

文章编号: 0253-2409(2015)03-0331-07

合成气一步法制备液化石油气单管实验研究

吕永兴^{1,2}, 徐海燕³, 周意¹, 陈坚¹, 吴创之¹

(1. 中国科学院广州能源研究所 中国科学院可再生能源重点实验室, 广东 广州 510640; 2. 中国科学院大学, 北京 100049;
3. 河南省科学院能源研究所有限公司 河南省生物质能源重点实验室, 河南 郑州 450008)

摘要: 采用甲醇合成催化剂与脱水催化剂机械混合, 制备了液化石油气(LPG)合成催化剂。以模拟生物质气为原料气, 在固定床单管实验装置上, 温度(220~330℃)、压力(1.2~5.1 MPa)和空速(500~3 000 h⁻¹)条件下考察催化剂的性能。结果表明, 在325℃、2.1 MPa、1 500 h⁻¹条件下, CO转化率达到72.36%, LPG占烃类产物的71.21%。当设定温度为325℃、压力2.1 MPa时、空速≤2 500 h⁻¹时, 系统可以稳定运行; 空速达到3 000 h⁻¹时, 反应器内部温度迅速升高无法控制, 造成催化剂烧结失活。针对上述催化剂, 采用NH₃-TPD、XRD、N₂吸附-脱附和TPO对催化剂进行了表征。结果表明, 催化剂的积炭、强酸位酸性降低及比表面积的降低是导致催化剂活性降低的重要影响因素。

关键词: 合成气; 液化石油气; 复合催化剂; 失活; 积炭

中图分类号: TQ517.2 **文献标识码:** A

Direct synthesis of LPG from syngas in a single-tube reactor

LÜ Yong-xing^{1,2}, XU Hai-yan³, ZHOU Yi¹, CHEN Jian¹, WU Chuang-zhi¹

(1. Key Laboratory of Renewable Energy,
Guangzhou Institute of Energy Conversion, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China;
2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China;
3. Energy Research Institute Co.,
Ltd of Henan Academy of Sciences, Key Biomass Energy Lab of Henan Province, Zhengzhou 450008, China)

Abstract: A hybrid catalyst for the direct synthesis of liquefied petroleum gas (LPG) from syngas was prepared through mechanical mixing of methanol synthesis catalyst with dehydration catalyst; its catalytic performance was tested in a single-tube reactor with a simulated biogas at 220~330℃, 1.2~5.1 MPa and a space velocity of 500~3 000 h⁻¹. The results indicated that the hybrid catalyst has a good activity; at 325℃, 2.1 MPa, and a space velocity of 1 500 h⁻¹, CO conversion and LPG content in the hydrocarbons product are 72.36% and 71.21%, respectively. At 325℃ and 2.1 MPa, a stable operation can be realized at a space velocity below 2 500 h⁻¹, whereas the temperature cannot be well controlled at a space velocity over 3 000 h⁻¹, which may lead to the catalyst deactivation. The NH₃-TPD, XRD, N₂ sorption and TPO characterization results suggest that the deposition of coke and decrease of the amount of strong acid sites and surface area are responsible for the catalyst deactivation.

Key words: syngas; liquefied petroleum gas; hybrid catalyst; catalyst deactivation; coke deposition

近年来,随着化石能源的不断消耗和温室气体对环境的影响,新型可再生能源的开发成为世界研究的热点^[1]。由生物质气化成液体燃料(甲醇、二甲醚和低碳烃类),是理想的碳中性绿色燃料,将其用作城市交通和民用燃料,已经引起全世界的广泛关注^[2]。现阶段,LPG的主要来源是以烷烃为主的油田伴生气和石油精练过程中的副产物。

由合成气一步法制备LPG可在甲醇合成催化剂和脱水催化剂组成的双功能催化剂上合成^[3~5]。相对于两步法合成LPG,一步法具有工艺简单和反应压力低等优点,并且打破了Anderson-Schulz-

Flory规律的限制,使LPG的生成在热力学上十分有利。Zhang等^[6,7]对HZSM-5、USY、β型分子筛在合成LPG中脱水性能进行比较,得出合成LPG过程中,HZSM-5型分子筛最佳反应温度为325℃。Zhang等^[6]和Ge等^[8,9]通过复合催化剂一步法合成了LPG,CO转化率和LPG选择性均高于70%。马现刚等^[10~12]利用SAPO-11分子筛进行改性,然后与甲醇合成催化剂制得LPG催化剂,并对催化剂进行积炭和失活分析。

