

学校编码: 10384  
学号: 20620141151434

分类号 \_\_\_\_\_ 密级 \_\_\_\_\_  
UDC \_\_\_\_\_

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

# 合成气制低碳混合醇催化剂的研发

Development of catalysts for synthesis of higher alcohols  
from syngas

李 丹

指导教师姓名: 陈秉辉 教授

企业导师姓名: 刘跃进 高工

企业导师单位: 福建联合石油化工有限公司

专 业 名 称: 化 学 工 程

论文提交日期: 2017 年 5 月

论文答辩时间: 2017 年 5 月

学位授予日期: 2017 年 月

答辩委员会主席: \_\_\_\_\_

评 阅 人: \_\_\_\_\_

2017 年 5 月

## 厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为( )课题(组)的研究成果,获得( )课题(组)经费或实验室的资助,在( )实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年 月 日

## 厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，  
于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

2. 不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年 月 日

## 摘要

20 世纪 30 年代开发了合成气转化为醇类的技术，但是直到 20 世纪 70 年代末北美石油危机的发生，对该技术的研究才引起人们的重视。从上世纪 80 年代至今，低碳混合醇合成的研究取得了突破性的进展，但迄今为止，该合成工艺仍存在产物选择性低，加氢产物中甲醇和烃类占比高的问题。本文从多壁碳纳米管（CNTs）负载的 Ni-Mo-K 氧化物基催化剂入手，研发出一种新型的多功能合成低碳混合醇催化剂，得到以下若干成果：

### 1. 碳纳米管促进合成气制低碳混合醇 Ni-Mo-K 氧化物基催化剂的研究

用课题组自制的 CNTs 作为载体，利用共沉淀-等体积浸渍法制备 CNTs 促进的 Ni-Mo-K 氧化物基催化剂。实验结果显示，在 pH 为 6.7~7.0 制备的 Ni<sub>1</sub>Mo<sub>1</sub>K<sub>0.1</sub>-5% CNTs 的性能最优，在 4.0 MPa, 563 K, GHSV<sub>(outlet)</sub>=6000 mL/(g h) 的条件下，CO 转化率为 11.3%，总含氧产物选择性达 61.6%（不计 CO<sub>2</sub>），乙醇作为主要含氧产物，选择性达到 21.6%（不计 CO<sub>2</sub>）。

### 2. CO 加氢经甲醇制二甲醚双功能催化剂的研究

CO 加氢经甲醇制二甲醚双功能催化剂由加氢组分和脱水组分组成，本文考察了不同脱水组分（ZSM-5、MCM-22、H $\beta$ 、HY、MOR）、不同添加量（20%~60%）对催化剂性能的影响。实验结果显示，CuZnAl/40%HY 催化剂的性能最佳，其原因是由于 HY 的添加，增加了催化剂的还原难度，使还原得到的 Cu 保持较小的颗粒，有利于 Cu 粒子的分散，获得较大的比表面积，进而提高催化剂的加氢活性；另外催化剂中浓度适宜的强酸位点有助于抑制副产物的形成。

### 3. CO 加氢制低碳混合醇多功能催化剂的研发

在双功能催化剂的基础上，依次混入丝光沸石（MOR）、CuZnAl（CZA）催化剂构成多功能催化剂。实验结果表明，多功能催化剂的组成为 0.05gCZA-2.0gMOR<sup>M24</sup>-0.2gCZA/HY 时性能最好，在 2.0 MPa, 483 K, GHSV<sub>(outlet)</sub>=10000 mL/(g h)（以双功能催化剂中 CZA 为标准）的反应条件下，CO 转化率为 8.2%，加氢产物中乙醇的选择性为 38.5%。对不同硅铝比的分子筛表征发现，所制备的分子筛具有所需的骨架结构；表征结果也表明，分子筛的表面积适宜、B 酸的酸量适宜且强度越强越有利于该催化反应的进行。

