.1
8	40.4	5.2	90.2	0.2
9	41.0	5.3	90.0	0.2
10	40.3	5.5	89.7	0.2

Reduction conditions: 400 °C, 2 MPa, GHSV = 1000 h^{-1} , $n(H_2)/n(CO) = 2$.

了 5 000 t 级工业侧线。

5 结论

中国科学院山西煤炭化学研究所低甲烷选择性和高馏分油选择性等为研究目标, 积极推进项目的中试和产业化进程, 历经近 10 年研究, 取得了一些有意义的结果。

钴基催化剂的构效关系研究表明, 氧化态钴是甲烷生成的活性中心, 而还原态钴是长链烃生成的活性中心。据此开发的 I 型钴基催化剂具有高活性、低甲烷选择性 (5%~6%)、高直链重质饱和烃选择性 (90%) 等特点。I 型催化剂已实现工业化制备, 并完成工业单管评价测试, 目前正在进行工业示范运行。II 型催化剂具有更高的活性和更低的甲烷选择性 (2%~3%), 已完成了实验室稳定性验证。

催化剂表面疏水改性、介孔材料特有结构的应用及酸性位的空间排布等手段能够明显改善催化剂选择性, 钴基费托合成产物调控已初显端倪。这些创新思路在钴基催化剂研发领域已完成概念验证, 具有重要的理论指导意义。催化剂选择性的基础研究积累一段时间后, 有望开发出新一代的馏分油钴基费托合成催化剂。

参 考 文 献

- Dry M E. *Appl Catal A*, 1996, **138**: 319
- Bartholomew C H. *Catal Lett*, 1990, **7**: 303
- Bhatt B L, Frame R, Hoek A, Kinnari K, Rao V U S, Tun-gate F L. *Top Catal*, 1995, **2**: 235
- Perego C. *Rend Fis Acc Lincei*, 2007, **18**: 305
- 周玮, 陈建刚, 孙予罕. 催化学报 (Zhou W, Chen J G, Sun Y H. *Chin J Catal*), 2004, **25**: 467
- Khodakov A Y, Chu W, Fongarland P. *Chem Rev*, 2007, **107**: 1692
- Oukaci R, Singleton A H, Goodwin J G Jr. *Appl Catal A*, 1999, **186**: 129
- Dry M E. *Catal Today*, 2002, **71**: 227
- Eilers J, Posthuma S A, Sie S T. *Catal Lett*, 1990, **7**: 253
- Remans T J, Jenzer G, Hoek A. In: Ertl G, Schüth F, Weitkamp J eds. *Handbook of Heterogeneous Catalysis*. Vol 8. Weinheim: Wiley-VCH, 2008. 2994
- Behrmann; William C, Mauldin; Charles H, Arcuri; Kym B. US 4 962 078. 1990
- Chen J G, Xiang H W, Gao H Y, Sun Y H. *React Kinet Catal Lett*, 2001, **73**: 169
- Shi L H, Chen J G, Fang K G, Sun Y H. *Fuel*, 2008, **87**: 521
- 代小平, 余长春, 沈师孔. 催化学报 (Dai X P, Yu Ch Ch, Shen Sh K. *Chin J Catal*), 2001, **22**: 104
- 熊建民. [博士学位论文]. 大连: 中国科学院大连化学物理研究所 (Xiong J M. [PhD Dissertation]. Dalian: Dalian Institute of Chemical Physics, CAS), 2005
- Xiong H F, Zhang Y H, Wang S G, Li J L. *Catal Commun*, 2005, **6**: 512
- Ma W P, Ding Y J, Lin L W. *Ind Eng Chem Res*, 2004, **43**: 2391
- Cai Q, Li J L. *Catal Commun*, 2008, **9**: 2003
- Li J W, Ding Y J, Li X M, Jiao G P, Wang T, Chen W M, Luo H Y. *Chem Commun*, 2008: 5954
- Ngamcharussrivichai C, Imyim A, Li X H, Fujimoto K. *Ind Eng Chem Res*, 2007, **46**: 6883
- Iglesia E, Soled S L, Fiato R A. *J Catal*, 1992, **137**: 212
- Bezemer G L, Bitter H, Kuipers H P C E, Oosterbeek H, Johannes E H, Xu X D, Kapteijn Freek, Dillen A J, Jong K P. *J Am Chem Soc*, 2006, **128**: 3956
- Chen W, Fan Z L, Pan X L, Bao X H. *J Am Chem Soc*, 2008, **130**: 9414
- Chen Y, Liew K Y, Li J L. *Mater Lett*, 2008, **62**: 1018
- Tang Q H, Zhang Q H, Wang P, Wang Y, Wan H L. *Chem Mater*, 2004, **16**: 1967
- 李泽壮, 陈建刚, 王月伦, 孙予罕. 工业催化 (Li Z Zh, Chen J G, Wang Y L, Sun Y H. *Ind Catal*), 2009, **17**: 43
- Ryan K M, Coleman N R B, Lyons D M, Hanrahan J P, Spalding T R, Morris M A, Steytler D C, Heenan R K, Holmes J D. *Langmuir*, 2002, **18**: 4996
- Corma A. *Chem Rev*, 1997, **87**: 2373
- Correa R J, Mota C J A. *Appl Catal A*, 2003, **255**: 255
- Khodakov A Y, Griboval-Constant A, Bechara R, Zholobenko V L. *J Catal*, 2002, **206**: 230
- Biz S, Occelli M L. *Catal Rev-Sci Eng*, 1998, **40**: 329
- Kresge C T, Leonowicz M E, Roth W J, Vartuli J C, Beck J S. *Nature*, 1992, **359**: 710
- Zholobenko V L, Plant D, Evans A J, Holmes S M. *Microporous Mesoporous Mater*, 2001, **44-45**: 793
- Beck J S, Vartuli J C, Roth W J, Leonowicz M E, Kresge C T, Schmitt K D, Chu C T W, Olson D H, Sheppard E W, McCullen S B, Higgins J B, Schlenker J L. *J Am Chem Soc*, 1992, **114**: 10834
- Chen C Y, Li H X, Davis M E. *Microporous Mater*, 1993, **2**: 17
- Holmes S M, Zholobenko V L, Thursfield A, Plaisted R J, Candy C S, Dwyer J. *J Chem Soc, Faraday Trans*, 1998, **94**: 2025.
- Zhao D Y, Feng J L, Huo Q S, Melosh N, Fredrickson G H, Chmelka B F, Stucky G D. *Science*, 1998, **279**: 548
- Zhao D Y, Sun J J, Li Q Z, Stucky G D. *Chem Mater*, 2000, **12**: 275
- Zhao D Y, Huo Q S, Feng J L, Chmelka, B F, Stucky G D. *J Am Chem Soc*, 1998, **120**: 6024
- Yin D H, Li Y W, Xiang H W, Sun Y H, Zhong B, Peng S Y. *Microporous Mesoporous Mater*, 2001, **47**: 15
- Wang Y, Noguchi M, Takahashi Y, Ohtsuka Y. *Catal Today*, 2001, **68**: 3

