

## 中孔分子筛负载的钴基催化剂 F-T 合成反应研究

杨文书 高海燕 相宏伟\* 银董红  
杨勇 杨继礼 徐元源 李永旺

(中国科学院山西煤炭化学研究所 煤转化国家重点实验室 太原 030001)

**摘要** 以中孔分子筛 HMS-2 为载体,浸渍法制得钴质量分数为 15.00% 的钴基催化剂, F-T 合成反应研究表明:载体焙烧时间对 F-T 合成反应性能影响不大; Co/HMS-2 催化剂的 F-T 合成反应在运行 141.00 h 达到 483.00 K 后,在  $H_2/CO$  摩尔比为 2.00、压力 2.00 MPa、空速  $500.00\ h^{-1}$  反应条件下, CO 转化率达到 88.00%, 烃选择性保持在 98.00% 左右, 烃分布中  $C_5^+$  含量可达 85.00% 左右, 进一步运转了 384.00 h, CO 转化率仅下降了 9.00%, 而烃选择性和烃分布几乎不变, 说明 Co/HMS-2 催化剂 F-T 合成反应性能和稳定性优异. 载体中孔结构在 473.00 K 催化剂开始 F-T 合成反应 24.00 h 后已经塌陷, 随后催化剂结构趋于稳定.

**关键词** 中孔分子筛, F-T 合成, 钴基催化剂

## Cobalt Supported Mesoporous Silica Catalyst for Fischer-Tropsch Synthesis

YANG Wen-Shu GAO Hai-Yan XIANG Hong-Wei\* YIN Dong-Hong  
YANG Yong YANG Ji-Li XU Yuan-Yuan LI Yong-Wang

(State Key Laboratory of Coal Conversion, Shanxi Institute of Coal Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Taiyuan, 030001)

**Abstract** A novel cobalt supported hexagonal mesoporous silica catalyst for F-T synthesis has been developed. The activity in the F-T synthesis, the stability, and the structure changes for the catalyst were investigated. Under the conditions of  $n(H_2):n(CO) = 2.00$ ,  $T = 483.00\ K$ ,  $p = 2.00\ MPa$ , GHSV =  $500.00\ h^{-1}$ , this catalyst showed stable activity with low methane selectivity, and high  $C_5^+$  selectivity being about 85.00% during 525.00 hours on stream. After 24.00 hours of reaction, XRD at the low angle for the mesoporous silica disappeared, which confirmed that the mesoporous structure collapsed soon in the F-T synthesis, but remained relatively stable afterwards.

**Keywords** mesoporous silica, Fischer-Tropsch synthesis, Co-based catalyst

F-T 合成(Fischer-Tropsch Synthesis)是指合成气( $CO + H_2$ )在催化剂上生成烃类等产物的反应, 催化剂的活性组分主要有铁、钴、镍和钨等, 其中钴基催化剂经 F-T 合成可生成长链烷烃, 加氢裂解和异构改质后可得到高品质柴油等产品<sup>[1~3]</sup>. Shell 公

司开发的钴基催化剂已成功地用于马来西亚天然气制中间馏份油(柴油、煤油等)的 50 万吨/年工业装置上<sup>[2]</sup>. 我国的能源特点是富煤少油有气, 开发由煤/天然气经合成气转化为液体燃料过程具有重要意义, 而催化剂开发是该过程实现工业化的关键之一.

\* E-mail: hwxang@sxicc.ac.cn

收稿日期: 2001-02-26; 修回日期: 2001-05-08; 定稿日期: 2001-07-06, 国家重点基础研究发展规划(G1999022402)资助项目  
(Received February 26, 2001. Revised May 8, 2001. Accepted July 6, 2001)

钴基催化剂常用的载体为具有较高比表面积的  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和 ZSM-5 等, 应用于 F-T 合成反应, 一个共同的难题就是如何降低甲烷选择性, 尽可能地提高  $\text{C}_5^+$  烃选择性(碳原子数在 5 以上的所有烃类, 简称为  $\text{C}_5^+$ ; 类似的: 碳原子数在 1 以上的所有烃类简称为  $\text{C}_1^+$ ; 碳原子数为  $n$  的烃简称为  $\text{C}_n$ ; 碳原子数为  $n$  的烯烃简称为  $\text{C}_n^=$ ; 碳原子数为  $n$  的烷烃简称为  $\text{C}_n^0$ ; 碳原子数为  $n$  到碳原子数  $m$  的所有烃类简称为  $\text{C}_{n-m}$ ; 碳原子数  $n$  到碳原子数  $m$  的所有烯烃简称为  $\text{C}_{n-m}^=$ ; 碳原子数  $n$  到碳原子数  $m$  的所有烷烃简称为  $\text{C}_{n-m}^0$ , 如  $\text{C}_{1-4}$ ,  $\text{C}_{2-4}$ ,  $\text{C}_{2-4}^=$ ,  $\text{C}_{2-4}^0$  下同), 为此常添加氧化物  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{ThO}_2$  等和(或)少量 Ru, Re 等贵金属作助剂<sup>[4,5]</sup>, 但氧化物助剂的加入可使活性位被部分覆盖, 导致催化剂活性下降; 贵金属的加入又使催化剂成本增加. 目前中孔分子筛在催化领域的应用日益增多<sup>[6~14]</sup>, 这是由其孔分布窄、孔径较大以及高表面积等特点决定的, 但作为 F-T 合成催化剂载体鲜见报道<sup>[14]</sup>. 中孔分子筛的比表面一般高于常用的钴基催化剂载体, 因此以中孔分子筛为载体的钴基催化剂, 钴的分散度将高于常规的钴基催化剂, 而钴基催化剂分散度的提高, 可望增加 F-T 合成产率、促进 F-T 合成链增长及  $\text{C}_5^+$  烃选择性的提高<sup>[15]</sup>, 从而达到降低甲烷, 提高  $\text{C}_5^+$  烃选择性的目的. 本文在前文报道 Co/HMS 催化剂的 F-T 合成性能的基础上<sup>[14]</sup>, 对钴基中孔分子筛催化剂 F-T 合成反应性能和结构变化进行了详细的研究.