实验模拟生物质合成气,采用自制双功能催化剂,在单管实验装置上进行一步法合成LPG实验研

收稿日期: 2014-08-15; 修回日期: 2014-11-03。

基金项目: 国家科技支撑计划(2012BAA09B03); 广东省战略新兴产业项目(2012A032300019)。

联系作者: 吴创之, Tel: 020-87057688, E-mail: wucz@ms.giec.a.cn。

究,对新鲜催化剂及稳定反应 60 h 后的催化剂进行表征。系统地考察反应温度、压力和空速对合成结果的影响,结合 NH_3 程序升温脱附 (NH_3 -TPD)、程序升温氧化 (TPO)、XRD 及 BET 表征方法,分析反应前后及不同位置催化剂的变化,解释催化剂失活原因。其中,单管实验是根据放大过程中,取列管式反应器中一根反应管进行的实验过程,其结果可以无限接近工业化应用数据,对工业放大过程具有实际意义。

1 实验部分

1.1 催化剂的制备与装填

实验所用合成 LPG 双功能催化剂由甲醇合成催化剂与脱水催化剂组成。其中,甲醇合成催化剂采用乙醇做溶剂的草酸盐沉淀法制得。按照 $\text{Cu}:\text{Zn}:\text{Al} = 6:3:1$ 物质的量比,以乙醇作溶剂,配制 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 混合溶液。根据沉淀金属离子所需草酸量的 1.2 倍,配制草酸溶液。将硝酸盐混合溶液快速加入草酸溶液中,快速搅拌,老化,蒸发溶剂,经程序升温焙烧制得。脱水催化剂 HZSM-5 ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 38$, 比表面积为 $360 \text{ m}^2/\text{g}$, 结晶度 = 95) 由南开大学催化剂厂提供。将制备的甲醇合成催化剂与 HZSM-5 粉碎至 80 目以下,加入一定量的成型剂后,通过成型机压片至 $\varphi 5 \times (4 \sim 6)$ mm 规格。

催化剂的装填分为上中下三层,上层和下层为惰性陶瓷拉西环 ($\varphi 3 \times (4 \sim 6)$ mm), 分别装填 10 cm 高;中间装填 LPG 催化剂 (600 g) 与拉西环混合物,其体积比约为 1:1,总体积约为 0.001 m^3 。

1.2 催化剂的性能评价

催化剂的性能评价在连续单管固定床反应装置上进行,单管长度 1 200 mm,内径约 40 mm。采用的还原气由 H_2 和 N_2 组成, H_2 含量的变化由初始的 $\leq 5\%$ 含量,随着温度升高及还原反应的进行,最终 H_2 含量达到 20% 左右,直至还原进行彻底。整个催化剂还原过程按一定程序升温进行,即由室温经 110、140、160、220 和 270 $^\circ\text{C}$ 进行还原,还原气空速控制在 $500 \sim 1\,500 \text{ h}^{-1}$ 。

合成气的配比依据^[13]生物质富氧-水蒸气气化初步净化,脱除 CO_2 后合成气组分,采用钢瓶气通过气柜混合成一定比例, $V(\text{H}_2) = 40\% \sim 48\%$ 、 $V(\text{CO}) = 35\% \sim 42\%$ 、 $V(\text{CO}_2) = 4\% \sim 8\%$ 、 $V(\text{N}_2) = 4\% \sim 12\%$,其中, H_2/CO 体积比为 1.10 ~ 1.20 的模拟生物质合成气。还原结束后,转换合成气,催化剂评价

条件为温度 ($220 \sim 330 \text{ }^\circ\text{C}$)、压力 ($1.2 \sim 5.1 \text{ MPa}$) 和空速 ($500 \sim 3\,000 \text{ h}^{-1}$) 条件下考察催化剂的性能,另外,对催化剂的稳定性进行了实验研究。实验的测试数据全部为调整成条件稳定后 1 h 取样分析。

1.3 产物分析与催化剂表征

反应产物保持在 110 $^\circ\text{C}$ 进入在线 FID 和 TCD 色谱 (GC9800) 分析。其中,FID 色谱分离柱选用 Porapak-Q ($3 \text{ m} \times 3.175 \text{ mm}$),载气用 N_2 ;TCD 色谱分离柱选用 TDX-01 ($3 \text{ m} \times 3 \text{ mm}$),载气用 He。尾气中 N_2 、 CO 、 CO_2 、 CH_4 、 H_2 等永久性气体通过 TCD 检测。 CH_4 、甲醇 (MeOH)、二甲醚 (DME)、 C_2 、 C_3 、 C_4 、 C_5 等通过 FID 检测。色谱采用内标法确定各组分的摩尔分数,TCD 采用 N_2 作为内标物,FID 用 CH_4 做内标物。两色谱之间用 CH_4 关联,通过 TCD 检测到 CH_4 的浓度,关联到 FID 上,从而确定 FID 检测到的摩尔分数,然后归一化。