**关键词：**CO 加氢；低碳混合醇；Ni-Mo-K 催化剂；合成气制乙醇

## Abstract

Conversion of syngas to alcohols has been known since the 1930's, but the study of fuel alternatives attracted attention only until the North American oil crisis of the late 1970's. From the 1980's to the present, researchers have made breakthroughs in the production of higher alcohols, however the selectivity of the products of is still low and methanol and hydrocarbons account for a high proportion of hydrogenation products. Development of high activity, high selectivity catalyst has become the bottlenecks of industrial application. In this paper, starting from multi-walled carbon nanotubes (CNTs) supported Ni-Mo-K oxide based catalysts, a new multi-functional catalyst was developed. The obtained progress in the present study was briefly described as follow.

### **1. Development of CNTs promoted Ni-Mo-K oxide-based catalysts for higher alcohols from syngas**

With home-made "Herringbone-type" CNTs as support, a type of CNTs -supported Ni-Mo-K oxide-based catalysts for the preparation of higher alcohols from syngas were prepared by co-precipitation-impregnation method. The performance of CO hydrogenation of higher alcohols was evaluated on a pressurized fixed-bed continuous flow reaction system. The results show that  $\text{Ni}_1\text{Mo}_1\text{K}_{0.1}$ -5% CNTs prepared at pH 6.7~7.0 have the best performance. Under the reaction conditions of 4.0 MPa, 563 K,  $\text{GHSV}_{(\text{outlet})}=6000 \text{ mL}/(\text{g h})$ , the catalyst has a CO conversion of 11.3% and the selectivity of total oxygen-containing product was up to 61.6% (excluding  $\text{CO}_2$ ), where ethanol is the predominant oxygen-containing product with a selectivity of 21.6% (excluding  $\text{CO}_2$ ).

### **2. Study on bi-functional catalyst for CO hydrogenation to dimethyl ether via methanol**

The bi-functional catalyst for the hydrogenation of CO to dimethyl ether is composed of hydrogenated and dehydrated component, wherein the different zeolites and the dosage of the used zeolite have marked effect on the performance of the corresponding bi-functional catalyst for CO hydrogenation to dimethyl ether via

methanol. The experimental results show that the performance of CuZnAl/40%HY catalyst is the best. Because the addition of HY increases the difficulty of reduction of copper on the catalyst, the reduced Cu retains smaller particles, which is favorable for the dispersion of Cu particles and then resulted in large specific surface area. This is helpful to improve the hydrogenation activity of the catalyst. In addition, the acid strength of the strong acid sites on the catalyst surface is lower and the suitable acid concentration can inhibit the formation of by-products (hydrocarbons and CO<sub>2</sub>).

### 3. Study on multi-functional catalysts for CO hydrogenation to higher alcohols

On the basis of the bi-functional catalyst, the second (mordenite, MOR) and the third (CuZnAl) catalyst were added successively. Over the 0.05gCZA-2.0gMOR<sup>M24</sup>-0.2gCZA/HY catalyst, under the reaction conditions of 2 MPa, 483 K, GHSV<sub>(outlet)</sub> = 10000 mL/ (g h) (with bi-functional catalyst CZA as the standard), the CO conversion of the catalyst was 8.2%, and the selectivity of ethanol in the hydrogenation product was 38.5%. The characterization of home-made MOR molecular sieves with different Si/Al ratios shows that we successfully constructed the required framework of the molecular sieve. The suitable molecular sieve surface area is favorable for the catalyst activity, the moderate Brönsted acid and the strong Brönsted acid is also benefit to the catalytic reactions.