## 1 实验

### 1.1 试剂

十六烷基胺(简称 HDA, A.R., 德国进口分装), 正硅酸乙酯(简称 TEOS, A.R.), 无水乙醇(A.R.), 异丙醇(A.R.), 去离子水(自制), 硝酸钴(A.R.).

### 1.2 载体、催化剂制备、F-T 合成及表征方法和产物分析

**1.2.1 载体制备** 参考文献[7], 324.16 g 去离子水、149.42 g 无水乙醇、30.18 g 异丙醇和 32.76 g HDA 室温混合; 磁力搅拌下加入 104.36 g TEOS, 继续搅拌约 1.00 h, 浆态液室温静置 52.00 h. 过滤并充分洗涤固体产物, 滤饼空气中凉干后置于马弗炉内逐渐升温至 823.00 K, 焙烧 5.00, 10.00, 25.00 h, 得载体样品分别定名为 HMS, HMS-2, HMS-3.

**1.2.2 催化剂制备** 3.92 g 硝酸钴加入到 40.00 mL

去离子水中完全溶解后, 加入 4.50 g 上述载体与之混合并搅拌均匀, 室温静置 12.00 h 后在 313.00 K 水浴上蒸发至干, 然后置于马弗炉内逐渐升温至 723.00 K 焙烧 4.00 h, 制得钴质量分数为 15.00% 的钴基催化剂.

**1.2.3 催化剂评价** 采用固定床微型反应器( $\phi$  12.00 mm  $\times$  4.00 mm), 催化剂粒度 20~40 mesh, 装填量 5.00 mL, 反应前用  $\text{H}_2$  还原(还原条件: 空速 500.00  $\text{h}^{-1}$ , 压力 0.20 MPa, 程序升温至 673.00 K 还原 16.00 h), 还原后降温至 423.00 K 切换成合成气, 逐渐升温升压进行反应, 反应条件:  $T = 473.00 \sim 503.00$  K,  $p = 0.45 \sim 2.50$  MPa,  $n(\text{H}_2):n(\text{CO}) = 2.00$ , GHSV = 300.00~1000.00  $\text{h}^{-1}$ . 液相和固体产物分别采用冷热阱系统收集, 反应数据是在系统达到稳态至少 24.00 h 后并具有良好物料平衡时采集的. 为考察不同反应时间后的催化剂结构变化, 以催化剂升温至 473.00 K 反应开始计时, 分别对反应 24.00 h(初始态)、200.00 h(初始和温度条件实验)、524.00 h(初始和稳定性实验)后的催化剂进行表征.

**1.2.4 还原态催化剂** 不锈钢管装填 1.11 g 催化剂, 常压下通入  $\text{H}_2$ , 程序升温至 673.00 K 还原 16.00 h,  $\text{H}_2$  流量为 10.00 mL/min, 还原后催化剂  $\text{N}_2$  保护下取出表征.

**1.2.5 催化剂表征** XRD 采用 D/max 2500 型 X 射线衍射仪, Cu K $\alpha$  光源( $\lambda = 0.154$  nm), Ni 滤波, 管流 100.00 mA, 管压 40.00 kV, 数据由计算机自动采集. 低温  $\text{N}_2$  吸附在 Micromeritics ASAP 2000 仪上测定.

**1.2.6 产物分析**  $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ , CO 和  $\text{CH}_4$  以 13X 分子筛为色谱柱, Ar 载气, TCD 检测;  $\text{C}_{1-6}$  烃类以十八烷为色谱柱,  $\text{N}_2$  载气, FID 检测;  $\text{CO}_2$  以有机担体为色谱柱,  $\text{H}_2$  载气, TCD 检测; 油相以填充有 OV-1 的毛细管色谱柱, FID 检测; 蜡相以填充有 OV-1 的高温键合毛细管色谱柱, FID 检测.

**1.2.7 F-T 合成物理量** 转化率定义为转化的 CO(或  $\text{H}_2$ )物质的量与原料气中 CO(或  $\text{H}_2$ )的总物质的量之比;  $\text{CO}_2$  的摩尔选择性定义为产物中形成的  $\text{CO}_2$  物质的量与转化的 CO 物质的量之比, 其中烃摩尔选择性与  $\text{CO}_2$  的摩尔选择性之和为 100%; 烃分布(或烃重量分布)定义为 F-T 合成的产物中某一碳原子数的烃或者某一碳数段的烃[如  $\text{C}_{2-4}$  烃,  $\text{C}_5^+$  烃]所占总烃( $\text{C}_1^+$ )的质量分数;  $\text{H}_2/\text{CO}$  利用比定义为转化的  $\text{H}_2$  与转化的 CO 之比; F-T 合成的烃收率定义为标准状态下每立方米合成气( $\text{CO} + \text{H}_2$ )的进料通过床层催化剂所能得到的烃(主要指