NH_3 -TPD 表征在天津先权仪器厂生产的 TP-5000 型多功能吸附仪上进行,催化剂用量 100 mg,样品程序升温至 150 $^\circ\text{C}$ 并在此温度下 N_2 吹扫 30 min,然后脉冲吸附 NH_3 ,降温至 50 $^\circ\text{C}$ 吹扫物理吸附的 NH_3 ,最后从 50 $^\circ\text{C}$ 程序升温到 800 $^\circ\text{C}$ 脱附 NH_3 ,升温速率 10 $^\circ\text{C}/\text{min}$ 。催化剂反应前后的物相在 XRD-6100 型 X 射线衍射仪上进行分析。Co $K\alpha$ 射线,石墨单色器,管电压 40 kV,管电流 30 mA, $5^\circ \sim 85^\circ$ 扫描,闪烁计数器记录。催化剂比表面积检测使用美国 Quantachrome 公司的全自动程序升温化学吸附分析仪 (Autosorb-iQ-C/ChemBET Pulsar),样品在 200 $^\circ\text{C}$ 预处理 720 min 后测定,使用 BET 方法计算比表面积。催化剂的积炭分析采用 TPO 技术对催化剂表面积炭进行研究,在美国 Quantachrome 公司的全自动程序升温化学吸附分析仪上进行测试,催化剂装量为 40 mg,样品在 He 吹扫下以 10 $^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温至 200 $^\circ\text{C}$,恒温 1 h,然后降至 40 $^\circ\text{C}$,切换成含 3.99% 氧气的氮氧混合气进行 TPO 实验,气体流量 60 mL/min,升温速率 10 $^\circ\text{C}/\text{min}$ 。

2 结果与讨论

2.1 反应条件对合成结果的影响

2.1.1 反应温度和压力对 CO 转化率的影响

温度和压力都是反应的重要参数,温度的升高和压力的增大都能促使反应速率增加。由合成气一步法合成 LPG 是体积缩小的反应,增大压力将使反应向右进行,但会增加系统压缩功,因此,需寻找反

应压力与 CO 转化率的最佳结合点。图 1 为 2.1 MPa、1 500 h⁻¹ 时,温度对 CO 转化率的影响及 325 °C、1 500 h⁻¹ 时压力对 CO 转化率影响。表 1 为 GHSV=1 500 h⁻¹、2.1 MPa 时,不同温度条件下,中间产物与目标产物的分布。

由图 1 可知,合成 LPG 过程中,当压力低于 2.1 MPa 时,随反应压力增大,CO 转化率升高较快,当压力达到 2.1 MPa 后,CO 转化率随压力增大进一步缓慢升高,因此,合成 LPG 过程中,最佳的反应压力为 2.1~3.1 MPa,此研究与 Zhang 等^[7] 及前期研究结果^[14] 相符。同时可以看出,随着反应温度升高 CO 转化率随之升高,当升高至 270 °C 左右时,随之降低,290 °C 后又随温度升高而升高,达到 325 °C 时,CO 转化率达到最高值。

表 1 不同温度下中间产物与目标产物的分布

Table 1 Distribution of the intermediate and target product at different temperatures

Reaction temperature $t/^\circ\text{C}$	220	250	270	290	310	325	330
CO conversion $x/\%$	23.68	42.46	62.32	57.72	63.43	72.36	66.35
DME+MeOH $w/\%$	8.72	12.31	18.62	9.98	1.29	0.08	0.03
C ₃ +C ₄ $w/\%$	12.86	29.32	46.8	52.63	66.31	71.21	62.62

GHSV=1 500 h⁻¹, 2.1 MPa

由表 1 和图 1 可知,随反应温度的升高,产物中二甲醚和甲醇的含量先升高后降低,CO 转化率也是先升高后降低,在 270 °C 时出现一个次峰值,温度继续升高至最佳反应温度 325 °C 时,CO 转化率达到最大值的 72.36%,此时二甲醚与甲醇的含量不足 0.1%,目标产物 C₃+C₄ 的含量达到最大值的 71.21%。结合前期研究^[14] 与实验结果,可以得出,在 270 °C 时,中间产物中部分二甲醚和甲醇未被进一步脱水生成碳氢化合物,此时催化剂具有一个次活性高位。随着温度继续升高,CO 转化率略有降低,说明此时甲醇合成催化剂与脱水催化剂协同作用达到最低点,反应温度继续升高后,甲醇和二甲醚继续脱水,碳氢化合物产率提升,在 325 °C 时达到 CO 转化率和目标产物含量最大化。