- 42 Iwasaki T, Reinikainen M, Onodera Y, Hayashi H, Ebina T, Nagase T, Torii K, Kataja K, Chatterjee A. *Appl Surf Sci*, 1998, **130**: 845
- 43 杨文书, 高海燕, 相宏伟, 银董红, 杨勇, 徐元源, 钟炳, 李永旺. 高等学校化学学报 (Yang W Sh, Gao H Y, Xiang H W, Yin D H, Yang Y, Xu Y Y, Zhong B, Li Y W. *Chem J Chin Univ*), 2002, **23**: 1748
- 44 程萌, 房克功, 陈建刚, 孙子罕. 燃料化学学报 (Cheng M, Fang K G, Chen J G, Sun Y H. *J Fuel Chem Technol*), 2006, **34**: 343
- 45 Liu Y C, Chen J G, Fang K G, Wang Y L, Sun Y H. *Catal Commun*, 2007, **8**: 945
- 46 石利红, 李德宝, 侯博, 孙子罕. 催化学报 (Shi L H, Li D B, Hou B, Sun Y H. *Chin J Catal*), 2007, **28**: 999
- 47 Lapidus A L, Eliseev O L, Volkov A S, Budtsov V S, Gushchin V V, Cooley T E, Davydov P E. *Solid Fuel Chem*, 2007, **41**: 140
- 48 Eliseev O L, Volkov A S, Budtsov V S, Lapidus A L. *Doklady Chem*, 2007, **413**: 79
- 49 Lapidus A L, Krylova Y A, Potapova S N. *Solid Fuel Chem*, 2008, **42**: 86
- 50 Visconti C G, Lietti L, Tronconi E, Forzatti P, Zennaro R, Rossini S. *Catal Today*, in press
- 51 Yang G H, He J J, Yoneyama Y, Tan Y S, Han Y Z, Tsubaki N. *Appl Catal A*, 2007, **329**: 99
- 52 Botes F G, Böhringer W. *Appl Catal A*, 2004, **267**: 217
- 53 He J J, Yoneyama Y, Xu B L, Nishiyama N, Tsubaki N. *Langmuir*, 2005, **21**: 1699
- 54 Li X G, He J J, Meng M, Yoneyama Y, Tsubaki N. *J Catal*, 2009, **265**: 26
- 55 Schulz H, Claeys M. *Appl Catal A*, 1999, **186**: 71
- 56 Patzlaff J, Liu Y, Graffmann C, Gaube J. *Appl Catal A*, 1999, **186**: 109
- 57 Madon R J, Reyes S C, Iglesia E. *J Phys Chem*, 1991, **95**: 7795
- 58 Iglesia E, Reyes S C, Madon R J. *J Catal*, 1991, **129**: 238
- 59 Schulz H, Claeys M. *Appl Catal A*, 1999, **186**: 91
- 60 Iglesia E, Reyes S C, Madon R J, Soled S L. *Adv Catal*, 1993, **39**: 221