$C_1^+$  烃和  $C_5^+$  烃)总重量,单位为:  $g/Nm^3[CO + H_2]$ ; F-T合成的烃时空产率定义为单位时间内每立方米催化剂所能得到的烃总重量(主要指  $C_1^+$  烃和  $C_5^+$  烃),单位为:  $kg/[m^3 cat \cdot h]$ ;  $C_{2-4}^+ = C_{2-4}^+ / C_{2-4}^+$  表示碳原子数为 2~4 的所有烃中烯烃与烷烃的比值即烯烃比。

## 2 结果和讨论

### 2.1 XRD

图 1 为不同样品的 XRD 小角和大角图谱。HMS 在  $2\theta = 2^\circ$  左右存在一衍射峰,与文献[7]一致,而 HMS-2 的小角衍射峰对应的角度稍低于 HMS,且较弥散,可见焙烧时间的延长可导致 HMS 结构上的一定差异。氧化态、还原态 Co/HMS-2 催化剂仍然

存在小角衍射峰,但较 HMS-2 载体弥散。反应 24.00, 200.00, 525.00 h 后的反应态催化剂 XRD 见图 1, 发现反应初期的 24.00 h 内催化剂小角衍射峰已经消失,此后反应态催化剂 XRD 谱图基本一致,说明载体中孔结构在反应不久后塌陷,但此后催化剂的结构处于相对稳定状态。

图 1 的 XRD 大角谱图表明:氧化态催化剂 Co/HMS-2 只出现  $Co_3O_4$  的衍射峰,说明催化剂焙烧后钴以  $Co_3O_4$  形式存在;还原态催化剂 Co/HMS-2 出现金属 Co 的弥散衍射峰;反应态的催化剂样品均出现较弱金属 Co 的衍射峰,且衍射峰强度也基本一致,此外在  $25^\circ$  左右还出现二个较尖锐的衍射峰,该衍射峰可归结为催化剂内残留固态烃类的衍射峰,因为其与烃固体产物的 XRD 谱图一致,且催化剂用  $CCl_4$  抽提后的样品该衍射峰消失。

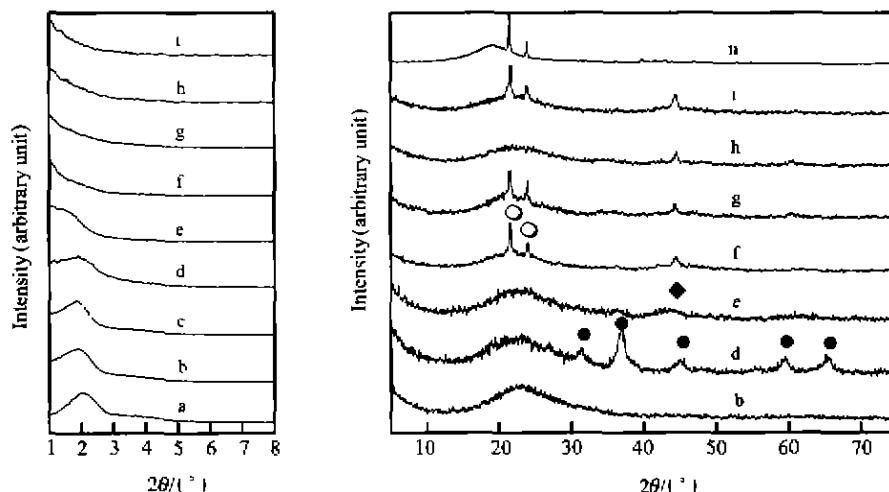


图 1 样品的 XRD 谱图

○—固体产物烃;●— $Co_3O_4$ ;◆—Co; a—HMS; b—HMS-2; c—HMS-3; d—氧化态 Co/HMS-2;  
e—还原态 Co/HMS-2; f—24.00 h 反应后 Co/HMS-2; g—200.00 h 反应后 Co/HMS-2;  
h—200.00 h 反应后 Co/HMS-2 并用  $CCl_4$  抽提; i—525.00 h 反应后 Co/HMS-2; ii—固体产物烃

Fig. 1 XRD patterns of the sample

○—wax; ●— $Co_3O_4$ ; ◆—Co

### 2.2 低温 $N_2$ 吸脱附

图 2 为不同样品的低温  $N_2$  吸脱附等温线和 BJH 孔径分布图,四个样品的  $N_2$  吸脱附等温线均呈 IV 型曲线,但与 HMS 相比, HMS-2 阶跃区向  $p/p_0$  高值区移动,并出现较大的滞后环,这是由于焙烧时间的延长,引起部分孔结构塌陷所致。表 1 和 BJH 孔分布图表明: HMS-2 最可几孔直径较 HMS 大,孔分布更宽,孔容变大; HMS-2 的 BET 比表面积则低于 HMS,说明焙烧时间延长到 10.00 h 会引起比表面积

的降低。

表 1 样品的  $N_2$  吸脱附数据

Table 1 The  $N_2$  adsorption-desorption data for the sample

样品	BET 比表面积 ( $m^2/g$ )	孔容 ( $cm^3/g$ )	最可几孔直径 (nm)
HMS	987.00	1.13	2.96
HMS-2	703.00	1.20	4.78
氧化态催化剂	405.00	0.36	-
还原态催化剂	542.00	0.82	4.84