2.1.2 空速对反应结果的影响

图 2 为设定温度 325 °C、压力 2.1 MPa 条件下,空速对反应结果的影响。表 2 为 325 °C、2.1 MPa 条件下,各典型空速条件下 CO 转化率及碳氢化合物产物分布。由图 2 可知,随着空速的增加,在空速低于 2 500 h⁻¹ 时,CO 转化率缓慢降低,反应温度控制稳定在 325 °C 左右波动,当空速进一步提升至 3 000 h⁻¹ 时,CO 转化率骤然降低,而反应温度迅速

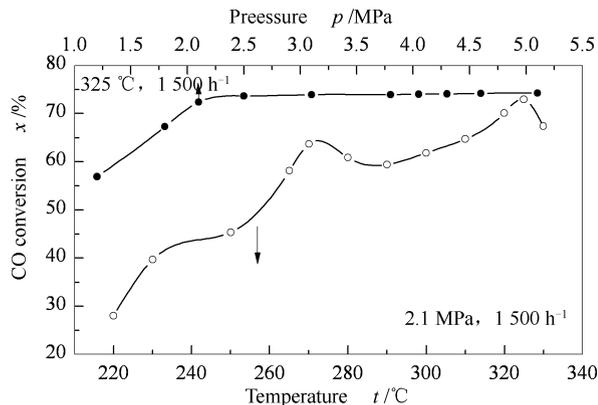


图 1 温度和压力对 CO 转化率的影响

Figure 1 Effect of temperature and pressure on the CO conversion for the direct synthesis of LPG from syngas

升高至 469.8 °C。其原因是合成 LPG 过程是剧烈放热反应,空速增大后,反应放出的热量迅速增加,而反应热没有及时传递出去,反应器内部温度迅速升高,催化剂烧结,活性降低,CO 转化率降低。

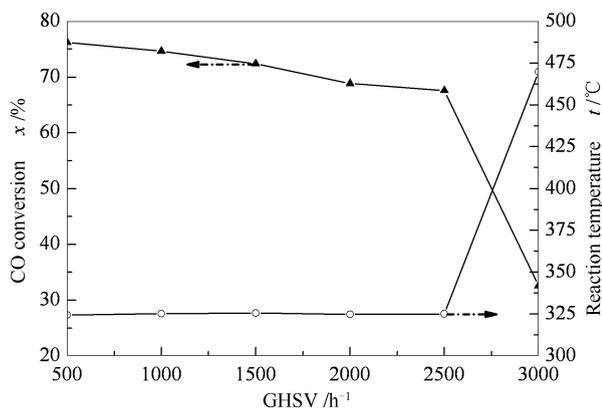


图 2 空速对 CO 转化率及反应温度的影响

Figure 2 Effect of GHSV on CO conversion and bed temperature

同时由表 2 可以看出,在 1 500~2 500 h⁻¹,目标产物 LPG 占碳氢化合物比例接近。因此,可以确定,在放大反应器过程中,合成空速应控制在 2 500 h⁻¹ 以内,最佳在 1 500~2 500 h⁻¹;如果合成气中氢碳比低,CO+H₂ 值低于实验原料气,合成过程中空速可以适当提升。

表2 不同空速下的各产物分布

Table 2 Hydrocarbon distribution obtained with different GHSV values

GHSV /h ⁻¹	CO conversion <i>x</i> /%	Hydrocarbon distribution <i>w</i> /%					
		C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	C ₃ +C ₄
500	76.23	23.89	17.32	28.96	25.34	4.49	54.3
1 000	74.65	11.42	19.34	34.32	31.56	3.36	65.88
1 500	72.36	8.35	18.27	37.03	34.18	2.17	71.21
2 000	68.82	7.96	16.89	36.59	35.62	2.94	72.21
2 500	67.56	8.39	18.03	35.42	34.34	3.82	69.76
3 000	32.56	35.62	22.35	15.68	21.36	4.99	37.04

2.2 温度控制及催化剂稳定性评价

合成气一步法制备 LPG 的中间反应过程包括甲醇合成、甲醇脱水至二甲醚及二甲醚进一步脱水合成碳氢化合物的几个反应,并且中间过程都是放热反应。因此,反应过程中需要达到热力学平衡,才能使整个实验过程稳定的进行。图3为2.1 MPa、1 500 h⁻¹时,导热油温度、反应温度及CO转化率随反应时间的变化。