**Key Words:** CO Hydrogenation; Higher Alcohols; Ni-Mo-K Catalyst; Syngas to Ethanol.

目 录	
<b>第一章 绪论</b> .....	1
<b>1.1 合成气</b> .....	1
<b>1.2 低碳混合醇</b> .....	2
1.2.1 低碳混合醇的用途.....	2
1.2.2 低碳混合醇合成的工艺现状.....	3
1.2.3 低碳混合醇合成反应热力学.....	4
1.2.4 低碳混合醇合成的催化剂体系及机理.....	5
1.2.4.1 改性甲醇合成催化剂.....	5
1.2.4.2 改性 F-T 合成催化剂.....	7
1.2.4.3 贵金属催化剂.....	9
1.2.4.4 钼基催化剂.....	10
1.2.5 催化剂助剂的作用.....	16
1.2.6 原料气组成对低碳混合醇合成的影响.....	18
<b>1.3 分子筛</b> .....	19
1.3.1 分子筛的结构和性质.....	19
1.3.2 分子筛的制备.....	19
1.3.3 分子筛在催化领域的应用.....	21
<b>1.4 本论文的研究目的及研究内容</b> .....	22
<b>参考文献</b> .....	24
<b>第二章 实验部分</b> .....	32
<b>2.1 实验试剂及气体</b> .....	32
<b>2.2 催化剂制备</b> .....	33
2.2.1 $Ni_1Mo_1K_{x-y}\%$ CNT 催化剂的制备.....	33
2.2.2 双功能催化剂的制备.....	33
2.2.3 丝光沸石 (MOR) 的制备.....	34
<b>2.3 催化剂的活性评价</b> .....	34
<b>2.4 产物分析计算方法</b> .....	35

2.5 催化剂物化性能表征.....	36
2.5.1 程序升温 H <sub>2</sub> 还原 (H <sub>2</sub> -TPR) .....	36
2.5.2 程序升温 NH <sub>3</sub> 脱附 (NH <sub>3</sub> -TPD) .....	37
2.5.3 X 射线粉末衍射 (XRD) .....	37
2.5.4 X 射线荧光光谱 (XRF) .....	37
2.5.5 N <sub>2</sub> 物理吸附-脱附 (BET) .....	38
<b>第三章 碳纳米管促进合成气制低碳混合醇 Ni-Mo-K 氧化物基催化</b>	
<b>剂的研究.....</b>	<b>39</b>
3.1 前言.....	39
3.2 催化剂制备参数的优化及活性评价.....	40
3.2.1 Ni <sub>1</sub> Mo <sub>1</sub> K <sub>x</sub> /12.5%CNTs 氧化物基催化剂 pH 的优化.....	40
3.2.2 Ni <sub>1</sub> Mo <sub>1</sub> K <sub>x</sub> /12.5%CNTs 氧化物基催化剂 K 负载量的优化.....	40
3.2.3 Ni <sub>1</sub> Mo <sub>1</sub> K <sub>0.1</sub> /12.5%CNTs 氧化物基催化剂评价条件的优化 .....	42
3.2.4 Ni <sub>1</sub> Mo <sub>1</sub> K <sub>0.1</sub> /y% CNTs 氧化物基催化剂 CNTs 含量的优化.....	42
3.3 本章小结.....	44
参考文献.....	45
<b>第四章 CO 加氢经甲醇制二甲醚双功能催化剂的研究 .....</b>	<b>46</b>
4.1 前言.....	46
4.2 脱水组分沸石分子筛的选择.....	47
4.3 脱水组分沸石分子筛添加量的优化.....	48
4.4 CZA/40%HY 双功能催化剂反应温度和压力的优化.....	49
4.5 催化剂的表征.....	50
4.5.1 H <sub>2</sub> -TPR.....	50
4.5.2 XRD .....	51
4.5.3 BET .....	53
4.5.4 NH <sub>3</sub> -TPD.....	55
4.6 小结.....	56
参考文献.....	58