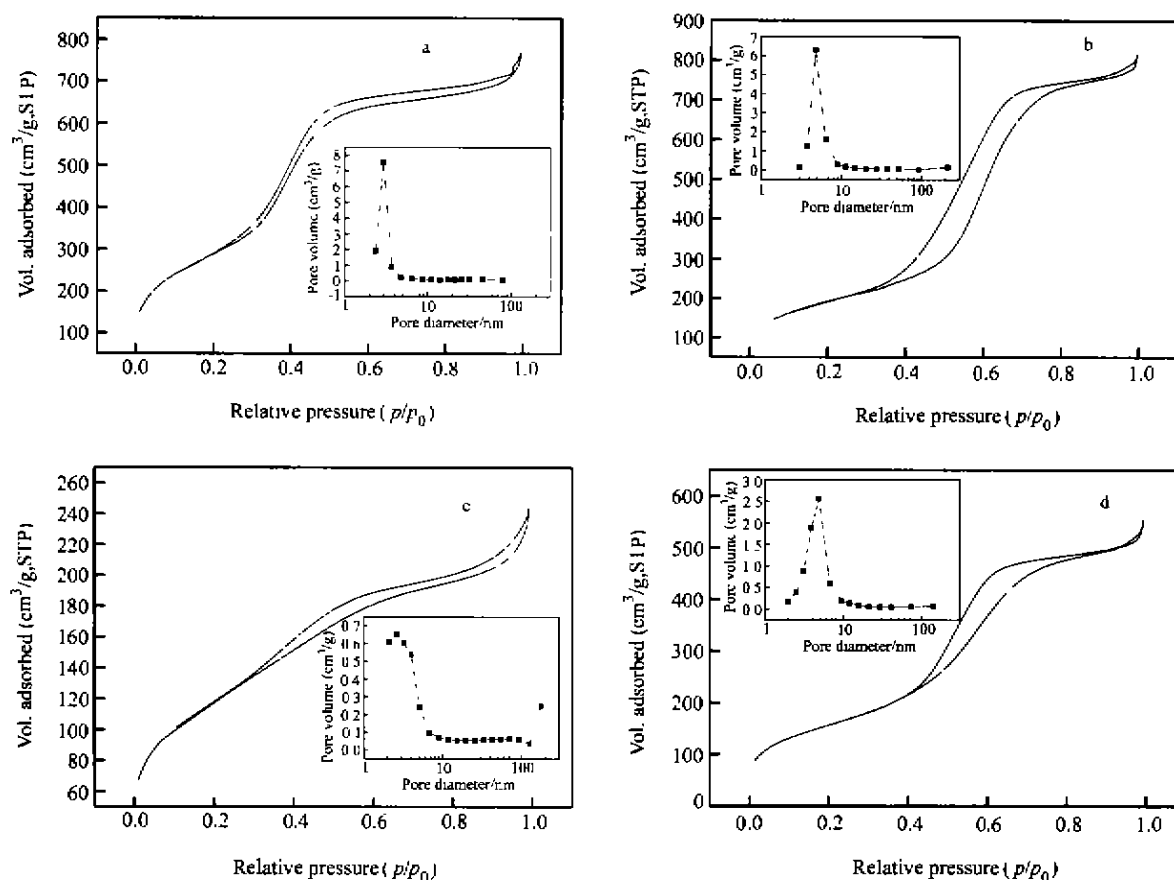


图2 样品的低温  $N_2$  吸脱附等温线和 BJH 孔径分布

a—HMS; b—HMS-2; c—氧化态 Co/HMS-2; d—还原态 Co/HMS-2

Fig.2  $N_2$  adsorption-desorption isotherms of the sample and BJH pore size distribution curves

a—HMS; b—HMS-2; c—the oxidation catalyst for Co/HMS-2; d—the reduced catalyst for Co/HMS-2

图2和表1表明:氧化态催化剂孔分布弥散,最可几孔直径不明显;还原态催化剂的最可几孔直径为4.84 nm,孔分布比HMS-2样品宽,说明催化剂在还原过程中,结构发生了变化;氧化态催化剂存在较大颗粒的 $Co_3O_4$ 物种有可能堵塞催化剂的孔道,使得低温氮吸附时 $N_2$ 分子无法进入孔道,催化剂还原后金属Co得到分散,Co颗粒变小, $N_2$ 分子进入孔道中使孔径分布趋于明显;又由于载体中孔结构特别是孔壁较薄的部分受热容易塌陷,可能使得还原态催化剂孔径大于载体,比表面积则下降。

## 2.3 F-T合成反应结果

2.3.1 载体焙烧时间和反应温度的影响 在原料气 $H_2/CO=2.00$ ,  $p=2.00$  MPa,  $GHSV=500.00$   $h^{-1}$ 的条件下考察了反应温度对钴基中孔分子筛催化剂F-T合成反应性能的影响,结果列于表2。由表2可见,载体在除去模板剂时的焙烧时间对F-T合成反应性能影响不大,即它们的活性和选择性基本一致,这表明由三个载体制得的催化剂在反应开始后

不久中孔结构塌陷,催化剂结构趋于一致;不同批次合成的HMS-2载体制得的催化剂活性和选择性也基本一致,表明催化剂的F-T合成反应性能重复性好。

表2同时表明催化剂反应性能优异:473.00~493.00 K的反应温度时,烃分布中甲烷含量在8.00%左右, $C_5^+$ 含量可达85.00%左右,优于文献报道的Co/HMS<sup>[14]</sup>, Co/Zr/SiO<sub>2</sub><sup>[16-19]</sup>, Co/SiO<sub>2</sub><sup>[20,21]</sup>及Co-Ru/SiO<sub>2</sub><sup>[20]</sup>等催化剂;随反应温度的升高,催化剂CO的转化率均随之升高,而CO<sub>2</sub>选择性呈缓慢增加趋势,但仍维持在3.00%以下;由于温度的升高使总转化率提高,导致总烃( $C_1^+$ )收率和时空产率呈增加趋势,但 $C_5^+$ 烃收率和时空产率呈上升而后降低的趋势,这与烃分布中 $C_5^+$ 烃含量先升高后降低及甲烷含量先降后升的趋势是一致的,一般认为<sup>[15]</sup>,F-T合成的历程涉及到聚合过程,其单体是催化剂表面的 $CH_2$ 物种,产物分布遵循Anderson-Schulz-Flory(ASF)分布规律<sup>[1]</sup>,其链的增长与聚