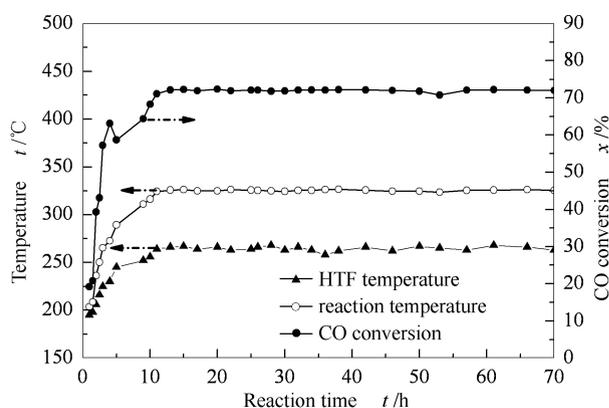


图3 温度控制及催化剂稳定性评价

Figure 3 Temperature control and catalyst stability test

催化剂通程序升温还原后,需要转换合成气进行合成 LPG 过程。为了使反应趋于温和,初始导热油温度降低至 195 °C 后,转换合成气进行合成反应,在低空速、低温度的条件下升压至反应压力 2.1 MPa,然后调整空速至反应空速 1 500 h⁻¹时,然后缓慢升温至最佳反应温度的 325 °C 左右停止升温。由图3可知,整个稳定期持续约 10 h,然后整个反应系统热力学达到平衡。系统稳定后,导热油供热温度在 265 °C 左右上下波动,反应温度在最佳的反应温度 325 °C 上下波动,整个反应过程,CO 转化率一直稳定在 72% 左右,稳定反应 60 h 后,转化率没有降低。由图3还可知,系统稳定后,导热油的温度一直比反应温度低 60 °C 左右,其原因是反应放出的热量使系统温度升高,当达到一定温度后,反应热

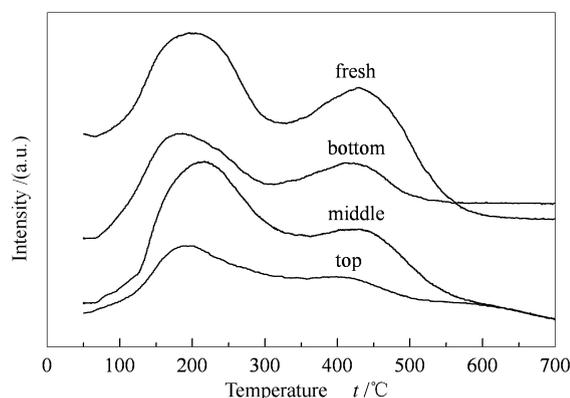
与导热油循环带出热量平衡,系统稳定。导热油和内部反应温度与合成气组分、反应压力、反应空速、催化剂活性和导热油流速及流量等参数有关。

2.3 催化剂的表征

反应后的催化剂样品是通过含 4% 氧气的氮氧混合气体对催化剂进行钝化,然后分别取单管反应器上、中、下三个位置的催化剂,然后对新鲜催化剂及反应后各个位置催化剂进行表征分析。

2.3.1 催化剂的酸性表征

对于强酸位酸性较强及较多的酸量脱水催化剂有助于 CO 转化率提高,提升 LPG 的产率^[9]。图4为反应前及反应后不同位置催化剂 NH₃-TPD 谱图。

图4 催化剂的 NH₃-TPD 谱图Figure 4 NH₃-TPD profile of the fresh hybrid catalyst and the used catalysts taken at different positions of the single tube reactor

由图4可知,脱附温度为 215 及 420 °C 附近的氨脱附峰分别对应催化剂的弱酸中心和强酸中心,新鲜催化剂的强酸中心明显多于反应后的强酸中心。对于反应后不同位置催化剂 NH₃-TPD 谱图分析,其强酸中心的酸性强弱顺序为 bottom>middle>top,因此,可以说明,随着反应的进行,反应器中催化剂强酸位酸性降低由快到慢顺序为 top>middle>bottom。

2.3.2 催化剂的物相表征

图5为反应前及反应后不同位置的催化剂XRD谱图。由图5可知,反应前后的关于HZSM-5的谱图变化不大,从而可以得出反应前后分子筛晶体结构几乎没有变化。比较反应前后催化剂,CuO(111)变化不大,CuO(002)物相降低比较明显,其峰强弱顺序为 fresh>top>middle>bottom,可以说明CuO(002)更容易还原至Cu(111)。同时还可以看出,还原/反应后的催化剂中出现了Cu(111)物相,是催化剂中合成甲醇的活性中心位^[15,16]。随着反应的进行,Cu(111)被缓慢氧化变成CuO(002)至催化剂活性位减少,根据催化剂装填位置可以确定,随反应进行,催化剂活性由上到下的顺序降低。

