

# 费托合成催化剂还原技术研究

王向辉, 许明, 门卓武, 翁力

(北京低碳清洁能源研究所 北京 102209)

**摘要:** 费托合成工艺能否成功运行的关键因素之一为催化剂及其还原工艺的选择。本文简要介绍了费托合成催化的种类及其应用领域。详细介绍了催化剂还原过程, 包括催化助剂的影响、还原过程的晶态结构演化、还原动力学以及还原工艺。最后重点介绍了还原气氛、还原空速、还原温度以及还原压力等还原参数对费托催化剂合成性能的影响。结果表明: 催化剂的还原过程呈现明显的多相还原复杂行为, 合理的助剂添加和还原参数选择有利于提高催化剂的还原性、活性和产品选择性。

**关键词:** 费托合成; 催化剂; 还原工艺; 还原参数

中图分类号: TQ529; TD849

文献标识码: A

文章编号: 1006-6772(2013)05-0054-06

## Research progress on Fischer – Tropsch catalyst reduction technologies

WANG Xianghui ,XU Ming ,MEN Zhuowu ,WENG Li

(National Institute of Clean and Low Carbon Energy Beijing 102209 ,China)

**Abstract:** The success of Fischer – Tropsch synthesis process largely depends on the selection of catalysts and reduction process. Introduce the kinds of catalysts for Fischer – Tropsch synthesis and their application fields. Investigate the reduction process ,containing the influence of catalytic promoter ,crystalline structure evolution ,reduction kinetics and reduction technique. Research the influence of reduction atmosphere ,airspeed ,temperature and pressure on the synthesis performance of Fischer – Tropsch catalyst. The results show that ,the synthesis presents obvious heterogeneous reduction behavior. Moderate promoter and reduction parameters can improve the reducibility ,activity and selectivity of catalyst.

**Key words:** Fischer – Tropsch synthesis; catalyst; reduction process; reduction parameter

## 0 引 言

费托合成(Fischer – Tropsch Synthesis ,F – T)是指由煤或天然气制得的合成气( $H_2 + CO$ )在催化剂上催化合成烃类液体燃料的反应过程,是实现煤间接液化技术的重要环节之一。F – T产品具有无硫、

无氮、低芳烃含量等特点,在环境污染日益严重的今天更具发展潜力<sup>[1-2]</sup>。自1923年F – T合成反应首次被发现以来,F – T工艺技术及其相关基础研究经历了曲折的发展历程,直到近年才取得了长足的进步。南非的Sasol公司在1995年建成了2500桶/d中间馏分油的先进浆态床工业装置SasolII,使用铁

收稿日期: 2013-06-28 责任编辑: 宫在芹

基金项目: 神华集团科技创新项目(ST930012SH12)

作者简介: 王向辉(1977—)男,河北承德人,高级工程师,主要从事费托合成工艺及反应器研究。

引用格式: 王向辉,许明,门卓武,等.费托合成催化剂还原技术研究[J].洁净煤技术,2013,19(5):54-59.

基催化剂将天然气基合成气转化为液体燃料<sup>[1]</sup>。Shell 公司 1993 年投产的 50 万 t/a 中间馏分油的列管式固定床装置使用钴基催化剂将天然气基合成气转化为液体燃料<sup>[3-5]</sup>,这是目前已实现工业应用的仅有的 2 类催化剂<sup>[6]</sup>。费托合成技术成功的关键是开发高活性、高产品选择性和高稳定性的催化剂。

无论采用何种方法制备得到的铁基催化剂或钴基催化剂,均不具备对合成反应起催化作用所需要物理结构和化学状态,只有将它们进一步还原为具有一定的物理化学性质后,才具有催化剂的活性。还原工艺和参数的选择对催化剂的合成反应性能具有重要影响,还原后催化剂的物相组成和晶态结构直接影响催化剂的反应性能和寿命,因此研究催化剂的还原条件对费托合成过程的优化具有重要意义。