合度相对应,过低的反应温度使得产物链的增长有限,低碳烃形成相对有利,但从热力学角度来讲<sup>[22]</sup>,低温有利于重质烃的生成,较高的反应温度甲烷的

形成明显,上述实验结果可能是两者综合的反映,Colley<sup>[23]</sup>的研究也发现类似的规律,因此适当提高反应温度有利于 F-T 合成反应。

表 2 载体焙烧时间对 F-T 合成反应的影响<sup>\*</sup>

Table 2 Effect of the different calcination time of the support on the reactivity of F-T synthesis

催化剂	温度 (K)	CO 转化率 (%)	CO <sub>2</sub> 选择性 (%) <sup>a</sup>	烃重量分布 w(%)			烃收率 g/Nm <sup>3</sup> [CO + H <sub>2</sub> ]		时空产率 kg/[m <sup>3</sup> cat·h]	
				C <sub>1</sub>	C <sub>2-4</sub>	C <sub>5</sub> <sup>+</sup>	C <sub>1</sub> <sup>+</sup>	C <sub>5</sub> <sup>+</sup>	C <sub>1</sub> <sup>+</sup>	C <sub>5</sub> <sup>+</sup>
Co/HMS	473.00	75.83	0.48	7.53	9.04	83.43	153.08	127.71	75.10	62.65
	483.00	87.70	~0.00	7.52	7.11	85.47	177.74	151.92	87.20	74.53
	493.00	91.38	0.48	9.12	6.51	84.36	182.91	154.29	89.73	75.69
	503.00	91.38	2.60	13.10	9.13	77.78	177.18	137.81	86.92	67.61
Co/HMS-2	483.00	82.26	0.50	7.75	5.47	86.78	167.50	145.35	82.35	71.46
	493.00	90.78	2.48	9.18	6.55	84.27	173.24	146.01	84.63	71.33
	503.00	91.84	2.71	12.94	8.32	78.74	175.66	138.31	85.82	67.57
Co/HMS-2 <sup>**</sup>	473.00	76.98	0.63	8.30	9.23	82.47	141.11	116.38	69.03	56.93
	483.00	88.18	0.87	7.37	7.49	85.14	176.88	150.60	86.53	73.67
	493.00	90.89	2.59	8.80	7.12	84.08	176.55	148.43	86.36	72.61
	503.00	96.26	2.84	11.58	6.91	81.52	181.93	148.31	89.00	72.55
Co/HMS-3	473.00	76.12	~0.00	7.79	8.64	83.57	152.40	127.35	74.25	62.05
	493.00	90.04	0.58	9.50	6.72	83.78	165.06	138.29	80.42	67.37
	503.00	93.56	2.88	12.06	7.06	80.88	165.03	133.48	80.40	65.03

\* 反应条件:  $n(\text{H}_2):n(\text{CO})=2.00$ ,  $p=2.00$  MPa, GHSV = 500.00 h<sup>-1</sup>; 载体逐渐升温至 823.00 K, 焙烧时间: 5.00 h, HMS; 10.00 h, HMS-2; 25.00 h.

HMS-3; \*\* HMS-2 为不同批次合成的载体; a—尾气中 CO<sub>2</sub> 含量较低时, CO<sub>2</sub> 分析存在一定的误差, 数据为估算值。

2.3.2 压力的影响 在原料气  $n(\text{H}_2):n(\text{CO})=2.00$ , 温度 483.00 K, 空速 500.00 h<sup>-1</sup> 的条件下考察了反应压力对 Co/HMS-2 催化剂 F-T 合成反应性能的影响, 结果列于表 3。由表可见, 随压力增加, CO 转化率随之增加, 总烃 C<sub>1</sub><sup>+</sup> 和 C<sub>5</sub><sup>+</sup> 烃收率均呈上升趋势, 这符合体积减小反应类型的一般规律; 在烃分布上, 低碳烃特别是甲烷含量随压力增加而降低,

C<sub>5</sub><sup>+</sup> 烃含量增加, 文献[2]报道反应压力增加有利于 F-T 合成的链增长, 这意味着随压力的增加, F-T 产物分布将向更高碳数的烃类方向移动, 因而导致烃分布中 C<sub>5</sub><sup>+</sup> 烃选择性升高, 该实验结果与文献[2]趋势一致, 因此适当提高压力可以降低低碳烃特别是甲烷选择性, 促进产物分布向高碳数烃方向移动。