---

<b>第五章 CO 加氢制低碳混合醇多功能催化剂的研发</b> .....	59
5.1 前言.....	59
5.2 多功能催化剂组成的优化.....	59
5.3 羰基化催化剂硅铝比对多功能催化剂性能的影响 .....	62
5.4 不同硅铝比 MOR 分子筛的表征.....	64
5.4.1 MOR 的组成与结构性能.....	64
5.4.2 XRD .....	65
5.4.3 NH <sub>3</sub> -TPD.....	66
5.5 小结.....	67
参考文献.....	69
<b>第六章 总结与展望</b> .....	70
<b>附录：攻读硕士学位期间发表的研究论文</b> .....	72
<b>致 谢</b> .....	73

## Contents

<b>Chapter 1 Preface</b> .....	1
<b>1.1 Syngas</b> .....	1
<b>1.2 Higher alcohols</b> .....	2
1.2.1 Use of higher alcohols.....	2
1.2.2 Present stuation of higher alcohols synthesis.....	3
1.2.3 Energetics of system of higher alcohols synthesis from syngas .....	4
1.2.4 The main catalysts and mechanism of higher alcohols synthesis .....	5
1.2.4.1 Modified methanol synthesis catalyst.....	5
1.2.4.2 Modified F-T synthesis catalyst.....	7
1.2.4.3 Noble metal catalyst.....	9
1.2.4.4 Molybdenum-based catalyst .....	10
1.2.5 Effect of catalyst promoter.....	16
1.2.6 Effect of feed gas composition on synthesis of higher alcohols .....	18
<b>1.3 Molecular sieves</b> .....	19
1.3.1 Structure and properties of molecular sieves .....	19
1.3.2 Preparation of molecular sieves .....	19
1.3.3 Application of molecular sieves in catalysis.....	21
<b>1.4 Purpose and contents of this paper</b> .....	22
<b>References</b> .....	24
<b>Chapter 2 Experiment</b> .....	32
<b>2.1 Experimental reagents and gases</b> .....	32
<b>2.2 Preparation of catalysts</b> .....	33
2.2.1 Preparation of Ni <sub>1</sub> Mo <sub>1</sub> K <sub>x-y</sub> %CNT catalysts .....	33
2.2.2 Preparation of bi-functional catalysts.....	33
2.2.3 Preparation of mordenite (MOR) .....	34
<b>2.3 Catalyst activity evaluation</b> .....	34
<b>2.4 Caculation and analysis of the products</b> .....	35

<b>2.5 Characterization of catalysts</b> .....	36
2.5.1 H <sub>2</sub> -TPR.....	36
2.5.2 NH <sub>3</sub> -TPD.....	37
2.5.3 XRD .....	37
2.5.4 XRF .....	37
2.5.5 BET .....	38
<b>Chapter 3 Development of CNTs promoted Ni-Mo-K oxide-based catalysts for higher alcohols from syngas</b> .....	39
<b>3.1 Preface</b> .....	39
<b>3.2 Optimization of catalyst preparation parameters and evaluation of its activity</b> .....	40
3.2.1 Optimization of pH on Ni <sub>1</sub> Mo <sub>1</sub> K <sub>x</sub> /12.5%CNTs oxide-based catalyst .....	40
3.2.2 K loadings optimized on Ni <sub>1</sub> Mo <sub>1</sub> K <sub>x</sub> /12.5%CNTs oxide-based catalyst .....	40
3.2.3 Optimization of evaluation conditions over Ni <sub>1</sub> Mo <sub>1</sub> K <sub>0.1</sub> /12.5%CNTs oxide-based catalyst .....	42
3.2.4 Optimization of CNTs contents over Ni <sub>1</sub> Mo <sub>1</sub> K <sub>0.1</sub> /y%CNTs oxide-based catalyst .....	42
<b>3.3 Summary</b> .....	44
<b>References</b> .....	45
<b>Chapter 4 Study on bi-functional catalyst for CO hydrogenation to dimethyl ether via methanol</b> .....	46
<b>4.1 Preface</b> .....	46
<b>4.2 Selection of dehydrated component molecular sieves</b> .....	47
<b>4.3 Optimization of molecular sieves adding amount</b> .....	48
<b>4.4 Optimization of reaction temperature and pressure of CZA/40%HY bi-functional catalyst</b> .....	49
<b>4.5 Charaterization of catalysts</b> .....	50