新鲜铁基催化剂的物相主要是  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 。 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  对费托合成反应几乎没有活性,但采用  $\text{H}_2$ 、 $\text{CO}$  或合成气( $\text{H}_2 + \text{CO}$ )在一定温度和压力下还原处理后,可以使铁基催化剂的  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  发生物相转变,生成  $\alpha\text{-Fe}$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  以及不同组成的金属碳化物等,而  $\alpha\text{-Fe}$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  和各种碳化铁均被认为是费托合成反应的活性相。Baltrus<sup>[7]</sup>的研究认为不同的还原工艺将分别得到不同的催化剂物相,进而对合成反应的活性和选择性产生影响。近年来大量的研究者对费托催化剂的还原工艺和参数进行了研究,探讨了催化剂助剂、还原气氛、还原温度、还原空速、还原压力及晶态结构等对催化剂的活性和稳定性的影响,进一步得到了催化剂的还原动力学。

## 1 费托合成催化剂的分类

费托合成所用的催化剂有多种,目前具有重要工业应用价值的主要为钴基催化剂<sup>[8]</sup>和铁基催化剂<sup>[9]</sup>。研究表明:钴基催化剂因具有高的单程转化率和不敏感的水煤气变换反应活性,较适合于天然气基合成气( $\text{H}_2/\text{CO} = 1.6 \sim 2.2$ )的转化<sup>[10-11]</sup>;铁基催化剂因具有较高水煤气变换反应活性,更适合于低氢碳比的煤基合成气( $\text{H}_2/\text{CO} = 0.5 \sim 0.7$ )的转化。此外,铁基催化剂因原料来源广、价格便宜及催化活性高而受到广泛关注<sup>[12-13]</sup>。

铁基催化剂分为熔铁催化剂和沉淀铁催化剂

2 种。熔铁催化剂一般应用于高温 F-T 技术,其操作温度为  $300 \sim 350\text{ }^\circ\text{C}$ ,在流化床反应器上进行,主要目标产物为烯烃和汽油、柴油,其代表装置是以 Sasol 为代表的改进流化床反应器。沉淀铁催化剂一般应用于低温 F-T 技术,其操作温度为  $220 \sim 270\text{ }^\circ\text{C}$ ,采用列管式固定床反应器或鼓泡浆态床反应器,目标产物为长链重质烃,经加氢裂化或异构化可生产优质柴油、汽油、煤油、润滑油等,同时可副产高附加产物硬蜡。由于浆态床反应器更适用于低氢碳比的煤基合成气,故近年来不少学者致力于研究与浆态床反应器相匹配的喷雾干燥法制备的微球形沉淀铁催化剂<sup>[14-15]</sup>。

## 2 催化剂还原过程

### 2.1 催化剂助剂的影响

铁基催化剂具有价格低廉、允许操作温度范围广、甲烷选择性低、产物选择灵活性大等优点,首先被 Sasol 公司应用于固定床反应器煤基合成气的转化。在铁基催化剂中加入 Cu、Mn、Mo、K 等助剂可以提高催化剂的活性和稳定性。Cu 助剂的加入能够显著降低催化剂的还原温度以促进催化剂的还原。K 助剂的含量存在一个最佳范围<sup>[16]</sup>,主要是因为 K 含量的提高有利于提高  $\text{CO}$  转化率、降低  $\text{CH}_4$  选择性,但同时也有提高  $\text{CO}_2$  选择性的趋势。Mn 的加入可以明显提升催化剂对低碳烯烃的选择性,同时降低甲烷选择性。Mo 的加入可以很好地稳定催化剂的活性。Zn 助剂对催化剂还原行为的影响较复杂<sup>[17]</sup>,当少量 Zn 加入后,催化剂受  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  抑制作用的影响,炭化程度降低,物相组成主要为  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  和  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ 。随着 Zn 含量的增加,一方面由于 ZnO 的掺杂,催化剂出现了亚稳态的 FeO 相,导致较难还原的  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  部分发生还原;另一方面,催化剂在还原过程中可能出现具有较强氢解离能力的 ZnO 物相,从而表现出较高的还原度。刘征等<sup>[18]</sup>通过阶梯升温还原及等速升温还原实验,发现  $\text{ZrO}_2$  的存在促进了熔铁催化剂的还原反应。