表 3 压力对 F-T 合成反应的影响<sup>\*</sup>

Table 3 Effect of the total pressure on the reactivity of F-T synthesis

压力 (MPa)	CO 转化率 (%)	CO <sub>2</sub> 选择性 (%) <sup>a</sup>	H <sub>2</sub> /CO 利用比	烃重量分布 w(%)			C <sub>2-4</sub> <sup>+</sup> /C <sub>2-4</sub> 烯烃比	烃收率 g/Nm <sup>3</sup> [CO + H <sub>2</sub> ]		时空产率 kg/[m <sup>3</sup> cat·h]	
				C <sub>1</sub>	C <sub>2-4</sub>	C <sub>5</sub> <sup>+</sup>		C <sub>1</sub> <sup>+</sup>	C <sub>5</sub> <sup>+</sup>	C <sub>1</sub> <sup>+</sup>	C <sub>5</sub> <sup>+</sup>
0.50	24.73	~0.00	2.20	20.11	16.12	63.77	0.46	40.89	26.08	20.11	12.82
1.06	50.02	~0.00	2.04	10.54	7.42	82.03	0.50	97.67	80.12	48.02	39.39
1.50	52.44	~0.00	2.05	9.85	8.08	82.07	0.47	90.75	74.48	44.62	36.62
2.00	82.26	0.50	1.92	7.75	5.47	86.78	0.48	167.50	145.35	82.35	71.46

\* 反应条件:  $n(\text{H}_2):n(\text{CO})=2.00$ ,  $T=483.00$  K, GHSV = 500.00 h<sup>-1</sup>; a—尾气中 CO<sub>2</sub> 含量较低时, CO<sub>2</sub> 分析存在一定的误差, 数据为估算值。

2.3.3 空速的影响 在原料气  $n(\text{H}_2):n(\text{CO}) = 2.00$ , 压力 2.00 MPa, 温度 483.00 K 的条件下考察了空速对 Co/HMS-2 催化剂性能的影响, 结果列于表 4。由表可见, 随空速增加, CO 转化率、总烃 ( $\text{C}_1^+$ ) 和  $\text{C}_5^+$  烃收率明显下降; 烃分布中甲烷含量增加,  $\text{C}_5^+$  烃含量下降, 烯烃比升高。这表明, 随空速的增

加, 原料气在床层中线速增加而缩短了气固之间的接触时间, 不利于反应物在催化剂表面的停留, 受到扩散因素的牵制使得反应物不能及时进行转化, 不利于链增长和烯烃的二次加氢反应, 故导致了转化率下降, 烃收率减小和烃分布发生变化。

表 4 空速对 F-T 合成反应的影响\*

Table 4 Effect of GHSV on the reactivity of F-T synthesis

空速 ( $\text{h}^{-1}$ )	CO 转化率 (%)	CO <sub>2</sub> 选择性 (%) <sup>a</sup>	H <sub>2</sub> /CO 利用比	烃重量分布 w%			$\text{C}_{2-4}^+/\text{C}_{2-4}$ 烯烃比	烃收率 $\text{g}/\text{Nm}^3[\text{CO} + \text{H}_2]$		时空产率 $\text{kg}/[\text{m}^3 \text{ cat} \cdot \text{h}]$	
				C <sub>1</sub>	C <sub>2-4</sub>	C <sub>5</sub> <sup>+</sup>		C <sub>1</sub> <sup>+</sup>	C <sub>5</sub> <sup>+</sup>	C <sub>1</sub> <sup>+</sup>	C <sub>5</sub> <sup>+</sup>
300.00	92.59	~0.00	1.90	4.78	3.90	91.33	0.42	185.66	169.56	54.78	50.03
500.00	82.26	0.50	1.92	7.75	5.47	86.78	0.48	167.50	145.35	82.35	71.46
750.00	49.15	1.49	2.09	8.84	8.35	82.81	0.56	101.49	84.04	74.88	62.01
1000.00	31.13	2.08	2.25	10.31	9.43	80.25	1.03	60.14	48.27	59.12	47.45

\* 反应条件:  $n(\text{H}_2):n(\text{CO}) = 2.00$ ,  $T = 483.00 \text{ K}$ ,  $p = 2.00 \text{ MPa}$ ; <sup>a</sup>—尾气中 CO<sub>2</sub> 含量较低时, CO<sub>2</sub> 分析存在一定的误差, 数据为估算值。

2.3.4 催化剂的反应稳定性 在接近工业反应条件下对 Co/HMS-2 钴基催化剂的稳定性进行了研究, 反应条件为: 温度 473.00 ~ 483.00 K, 压力 2.00 MPa, 原料气 H<sub>2</sub>/CO 比 2.00, 空速 500.00  $\text{h}^{-1}$ 。由图 3 可见, 反应温度从 473.00 K 逐渐升温到 483.00 K 的过程中, 催化剂运行了 141.00 h, 随后将反应温度维持在 483.00 K, 催化剂在此温度下稳定运行了

384.00 h。483.00 K 下初始 CO 转化率 88.00%, 在整个运行过程中烃选择性维持在 98.00% 左右, 烃分布中  $\text{C}_5^+$  烃含量稳定在 85.00% 左右, 烃收率在 150.00  $\text{g}/\text{Nm}^3[\text{CO} + \text{H}_2]$  左右, 而 CO 转化率仅下降 9.00%。这表明该催化剂具有优异的稳定性, 稳定性能优于文献[24]报道的 Co/SiO<sub>2</sub> 催化剂。