2.3.3 催化剂的孔结构表征

图6为催化剂的N₂吸附-脱附等温线和孔径分

布。表3为催化剂的孔结构性质。

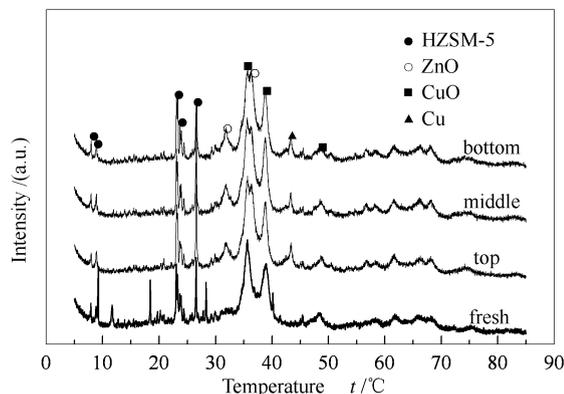


图5 催化剂的XRD谱图

Figure 5 XRD patterns of the fresh hybrid catalyst and the used catalysts taken at different positions of the single tube reactor

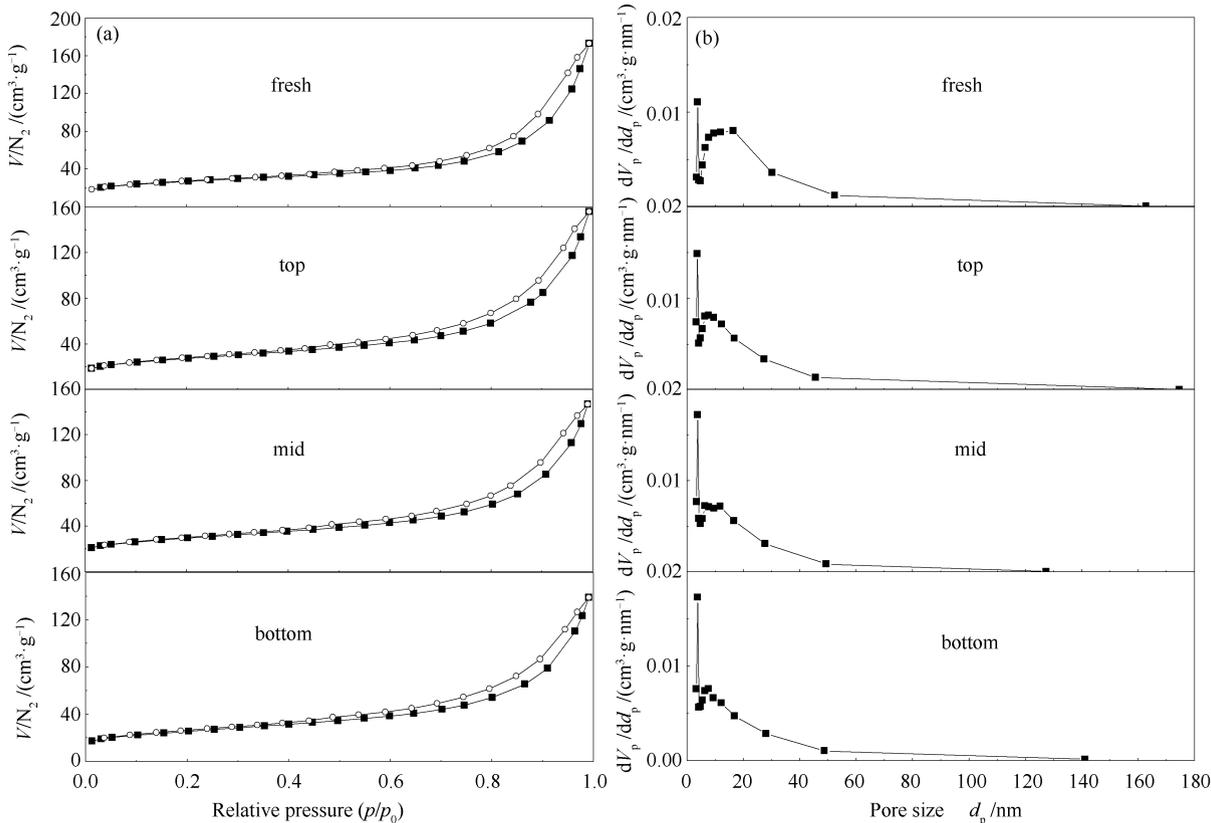


图6 催化剂的N₂吸附-脱附等温线和孔径分布

Figure 6 N₂ adsorption-desorption isotherms (a) and pore diameters distribution (b) of the fresh hybrid catalyst and the used catalysts taken at different positions of the single tube reactor

由图6和表3可知,反应后催化剂的比表面积低于新鲜催化剂比表面积,其大小顺序为: fresh>bottom>middle>top。针对反应后的催化剂,其顺序与催化剂的酸性变化趋势相符,表明催化剂比表面积降低可能是催化剂失活的又一因素。从图6还可

知,催化剂的最可几孔径大小顺序为 fresh>middle≈bottom>top。其原因可能是催化剂在还原后最可几孔径略微变小,然后随着反应积炭,最可几孔径由上到下的顺序变小。