### 2.2 还原过程的晶态结构演化

郑遵凡等<sup>[19]</sup>采用 XRD 原位反应器模拟真实还原条件进行原位 XRD 实验,通过对还原过程的物相跟踪分析和对前驱体、活性相的 XRD 微结构动态演化分析研究了熔铁催化剂还原过程。对于低温 F-

T 工艺的沉淀铁催化剂 Fe - Cu - K - SiO<sub>2</sub> ,Bukur 等<sup>[20-22]</sup> 研究了不同还原气氛下催化剂物相结构的变化。发现催化剂使用 H<sub>2</sub> 还原主要生成 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/α - Fe 的混合物相,并在随后的合成气反应气氛下进一步转化为碳化物相;而在 CO 或合成气中还原则主要形成铁的碳化物或其与微量 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 形成的混合物相。

王承玉等<sup>[23]</sup> 将 F - T 铁催化剂 Fe - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 Fe - SiO<sub>2</sub> 在空气中经一系列预处理并在相同条件下还原,通过原位穆斯堡尔谱和高分辨率电镜考察催化剂的结构和反应性能与金属担体的关系。结果表明:在较低温度下预处理时,随着预处理温度的升高,Fe - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 Fe - SiO<sub>2</sub> 中的铁被还原为 FeO 的比例增加,但达到某一温度(Fe - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 为 650 °C、Fe - SiO<sub>2</sub> 为 480 °C)时出现了转折,即随着预处理温度的升高,FeO 质量分数降低,意味着 MSI 由原来的减弱变为增强,这主要是因为生成了难还原的铝酸铁盐和硅酸铁盐,使 MSI 效应为主。MSI 效应的适当增强对提高低碳烯烃选择性有利。张敬畅等<sup>[24]</sup> 应用 X 射线光电子能谱仪(XPS)和 X 射线衍射仪(XRD)研究超微粒子碳化铁催化剂表面和体相结构,以及催化剂经 H<sub>2</sub> 还原或经 CO/H<sub>2</sub> 混合气还原处理,在 F - T 催化剂表面化学形态和晶体结构变化的动态规律。发现:较稳定的 3 种晶体结构 α - Fe, Fe<sub>3</sub>C 和 γ - Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 构成了 F - T 催化剂的固定体相结构。Fe<sub>3</sub>C 经 H<sub>2</sub> 处理 3 h 后体相完全转变成 α - Fe,这是由于 Fe<sub>3</sub>C 的晶格 C 与解离吸附的 H 结合生成烃类,从催化剂表面脱落下来,被气流带走得到 F - T 产物,Fe<sub>3</sub>C 中的 Fe 被还原成 α - Fe;再经混合气处理,则体相中的 α - Fe 与解离吸附的 CO 结合生成 Fe<sub>3</sub>C 和 γ - Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,当然也有一部分刚刚生成 Fe<sub>3</sub>C 又与解离吸附的 H 结合生成烃类,γ - Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 又被 H<sub>2</sub> 还原成 α - Fe,如此循环构成了碳化铁催化剂在 F - T 反应过程中体相内 Fe 各种形态的循环,而 α - Fe, Fe<sub>3</sub>C 和 γ - Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 构成了动态平衡中非常稳定的碳化铁超微粒子体相的三组分。

黄止而等<sup>[25]</sup> 采用穆斯堡尔谱方法研究了 F - T 用铁催化剂在灼烧、还原及反应后的化学形态变化。研究发现:熔铁、沉淀铁催化剂都是一种晶粒较大的本体铁催化剂,前者主要铁相为 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,部分为 FeO;后者为 α - Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 相。2 种催化剂均具有较好的还原性能,几乎可全部还原为 α - Fe 相。在合