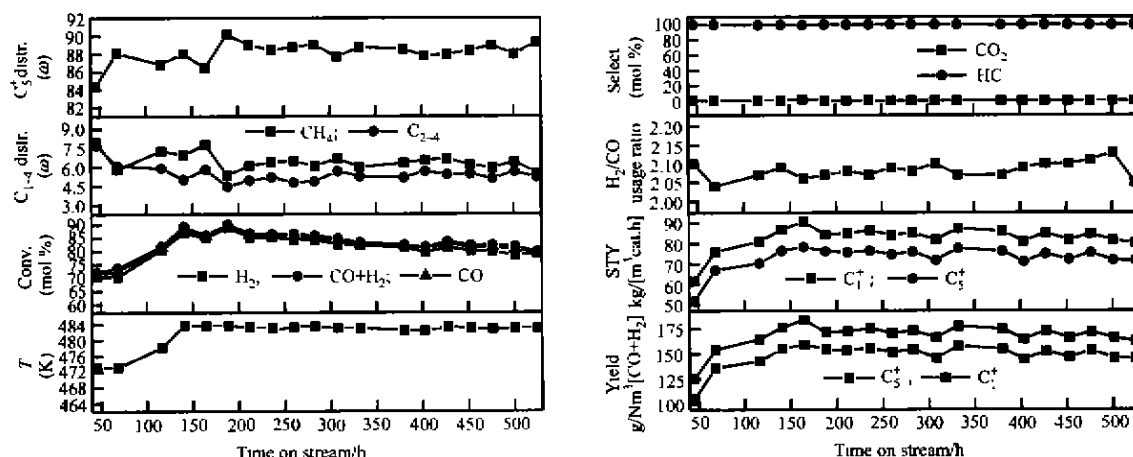


图 3 Co/HMS-2 催化剂 F-T 合成的反应稳定性实验

distr.—烃分布; Conv.—转化率; T—反应温度; Yield—烃产率;

STY—时空产率; Select.—CO<sub>2</sub> 和烃选择性

Fig.3 Performance of the Co/HMS-2 catalyst for more than 500 h on stream

Distri.—hydrocarbon distribution; Conv.—conversion; T—reaction temperature; Yield—hydrocarbon yield;

STY—space time yield; Select.—selectivity for CO<sub>2</sub> and hydrocarbon

2.3.5 链增长因子 F-T合成的链增长因子 $\alpha$ 是衡量产物分布的重要指标,对F-T合成产物分布规律的研究,文献中提出多种模型如ASF模型<sup>[1,25]</sup>、双 $\alpha$ 模型<sup>[26]</sup>和T-W模型<sup>[27]</sup>等,本文用ASF模型对该催化剂产物分布规律进行研究,ASF模型如下:

$$\log\left(\frac{\omega_n}{n}\right) = n \log \alpha + \log \frac{(1-\alpha)^2}{\alpha}$$

$n$ 为碳原子数; $\omega_n$ 为碳原子数为 $n$ 的烃产物重量占总烃的分数; $\alpha$ 为链增长因子,通常以 $\log(\frac{\omega_n}{n})$ 对 $n$ 作图是一条直线,由斜率求得 $\alpha$ 值.图4为稳定性实验时不同反应时间的ASF分布图; $C_{2-7}$ 烃偏离ASF分布曲线,这归结为 $C_{2-4}$ 烃二次反应链增长程度的不同以及 $C_{5-7}$ 产物收集时易挥发,从而导致产物偏离分布,但在 $C_8$ 以上产物分布线性关系较好,文献[20]中也观测到这一现象的存在.以 $C_{10}$ 到 $C_{32}$ 段拟合得到链增长因子,其值在0.83左右,值变化不大,这进一步说明该催化剂烃分布较为稳定.

反应稳定性实验时烃产物分布数据见图4和表5.从表5可以看出:烃产物分布中,不同碳数段的烯烃比均较低,且随碳数增大,烯烃含量降低,当碳数大于13时,烃产物中几乎没有烯烃,这是由于钴基催化剂中,高碳数的烯烃因受扩散限制使得其在催化剂床层的停留时间增加,再吸附能力和二次加氢

能力变强所致.从表5还可看到:烯烃和 $C_6^+$ 异构烃在总烃中的含量也很少,一般认为<sup>[15]</sup>,F-T合成钴基催化剂与铁催化剂反应性能不同,钴基催化剂加氢能力和链增长能力大于铁催化剂,且烯烃的二次反应比铁催化剂严重,而异构化程度却低于铁催化剂,因而钴基催化剂反应产物中烯烃和异构烃量少,有利于形成长链正构烷烃.钴催化剂的上述反应特点表明它适于生产不含芳烃的且具有高十六烷值的优质柴油.

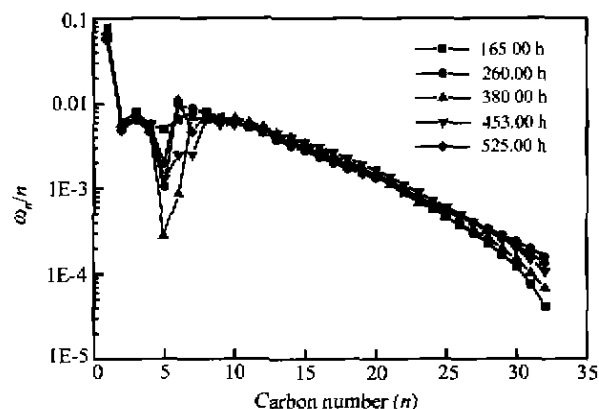


图4 反应稳定性实验时不同运行时间的ASF分布图

Fig.4 Hydrocarbon distribution via carbon number at the different time length

表5 催化剂反应稳定性实验中不同时间的产物烃分布数据\*

Table 5 The hydrocarbon distribution at the different time length

时间/h	$C_{2-4}^+ / C_{2-4}^0$	$C_{5-12}^+ / C_{5-12}^0$	$C_{13}^+ / C_{13}^0$	$C_{2-4}^+ / C_{1-10}^0$	$C_{2-4}^+ / C_{1-10}^+$ (%)	$i-C_6^+ / C_{1-10}^+$ (%)
165.00	0.47	0.16	0.00	0.08	7.72	1.61
260.00	0.58	0.15	0.00	0.08	7.49	1.19
380.00	0.64	0.06	0.00	0.04	4.29	3.50
453.00	0.72	0.11	0.00	0.06	5.73	2.85
525.00	0.89	0.12	0.00	0.07	6.88	2.02

\*列2-5为不同碳数段的烯烃比,列6,7分别为总烯烃( $C_{2-4}^+$ )和 $C_6^+$ 异构烃( $i-C_6^+$ )占总烃( $C_{1-10}^+$ )的重量百分数

### 3 结论

对HMS-2中孔分子筛担载的钴基催化剂研究表明:

(1),载体焙烧时间对钴基催化剂F-T合成性能影响较小,载体中孔结构在F-T合成反应开始后不久塌陷,载体和催化剂结构趋于稳定,保持较好的反应稳定性.