表3 催化剂的孔结构性质

Table 3 Pore structure properties of the fresh hybrid catalyst and the used catalysts taken at different positions of the single tube reactor

Catalyst	$A/(m^2 \cdot g^{-1})$	$v_p/(mL \cdot g^{-1})$	d_p/nm
Fresh	164.070	0.249	3.746
Top	139.034	0.222	3.680
Middle	146.328	0.203	3.722
Bottom	150.467	0.196	3.721

2.3.4 催化剂的积炭测定

图7为反应前及稳定反应后60 h不同位置催化剂的TPO谱图。

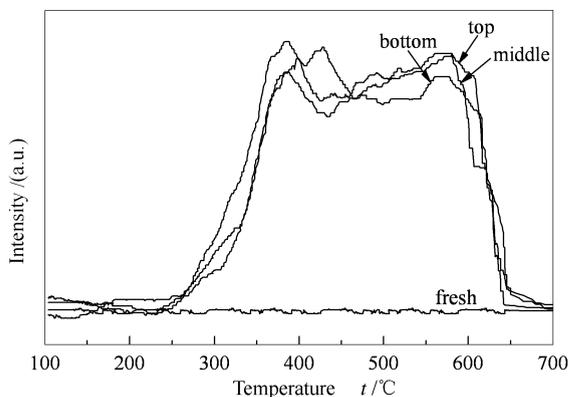


图7 催化剂的TPO谱图

Figure 7 TPO profile of the fresh hybrid catalyst and the used catalysts taken at different positions of the single tube reactor

参考文献

- [1] 刘华敏, 马明国, 刘玉兰. 预处理技术在生物质热化学转化中的应用[J]. 化学进展, 2014, **26**(1): 203-213.
(LIU Hua-min, MA Ming-guo, LIU Yu-lan. Applications of pretreatment in biomass thermo-chemical conversion technology[J]. Prog Chem, 2014, **26**(1): 203-213.)
- [2] HAMELINCK C N, FAALJ P C. Future prospects for production of methanol and hydrogen from biomass[J]. J Pow Sources, 2002, **111**(1): 1-22.
- [3] ASAMI K, ZHANG Q, LI X H, ASAOKA S, FUJIMOTO K. Selective synthesis of LPG from synthesis gas[J]. Stud Surf Sci Catal, 2004, **147**: 427-432.
- [4] ZHANG Q, LI X, ASAMI K, ASAOKA S, FUJIMOTO K. A highly stable and efficient catalyst for direct synthesis of LPG from syngas[J]. Catal Lett, 2005, **102**(1/2): 51-55.
- [5] GE Q J, LI X H, FUJIMOTO K. Application of modified beta zeolite in the direct synthesis of LPG from syngas[J]. Stud Surf Sci Catal, 2007, **170**: 1260-1266.
- [6] ZHANG Q W, LI X H, ASAMI K, ASAOKA S, FUJIMOTO K. Synthesis of LPG from synthesis gas[J]. Fuel Process Technol, 2004, **85**: 1139-1150.
- [7] ZHANG Q W, LI X H, ASAMI K, ASAOKA S, FUJIMOTO K. Direct synthesis of LPG fuel syngas with the hybrid catalyst based on modified Pd/SiO₂ and zeolite[J]. Catal Today, 2005, **104**(1): 30-36.
- [8] GE Q J, LI X H, KANEKO H, FUJIMOTO K. Direct synthesis of LPG from synthesis gas over Pd-Zn-Cr/Pd-β hybrid catalysts[J]. J Mol Catal A: Chem, 2007, **278**(1/2): 215-219.
- [9] GE Q J, LIAN Y, YUAN X H, LI X H, FUJIMOTO K. High performance Cu-ZnO/Pd-β catalysts for syngas to LPG[J]. Catal Commun, 2008, **9**(2): 256-261.
- [10] MA X G, GE Q J, MA Y C, XU H Y. Synthesis of LPG via DME from syngas in two-stage reaction system[J]. Fuel Process Technol, 2013, **109**: 1-6.
- [11] 马现刚, 葛庆杰, 方传艳, 马俊国, 徐恒泳. 合成气制液化石油气复合催化剂的性能[J]. 催化学报, 2010, **31**(12): 1501-1506.
(MA Xian-gang, GE Qing-jie, FANG Chuan-yan, MA Jun-guo, XU Heng-yong. Hybrid Catalysts for Liquefied Petroleum Gas Synthesis from Syngas[J]. Chin J Catal, 2010, **31**(12): 1501-1506.)
- [12] 马现刚, 葛庆杰, 徐恒泳. 复合催化剂上合成气一步法制备液化石油气的研究[J]. 燃料化学学报, 2013, **41**(8): 1010-1014.