成气中反应后催化剂铁相大部分碳化而形成较稳定的 χ - Fe<sub>5</sub>C<sub>2</sub> 相。铁催化剂中存在明显的助剂、载体与铁的相互作用,这种相互作用导致铁化学形态的变化、新铁相的形成,进而对铁的化学形态及还原、碳化特性产生影响。Wang 等<sup>[26]</sup> 利用在线穆斯堡尔谱研究了催化剂在 H<sub>2</sub> 气氛中的还原路径,发现新鲜催化剂中顺磁态和超顺磁态的 α - Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 均首先被还原为 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>,之后顺磁态的 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 逐渐被还原为 α - Fe,而超顺磁态的 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 则先被还原为 FeO,再被还原为 α - Fe。

### 2.3 还原动力学

徐杰等<sup>[27-28]</sup> 用 TG - DTA - DSC 热分析仪研究了 Cu - Co - Fe 系催化剂在程序升温还原过程的还原动力学,考察了添加组分、焙烧处理等条件对还原过程的影响,探讨了不同种类的沉淀铁催化剂的还原条件。发现催化剂的还原呈多相还原的复杂行为且分阶段进行。第一阶段主要是 Cu, Co 组分的还原,第二阶段为 Fe 组分的还原。由于组分间的交互作用,铁组分的还原容易进行。Co 组分的还原经历了 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> - CoO - Co 的过程;Cu 组分是 CuO 先还原成 Cu<sub>2</sub>O,然后还原为 Cu。应用 Coats - Redfern 法对实验数据进行处理,得到催化剂各组分还原的动力学参数。王洪等<sup>[29]</sup> 利用热重分析仪记录了催化剂在 H<sub>2</sub> 气氛中的还原过程,并利用气固反应模型对还原曲线进行动力学模拟。结果表明:300 ~ 600 °C 焙烧后催化剂的还原过程可用相同的模型拟合,其中由 α - Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 还原为 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 的过程可用一维晶相形成与生长模型或三维相界面反应模型描述,Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 还原为 α - Fe 的过程受二维晶相形成与生长模型控制。而对于 700 °C 焙烧后的催化剂,其还原过程可能受晶相形成与生长模型和收缩核模型的共同影响。随着焙烧温度的提高,催化剂的活化能升高、还原能力减弱。焙烧温度对 α - Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 还原过程的影响大于其对 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> - α - Fe 还原过程的影响。

### 2.4 还原工艺

张金桥等<sup>[30]</sup> 提供了一种浆态床钴基费托合成催化剂的再生方法。首先在一个萃取/气提一体罐中进行催化剂颗粒的重油脱除、液固分离、气提干燥处理,然后将催化剂颗粒转入流化床反应器,采用程序升温气提脱催化剂颗粒表面的重油,再用体

积分数 0.2%~3.0% 的稀释氧气氧化脱除催化剂颗粒中气提后残余的碳氢化合物,将金属氧化至氧化态。氧化后,通入  $H_2$  程序升温还原催化剂,最后将催化剂转入配浆罐,利用费托合成反应合成重油配浆。上海究矿能源科技研发有限公司开发了一种用于费托合成的熔融铁钴催化剂的还原和合成烃方法<sup>[31]</sup>。其采用流化床反应器、Berty 反应器或固定流化床反应器形式,先将催化剂用  $H_2$  或合成气还原,然后催化剂将  $H_2$  和至少一种碳氧化物的原料在含有钾、铝、钙等助剂催化剂存在的反应器中转化为产品。该工艺具有催化剂低温活性高、烃产率高、甲烷选择性低、催化剂反应性能稳定、产品烯烃含量高等特点。