---

4.5.1	H <sub>2</sub> -TPR.....	50
4.5.2	XRD .....	51
4.5.3	BET .....	53
4.5.4	NH <sub>3</sub> -TPD.....	55
<b>4.6</b>	<b>Summary.....</b>	<b>56</b>
	<b>References .....</b>	<b>58</b>
 <b>Chapter 5 Study on multi-functional catalysts for CO</b>		
	<b>hydrogenation to higher alcohols.....</b>	<b>59</b>
<b>5.1</b>	<b>Preface.....</b>	<b>59</b>
<b>5.2</b>	<b>Optimization of mul-tifunctional catalyst composition.....</b>	<b>59</b>
<b>5.3</b>	<b>Impact of MOR Si/Al ratio of mul-tifunctional catalyst performance.....</b>	<b>62</b>
<b>5.4</b>	<b>Characterization of MOR with different Si/Al ratios.....</b>	<b>64</b>
5.4.1	Composition and structure properties of MOR.....	64
5.4.2	XRD .....	65
5.4.3	NH <sub>3</sub> -TPD.....	66
<b>5.5</b>	<b>Summary.....</b>	<b>67</b>
	<b>References .....</b>	<b>69</b>
 <b>Chapter 6 Summary and prospect.....</b>		
	<b>70</b>	<b>70</b>
 <b>Appendix: List of publication.....</b>		
	<b>72</b>	<b>72</b>
 <b>Acknowledgements.....</b>		
	<b>73</b>	<b>73</b>

## 第一章 绪论

能源是人类活动的物质基础。根据《BP 世界能源统计年鉴》2016 数据显示，在全球范围内，石油依旧是最主要的燃料，它以 32.9% 的份额在全球能源消费市场中占据第一大燃料的位置，煤炭以 29.2% 的份额位居第二，2015 年的勘探表明，世界煤炭储量足以满足未来 114 年的全球生产需要，远远高于石油（50.7 年）和天然气（52.8 年），是当前发现的储采比最高的化石燃料。我国拥有丰富的煤炭资源，据《BP 世界能源统计年鉴》2016 数据显示，中国能源消费中有 64% 是煤炭，虽然与往年相比比例有所下降，但是煤炭还是我国能源消费的主导燃料。然而煤炭资源简单粗放的利用方式，带来了含碳资源的浪费以及环境污染等社会问题，合理的利用自然资源、积极的探寻和开发新的能源体系的重要性日益突现出来。

C<sub>1</sub> 化学的发展为能源新路线（特别是煤炭洁净利用）的开发提供了广阔的前景，其中利用煤炭、石油、生物质等资源气化生成的合成气制低碳混合醇是 C<sub>1</sub> 化学的一个重要研究课题，同时这也是一条从煤炭获取洁净能源和重要化工原料的一个重要途径。如果说化石燃料总有枯竭的时候，那么生物质是可再生的，是取之不尽的。

### 1.1 合成气

合成气化学诞生于二十世纪初，1902 年实现了一氧化碳加氢生成甲烷，随后在 1910 年发现了合成气生产氨（NH<sub>3</sub>），接下来的十年中开发了费托合成，然后制造了甲醇和低碳混合醇等<sup>[1]</sup>。合成气现在以多种不同的方式使用，使其可能成为整个化工的基础。合成气是一种气体混合物，H<sub>2</sub> 和 CO 为其主要成分，可以由天然气、煤炭、石油、生物质甚至有机废物制造<sup>[1]</sup>，由合成气制得的化学品很多是清洁的燃料，因此合成气的发展，可以把质量低劣的能源、工业废气、生活垃圾等变为人们可利用的能源，既能提高能源利用率、促进资源循环利用又能保护环境，符合“绿色化学”发展的要求。