由图7可知,新鲜催化剂无氧耗峰,反应后的催化剂积炭耗氧峰在520~650℃,不同位置催化剂积炭量顺序为top>middle>bottom,和比表面积降低的次序一致。由于催化剂表面的积炭,阻碍了分子筛强酸中心和甲醇合成活性中心的接触,致使CO转化率降低。积炭越多,CO转化率下降越快。此外,积炭还可能覆盖了活性中心Cu,致使目标产物LPG含量降低。

3 结论

单管及放大实验过程中,反应空速会有一个极限值,高于此极限值时,反应放出的热量会使温度迅速升高,造成催化剂烧结活性迅速降低。而实验的空速极限值为2500~3000 h⁻¹。

在单管实验中,该催化剂最佳的反应条件为325℃、2.1~3.1 MPa、1500~2500 h⁻¹。在325℃、2.1 MPa、1500 h⁻¹条件下,CO转化率达到72.36%,LPG占烃类产物的71.21%。

通过XRD物相分析,CuO(002)更容易还原至Cu(111)使催化剂具备活性。综合分析NH₃-TPD、BET和TPO表征结果,催化剂的酸性、比表面积及积炭量都影响催化剂的活性,致催化剂位置失活顺序是top>middle>bottom。因此,抑制积炭、稳定酸性及增大比表面积是提升催化剂性能及稳定性的重要因素。

- (MA Xian-gang, GE Qing-jie, XU Heng-yong. Direct synthesis of liquefied petroleum gas from syngas over hybrid catalyst[J]. J Fuel Chem Technol, 2013, 41(8): 1010-1014.)
- [13] LV Y X, WANG T J, WU C Z, MA L L, ZHOU Y. Scale study of direct synthesis of dimethyl ether from biomass synthesis gas[J]. Biotechnol Adv, 2009, 27(5): 551-554.
- [14] 吕永兴, 王铁军, 李宇萍, 吴创之, 马隆龙. 生物质合成气一步合成 LPG 的实验研究. 燃料化学学报, 2008, 36(2): 246-249. (LÜ Yong-xing, WANG Tie-jun, LI Yu-ping, WU Chuang-zhi, MA Long-long. Direct synthesis of liquefied petroleum gas from biomass synthesis gas[J]. J Fuel Chem Technol, 2008, 36(2): 246-249.)
- [15] LI Y P, WANG T J, YIN X L, WU C Z, MA L L, LI H B, SUN L. Design and operation of integrated pilot-scale dimethyl ether synthesis system via pyrolysis/gasification of corncob[J]. Fuel, 2009, 88(11): 2181-2187.
- [16] SOTIROPOULOS A, MILLIGAN P K, COWIE B C C, KADODWALA M. A structural study of formate on Cu(111)[J]. Surf Sci, 2000, 444(1/3): 52-60.

欢迎订阅第43卷(2015年)《燃料化学学报》

《燃料化学学报》是中国化学会和中国科学院山西煤炭化学研究所主办,科学出版社出版的学术性刊物。创刊于1956年,公开发行。本刊是我国能源领域中重要的学术性期刊。设有研究快报、研究论文、研究简报、综述和知识介绍等栏目。主要报道国内在燃料化学、化工及其交叉学科的基础研究等领域内的科技新成就和最新进展,刊登具有较高学术水平和应用价值的论文,既传播知识,交流学术思想,又促进了经济发展并为培养人才作贡献。

《燃料化学学报》已连续多年入选国内外检索系统,国外如:“CA”“EI”“AJ”“International Chemical Engineering”“Fuel and Energy Abstract”“Coal Abstracts”美国“American Petroleum Institute Central Abstracting and Information Services”“美国剑桥科技文摘(CSA)”等。国内如:《中国学术期刊文摘》《中国化学化工文摘》《中国科学引文数据库》《中国化学文献数据库》《中国科技期刊题名数据库》《中国科技论文统计与分析数据库》《中国矿业文摘》《中国科技论文统计与分析》等;连续几年入选“CA”千种表。已成为《中国期刊网》《中国学术期刊(光盘版)》全文收录期刊、《中国学术期刊综合评价数据库》源期刊、《万方数据系统期刊数据库》源期刊,2001年度获新闻出版总署授予的“中国期刊方阵双效期刊”。并多次获国家、中国科学院、华北地区优秀期刊奖。

《燃料化学学报》为月刊,A4开本,128页,全部为铜版纸印刷,每册定价25元,全年300元(含邮资)。欢迎广大读者在当地邮局订阅(邮政代号:22—50)。若需过刊或漏订,可随时与编辑部联系。

联系地址:太原市桃园南路27号《燃料化学学报》编辑部

邮政编码:030001

电话:0351-2025214 4066044

传真:0351-2025214

电子信箱:rlhx@sxicc.ac.cn