对于沉淀铁基催化剂,目前常用的还原方法是采用浆态床活化反应器<sup>[32-33]</sup>按照一定进口气体组成、温度、压力和空速活化催化剂,存在投资高、操作压力大、活化时间长等问题。神华集团公开了一种费托催化剂的还原方法<sup>[34]</sup>其与低压循环活化得到的催化剂相比,具有较高的  $H_2$ 、CO 及合成气转化率。该方法首先将还原气硫质量分数控制在 0.05  $\mu\text{g/g}$  以下;然后将费托催化剂与液体石蜡混合得均质化的催化剂浆液,用活化的气、惰性气体或  $N_2$  将催化剂浆液压入还原反应器中,最后通过压缩机将脱硫后的原料气及循环气压入还原反应器中,控制还原反应器的压力为 2.5~3.2 MPa、温度为 255~270  $^{\circ}\text{C}$  进行费托催化剂的还原反应。Sasol 公司给出了 F-T 催化剂活化方法的专利,其在温度 245~280  $^{\circ}\text{C}$ 、压力 0.5~2.2 MPa、反应器中总气体 GHSV 至少为 6.0  $\text{L}/(\text{g}\cdot\text{h})$  条件下,在反应器中使铁基催化剂与 CO 或  $H_2/\text{CO}$  混合气接触,从而还原催化剂中处于正氧化态的铁<sup>[35]</sup>。埃克森美孚研究工程公司给出了费托负载型催化剂的活化方法,其用含氢气体在高温下还原以使一部分催化剂还原为金属态,在非氧化气氛下用铵盐、烷基铵盐和弱有机酸或其中至少一种溶液浸渍以使其计算孔体积的 10% 以上被充满,在浸渍液存在下用气态氧化剂氧化,在高温下用含氢气体还原以形成活化催化剂<sup>[36]</sup>。

### 3 还原参数对催化剂合成反应性能的影响

#### 3.1 还原气氛的影响

对 F-T 合成用铁系催化剂的研究表明<sup>[37-38]</sup>:

王向辉等:费托合成催化剂还原技术研究

纯  $H_2$  还原后的催化剂比表面积较高、具有最高的反应活性,用合成气或 CO 还原,因积碳导致催化剂比表面积减小、反应活性降低。但在加入少量 CO 时,催化剂活性随着 CO/ $H_2$  的提高而升高。这主要是因为随着 CO 的加入,催化剂物相中铁碳化物含量上升、 $\text{Fe}^{3+}$  和  $\text{Fe}^{2+}$  含量下降,促进了催化剂的还原与炭化,造成合成产物中烯烃比例增加,故提高还原气体中 CO/ $H_2$  比有利于提高催化剂的烯烃选择性。另有研究者<sup>[20-22]</sup>认为,还原气体中 CO/ $H_2$  比对催化剂的选择性有影响,主要表现在用 CO 还原后的催化剂具有最高的反应活性和烯烃选择性,而经  $H_2$  还原后的催化剂活性和对低碳烃化合物 ( $<C_5$ ) 的选择性最低。

#### 3.2 还原空速的影响

在浆态床反应器中研究了还原空速对铁基催化剂还原及 F-T 合成反应性能的影响<sup>[39]</sup>,发现还原空速影响铁基催化剂还原反应进程。即在较高还原空速下,催化剂易被还原且还原后催化剂的比表面积降低、平均孔径增大;在较低还原空速下,还原形成的高  $\text{CO}_2$  分压对铁物相具有一定的氧化作用,使得还原态催化剂中的  $\text{Fe}^{3+}$  含量增大。还原空速对 F-T 合成产物分布影响不明显,但对催化剂的反应活性和运行稳定性影响较大,即随还原空速的增加,其初活性和最高活性升高,但较低和较高还原空速下还原时催化剂失活速率均较高,适宜的还原空速为 1.0~2.0  $\text{L}/(\text{g}\cdot\text{h})$ 。此外,随着还原空速的增加,催化剂的活性显著提高,选择性有所下降<sup>[37]</sup>。这主要是因为当还原空速增加时,催化剂的诱导期缩短,还原后的催化剂在费托反应过程中将发生进一步碳化,从而需要一定的时间使催化剂的活性上升到平稳的最高活性。还原空速越低,催化剂中铁碳化物活性相的含量越少,所需的诱导时间越长,表现出的活性就较低。

#### 3.3 还原温度的影响

唐庆杰等<sup>[37]</sup>的研究表明,费托反应铁基催化剂的最佳还原温度为 210~280  $^{\circ}\text{C}$ ,在该温度范围内,随温度的升高,催化剂的活性显著增强,更有利于低碳烯烃的生成。但温度过高会大大提高催化剂的碳化速度,容易造成催化剂积炭,堵塞催化剂的孔隙,使催化剂的活性下降,并最终导致催化剂失活。对 Fe-Mo 催化剂的研究表明<sup>[40]</sup>:随还原温度