合成气的原材料来源广泛，制备方法也具有多样性，目前，得到合成气最主

要的途径有天然气重整、煤气化以及生物质液化，不同的制备方法所得的合成的  $H_2/CO$  的比值不同。天然气重整主要指的是甲烷蒸汽重整，是最早被研究、制备过程较简单的天然气转化为合成气的方法，所得到的合成气  $H_2/CO$  (mol/mol) 比约为 3<sup>[2]</sup>，此外还有甲烷部分氧化 ( $H_2/CO \approx 2$ )，甲烷二氧化碳重整 ( $H_2/CO \approx 1$ )，多种方法耦合 ( $H_2/CO$  可调) 制取合成气。煤气化法是在我国能源结构的大背景下，解决石油危机的一个重要方法，该法得到的合成气的  $H_2/CO$  (mol/mol) 比约为 1。生物质液化分为直接和间接过程，直接过程是利用生物质直接气化得到合成气，间接过程是将生物质快速裂解为生物油后再气化合成合成气，所制得的合成气  $H_2/CO$  (v/v) 比约为 1。

## 1.2 低碳混合醇

### 1.2.1 低碳混合醇的用途

低碳混合醇指两种或两种以上的  $C_1 \sim C_6$  醇类混合物，是一种不含硫和芳香族的间接液化产品，具有非常广阔的应用前景：

(1) 用作清洁汽油添加剂：低碳混合醇与汽油的混合具有许多的工艺优势，如：提升了挥发性和操纵灵活性；改进烃类的溶解度；提高耐水性和燃烧热<sup>[3]</sup>。另外无铅抗爆剂的发展，致使甲基叔丁基醚 (MTBE) 成为运用最普遍的汽油添加剂，但有研究发现，MTBE 会污染地下水源，威胁人类健康<sup>[4]</sup>，部分国家和地区已禁用，这为具有高辛烷值、防爆和抗震性能优越的低碳混合醇的进一步发展提供了一个契机。

(2) 用作替代燃料：与传统的燃料 (汽、柴油) 相比，醇中多了氧元素的存在，正因为有氧的存在使其能够更加完全的燃烧，不仅提高了醇的燃烧效率，而且降低了对环境的污染。醇的热值略低，但当其作为燃料在发动机内燃烧时，最低的空气与燃料化学计量比有助于醇燃烧产生更多的动力<sup>[5]</sup>。

(3) 用作化工原料：甲醇是基础的有机化工原料，可以用来制造甲醛、乙酸、氯甲烷等化工产品；低碳混合醇经分离提纯可得到乙、丙、丁、戊醇等经济价值较高的醇类作为化工基础原料<sup>[6]</sup>。

低碳混合醇的其它潜在用途包括<sup>[3]</sup>：发电用燃料；煤的烷基化和增溶作用；

代替丙烷在液化石油气的应用；煤浆管道输送介质等。

### 1.2.2 低碳混合醇合成的工艺现状

20 世纪初，已有学者研究从合成气直接催化合成低碳混合醇，经过多年的不断探究，开发出了许多的工艺及技术，目前，国外具有代表性的技术路线主要有四种，表 1.1 中列出了这些工艺及其特点。