(2),在 $n(H_2):n(CO) = 2.00$ 、温度483.00 K,压力2.00 MPa,空速500.00  $h^{-1}$ 的反应条件下,Co/HMS-2催化剂F-T合成反应性能优异:催化剂的F-T合成反应在运行141.00 h达到483.00 K后稳定运转了384.00 h,CO转化率仅下降9.00%,烃选择性保持在98.00%左右,烃分布中 $C_5^+$ 含量可达85.00%左右.

## References

- 1 Anderson, R. B. *The Fischer - Tropsh Synthesis*, Ed: Anderson, R. B., Academic Press, New York, **1984**, pp 1 - 190.
- 2 Eilers, J.; Posthuma, S. A.; Sie, S. A. *Catal. Lett.*, **1990**, 7, 253.
- 3 Dry, M. *Catal. Today*, **1990**, 6, 183.
- 4 Okachi, R.; Singleton, A. H.; Goodwin Jr, J. G. *Appl. Catal. A*, **1999**, 186, 129.
- 5 Ernst, B.; Hilaire, L.; Kiennemann, A. *Catal. Today*, **1999**, 50, 413.
- 6 Kresge, C. T.; Leonowicz, M. E.; Roth, W. J.; Varshni, J. C.; Beck, J. S. *Nature*, **1992**, 359, 710.
- 7 Tanev, P. T.; Pinnavaia, T. J. *Science*, **1995**, 267, 865.
- 8 Bagshaw, S. A.; Prouzet, E.; Pinnavaia, T. J. *Science*, **1995**, 269, 1242.
- 9 Zhao, D. - Y.; Feng, J. - L.; Huo, Q. - S.; Melosh, N.; Fredrickson, G. H.; Chmelka, B. F.; Stucky, G. D. *Science*, **1998**, 279, 548.
- 10 Tanev, P. T.; Chibwe, M.; Pinnavaia, T. J. *Nature*, **1994**, 368, 321.
- 11 Yang, R. T.; Pinnavaia, T. J.; Li, W. - B.; Zhang, W. - Z. *J. Catal.*, **1997**, 172, 488.
- 12 Yue, Y. - H.; Sun, Y.; Xu, Q.; Gao, Z. *Appl. Catal. A*, **1998**, 175, 131.
- 13 Kim, S.; Son, S. U.; Lee, S. I.; Hyeon, T.; Chung, Y. K. *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, 122, 1550.
- 14 Yin, D. - H.; Li, W. - H.; Zhong, B.; Peng, S. Y. *Chin. Catal.*, **2000**, 21, 221 (in Chinese).
- 15 Iglesia, E. *Appl. Catal. A*, **1997**, 161, 59.
- 16 Post, M. F. M.; van't Hoog, A. C.; Minderhoud, J. K.; Sie, T. *AIChE J.*, **1989**, 35, 1107.
- 17 Sie, S. T. *US Patent 4 579 986*, Shell Oil Company, **1986**, April.
- 18 Zhang, Y. - Q.; Zhong, B.; Wang, Q. *Prepr. Am. Chem. Soc. Div. Pet. Chem.*, **1997**, 42, 645.
- 19 Zhang, Y. - Q.; Xiang, H. - W.; Zhong, B.; Wang, Q. *Pep Sci. Technol.*, **1999**, 17, 981.
- 20 Chaumette, P.; Verdon, C.; Kiennemann, A.; Boujana, S. *Prep Am. Chem. Soc., Div. Pet. Chem.*, **1992**, 37, 833.
- 21 Chen, J. - G.; Xiang, H. - W.; Sun, Y. - H. *Chin. J. Catal* **2000**, 21, 169 (in Chinese).
- 22 Storch, H. H.; Columbic, N.; Anderson, R. B. In *The Fischer Tropsh and Related Synthesis*, Eds: Storch, H. H.; Columbic, N. Anderson, R. B., John Wiley & Sons, Inc., New York, **1951**, pp - 20.
- 23 Colley, S. E.; Copperthwaite, R. G.; Hutchings, G. J.; Fould, G. A.; Coville, N. J. *Appl. Catal. A*, **1992**, 84, 1.
- 24 Gao, H. - Y.; Chen, J. - G.; Xiang, H. - W.; Yang, J. - L.; Li, Y. - W.; Sun, Y. - H. *Chin. J. Catal.*, **2001**, 22, 133 (Chinese).
- 25 Schulz, H.; Claeys, M. *Appl. Catal. A*, **1999**, 186, 91.
- 26 Huff Jr, G. A.; Satterfield, C. N. *J. Catal.*, **1984**, 85, 370.
- 27 Taylor, P. D.; Wojciechowski, B. W. *Can. J. Chem. Eng* **1983**, 61, 98.

(Ed. XIE Hu - Qin)

(DONG Hua - Zhen)