升高,金属铁晶粒粒径增大,金属铁上的  $H_2$  吸附量先升后降;催化剂还原度提高,反应态催化剂碳化铁含量递增。利用固定床反应器对催化剂合成性能的评价表明:随还原温度提高,催化剂接近稳态时的活性和重质烃选择性( $C_{5+}$ )先升后降,在  $350\text{ }^\circ\text{C}$  时达到最大值,而甲烷选择性则先降后升,在  $400\text{ }^\circ\text{C}$  时达到最小值。在各种还原温度下,所有反应的 CO 转化率均呈现先升高后降低的趋势,在  $350\text{ }^\circ\text{C}$  还原催化剂具有最佳 F-T 合成反应性能。

对沉淀铁催化剂 Fe-Cu-K-SiO<sub>2</sub> 费托合成反应性能影响的研究发现<sup>[39,41-42]</sup> 随还原温度的提高,催化剂的还原和碳化程度加深,低碳烃的选择性逐渐增加。较低的还原温度使催化剂在反应过程中容易失活,当还原温度为  $270\text{ }^\circ\text{C}$  时,催化剂具有最高的反应活性和稳定性。提高还原温度能够有效降低合成反应过程中催化剂的流失、提高催化剂的稳定性。

### 3.4 还原压力的影响

王建华等<sup>[38]</sup> 在浆态床反应器中研究了还原压力对 F-T 合成 Fe-Mn-K-SiO<sub>2</sub> 催化剂织构性质和物相结构变化的影响。发现随还原压力的增加,催化剂中物相晶粒增大,催化剂比表面积下降;在还原压力小于  $0.15\text{ MPa}$  时,随还原压力增加,催化剂中铁碳化物含量增加、 $Fe^{3+}$  的含量降低;在还原压力大于  $0.15\text{ MPa}$  时,还原压力的升高使反应器中  $H_2O/H_2$  比增大,导致催化剂中的部分铁碳化物再氧化,因此催化剂中的铁碳化物含量随还原压力的升高先增加后减少;随还原气氛中 CO 分压的增大,物相中铁碳化物含量增加,有利于催化剂的还原与碳化。

## 4 结论与建议

费托合成工业催化剂还原工艺的选择是煤间接液化合成油装置能否开车成功的关键技术之一,直接影响催化剂的反应活性、运行稳定性、产物选择性和抗磨损性能。总结催化剂助剂对其还原性能的影响,考察还原过程中催化剂的晶态演化,得到还原动力学并在此基础上制定合理的催化剂还原工艺及还原参数具有重要意义。研究发现,催化剂还原过程呈现明显的多相还原复杂行为,合理的助剂添加和还原参数选择有助于提高催化剂的还

原性、活性和产品选择性。费托催化剂的活性相主要是  $\alpha\text{-Fe}$  和  $Fe_xC$ ,针对不同的催化剂,开发了浆态床、流化床及固定床等还原工艺,流化床因操作简单、投资低、效率高有可能成为今后的发展方向。