表 1.1 国外低碳醇合成工艺技术概况<sup>[7,8]</sup>

Table 1.1 Summary of abroad higher alcohols synthesis technology

工艺	总体工艺方案	发展与规模	产物特征
Snam-MAS	改性 Zn-Cr 基甲醇合成催化剂；350-420 °C；12-16 MPa；3000-15000 h <sup>-1</sup>	中试 400 吨/天	粗醇产物含水量 20%；最终产物含水量<0.1%
IFP-Idemitsu	改性 Cu-Co 基 F-T 合成催化剂；260-320 °C；6-10 MPa；3000-6000 h <sup>-1</sup>	中试 2.4 吨/天	C <sub>1-7</sub> 直链醇； 20-70% 低碳醇
Dow-Sygmol	MoS <sub>2</sub> 基催化剂； 290-310 °C；12-14 MPa； 5000-7000 h <sup>-1</sup>	小试	80% 醇选择性；液体中含 75% C <sub>2+</sub> 醇
Lurgi-Octamix	改性 Cu-Zn 基甲醇合成催化剂；270-300 °C；7-10 MPa； 2000-4000 h <sup>-1</sup>	中试 2 吨/天	低碳醇含水 1-2%

从表 1.1 中的数据可以看出，MAS 工艺最成熟，其次是 IFP 工艺。但目前较为先进的技术是 Octamix 工艺和 Sygmol 工艺，它们都具有工艺条件温和，产物中醇的选择性高，而且产物含水量低，脱水所需的能量消耗较另外两种工艺大大降低<sup>[9]</sup>。

国内对合成气直接合成低碳混合醇催化剂研究与工艺技术开发也相当的活跃。单从技术成熟程度作比较，Octamix 工艺最成熟，远远领先于技术难度较大，

仍处于小试阶段的 Sygmol 工艺。但从催化剂制备、工艺成熟度和设备的国产化等方面来看，Octamix 工艺的开发周期相对较短一些<sup>[9]</sup>。除了围绕上述 4 种代表性技术开展研究以外，还有合成气铑(Rh)基催化剂合成低碳醇、醋酸加氢制乙醇技术、生物发酵法制乙醇技术等<sup>[10]</sup>。

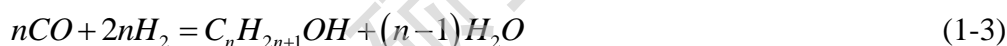
### 1.2.3 低碳混合醇合成反应热力学

CO 加氢制低碳混合醇的反应非常复杂，除了有目标产物低碳混合醇外，还包括 CO<sub>2</sub>、烃类、醛类、酯类等副产物，一般来说，主要考察 F-T 合成反应、甲醇合成反应、C<sub>2+</sub>醇合成反应，水煤气变换反应（WGS）四大类，很多学者已对该体系的反应热力学进行了探索<sup>[3,8,11-13]</sup>。

一个反应在一定的温度下是否能进行，主要根据该反应过程的吉布斯自由能  $\Delta G^0$  的变化来判断，以下是一些主要反应  $\Delta G^0$  (kJ/mol) 的计算式<sup>[3]</sup>：



$$\Delta G^0 = -113.791 + 0.2434T \quad (1-2)$$



$$\Delta G^0 = -160.070n + 46.279 + (24.945n - 0.600) \times 10^{-2}T \quad (1-4)$$



$$\Delta G^0 = -160.070n + 146.609 + (24.945n - 0.600) \times 10^{-2}T \quad (1-6)$$



$$\Delta G^0 = -160.070n + 73.580 + (24.945n - 14.320) \times 10^{-2}T \quad (1-8)$$



$$\Delta G^0 = -34.530 + 3.215 \times 10^{-2}T \quad (1-10)$$

从上述的可以看出，n 值相同时，F-T 合成反应、低碳混合醇合成反应以及烯烃合成反应的  $\Delta G^0$  是按顺序降低的，而  $\Delta G^0$  值越高越不利于反应的进行，即从热力学上分析，生成烯烃是最有利的。但从低碳混合醇产物的分布分析，烯烃的含量要低于混合醇和烷烃的，可以推断该反应还受到动力学的控制。

热力学上分析， $\Delta G^0$  随着温度的改变而改变，温度越高  $\Delta G^0$  越大，对反应



Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to [etd@xmu.edu.cn](mailto:etd@xmu.edu.cn) for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库