### 参考文献:

- [1] Dry M E. Technology of the Fischer-Tropsch process [J]. Catal. Rev. Sci. Eng. ,1981 23( 1/2) : 265 - 278.
- [2] Dry M E. The Fischer-Tropsch process: 1950-2000 [J]. Catal. Today 2002 71( 3/4) : 227 - 241.
- [3] Sie S T, Senden M M G, Van Wechem H M H. Conversion of natural gas to transportation fuels via the shell middle distillate synthesis process ( SMDS) [J]. Catal. Today ,1991 8( 3) : 371 - 394.
- [4] Sie S T. Process development and scale up: IV. Case history of the development of a Fischer-Tropsch synthesis process [J]. Rev. Chem. Eng. ,1998 14( 2) : 109 - 157.
- [5] Gerard P, Beenackers A. Kinetics and selectivity of the Fischer-Tropsch synthesis: a literature review [J]. Catal. Rev. Sci. Eng. ,1999 41( 3/4) : 255 - 318.
- [6] Schulz H. Short history and present trends of Fischer-Tropsch synthesis [J]. Applied Catalysis A: General ,1999 186( 1/2) : 3 - 12.
- [7] Baltrus J P, Diehl J R, McDonald M A, et al. Effects of pretreatment on the surface properties of iron Fischer-Tropsch catalysts [J]. Appl. Catal. ,1989 48( 1) : 199 - 213.
- [8] 高海燕, 杨文书, 相宏伟, 等. pH 值对 Co/SiO<sub>2</sub> 催化剂还原性能的影响 [J]. 催化学报, 2002, 23( 5) : 430 - 434.
- [9] Yang J, Liu Y, Chang J, et al. Detailed kinetics of Fischer-Tropsch synthesis on an industrial Fe-Mn catalyst [J]. Ind. Eng. Chem. Res. 2003 42( 21) : 5066 - 5090.
- [10] Jager B. Developments in Fischer-Tropsch technology [J]. Stud. Surf. Sci. Catal. ,1998 119: 25 - 34.
- [11] Van Berge P J, Everson R C. Cobalt as an alternative Fischer-Tropsch catalyst to iron for the production of middle distillates [J]. Stud. Surf. Sci. Catal. ,1997 107: 207 - 212.
- [12] 杨骏, 刘颖, 李苑, 等. Fe-Mn 催化剂对 F-T 合成反应的催化性能 II. 中后期反应性能 [J]. 催化学报, 2003 24( 5) : 343 - 349.
- [13] Wang Y N, Ma W P, Lu Y J, et al. Kinetics modelling of Fischer-Tropsch synthesis over an industrial Fe-Cu-K catalyst [J]. Fuel 2003 82( 2) : 195 - 213.

- [14] Zhao R, Sudsakorn K, Goodwin J G, et al. Passivation of a Co - Ru/ $\gamma$  -  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Fischer - Tropsch catalyst [J]. Catal. Today 2002, 71( 3/4 ): 361 - 367.
- [15] Pham H N, Vier gutz A, Gormley R J, et al. Improving the attrition resistance of slurry phase heterogeneous catalysts [J]. Powder Technol. 2000, 110( 3 ): 196 - 203.
- [16] 吕毅军, 石玉林, 宁文生, 等. 沉淀铁基催化剂助剂对费托反应性能影响的研究 [J]. 神华科技, 2009, 7( 2 ): 77 - 82.
- [17] 王虎林, 杨勇, 王洪, 等. Zn 对沉淀铁催化剂结构及其 F - T 合成性能的影响 [J]. 燃料化学学报, 2012, 40( 1 ): 59 - 68.
- [18] 刘征, 王文祥, 李凡. 添加  $\text{ZrO}_2$  对熔铁催化剂还原的影响 [J]. 燃料化学学报, 1990, 18( 4 ): 370 - 374.
- [19] 郑遗凡, 刘化章, 李小年. 熔铁催化剂还原过程的原位 XRD 研究及活性相的形成机理 [J]. 高等学校化学学报, 2009, 30( 6 ): 1177 - 1182.
- [20] Bukur D B, Okabe K, Rosynek M P, et al. Activation studies with a precipitated iron catalyst for Fischer - Tropsch synthesis: I. characterization studies [J]. J. Catal. 1995, 155( 1/2 ): 353 - 365.
- [21] Bukur D B, Nowcki L, Manne R K, et al. Activation studies with a precipitated iron catalyst for Fischer - Tropsch synthesis: II. reaction studies [J]. J. Catal. , 1995, 155( 1/2 ): 366 - 375.
- [22] Bukur D B, Lang X S, Ding Y J. Pretreatment effect studies with a precipitated iron Fischer - Tropsch catalyst in a slurry reactor [J]. Applied Catalysis A: General, 1999, 186( 1/2 ): 255 - 275.
- [23] 王承玉, 章素, 蔡海林, 等. 费 - 托合成铁催化剂中金属与担体相互作用的考察 [J]. 燃料化学学报, 1989, 17( 2 ): 183 - 188
- [24] 张敬畅, 都沁林, 曹维良, 等. 超微粒子碳化铁催化剂在 F - T 合成中表面形态的研究 [J]. 北京化工学院学报: 自然科学版, 1994, 21( 2 ): 82 - 87.
- [25] 黄止而, 李哲. FT 合成用铁催化剂化学形态的研究 [J]. 燃料化学学报, 1988, 16( 4 ): 313 - 320.
- [26] Wang H, Yang Y, Wu B Sh, et al. Hydrogen reduction kinetics modeling of a precipitated iron Fischer - Tropsch catalyst [J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2009, 308( 112 ): 96 - 107.
- [27] 徐杰, 王文祥, 张家灵. Cu - Co - Fe 催化剂还原行为的研究 [J]. 催化学报, 1991, 12( 2 ): 114 - 119.
- [28] 徐杰, 刘永红, 杜宝石. 沉淀型含铁催化剂的热分析研究 [J]. 郑州大学学报: 自然科学版, 1988( 1 ): 113 - 116.
- [29] 王洪, 杨勇, 吴宝山, 等. 焙烧温度对费托合成铁基催化剂还原动力学的影响 [J]. 催化学报, 2009, 30( 11 ): 1101 - 1108.
- [30] 张金桥, 金沙杨, 许莉, 等. 一种浆态床钴基费 - 托合成催化剂的再生方法: 中国, 200910272348. 5 [P]. 2010 - 05 - 12.
- [31] 孙启文, 刘继森, 张斌, 等. 一种用于费托合成的熔融铁钴催化剂的还原和合成烃方法: 中国, 200710040569. 0 [P]. 2007 - 10 - 10.
- [32] 相宏伟, 郝庆兰, 白亮, 等. 一种浆态床费托合成铁基催化剂的还原方法: 中国, 200410064575. 6 [P]. 2005 - 08 - 10.
- [33] 白亮, 郝庆兰, 刘福霞, 等. 一种浆态床费托合成铁基催化剂的还原方法: 中国, 200410012199. 6 [P]. 2005 - 01 - 12.
- [34] 李导, 石玉林, 王洪学, 等. 费托催化剂的还原方法: 中国, 201210003989. 2 [P]. 2012 - 07 - 11.
- [35] SASOL 技术股份有限公司. 费 - 托催化剂的活化方法: 中国, 200880102983. 2 [P]. 2010 - 08 - 04.
- [36] 埃克森美孚研究工程公司. 费托负载型催化剂的活化: 中国, 03802934. 0 [P]. 2005 - 06 - 08.
- [37] 唐庆杰, 樊劭, 刘博, 等. 还原参数对铁基催化剂 F - T 合成性能的影响 [J]. 洁净煤技术, 2009, 15( 4 ): 51 - 53.
- [38] 王建华, 杨勇, 常杰, 等. 还原参数对 F - T 合成 Fe - Mn 催化剂物相结构的影响 [J]. 天然气化工, 2006( 31 ): 32 - 37.
- [39] 郝庆兰, 白亮, 相宏伟, 等. 还原空速对 Fe/Cu/K/SiO<sub>2</sub> 催化剂浆态床 F - T 合成性能的影响 [J]. 催化学报, 2006, 27( 2 ): 324 - 330.
- [40] 秦绍东, 张成华, 许健, 等. 还原温度对 Fe - Mo 催化剂性质及 F - T 合成性能的影响 [J]. 燃料化学学报, 2012, 40( 2 ): 221 - 228.
- [41] Hao Q L, Bai L, Hao X, et al. Effect of reduction temperature and duration on iron - based catalyst for slurry phase Fischer - Tropsch synthesis [J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2005, 33( 5 ): 590 - 596.
- [42] 郝庆兰, 白亮, 李莹, 等. 浆态床 F - T 合成反应中反应参数对 Fe/Cu/K/SiO<sub>2</sub> 催化剂性能的影响 [J]. 催化学报, 2005, 26( 9 ): 791 - 796.