

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 00107044.4

[43]公开日 2000年10月4日

[11]公开号 CN 1268550A

[22]申请日 2000.3.24 [21]申请号 00107044.4

[30]优先权

[32]1999.3.24 [33]EP [31]99810261.0

[71]申请人 ABB 研究有限公司

地址 瑞士苏黎世

[72]发明人 B·埃利尔森 E·基勒

C·J·刘

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

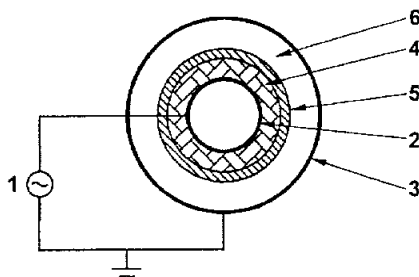
代理人 吴玉和 温宏艳

权利要求书 3 页 说明书 11 页 附图页数 1 页

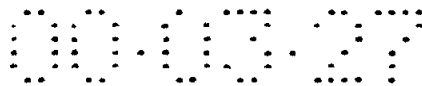
[54]发明名称 合成燃料的方法

[57]摘要

一种把含有至少一种氢源、至少一种氧源和至少一种碳源的正常气态组合物转变成正常液体燃料的方法,其中所说的气态组合物由至少一部分二氧化碳作为所说的碳源和所说的氧源和至少一部分甲烷作为所说的氢源和作为第二碳源组成;所说的方法包括如下步骤:把所说的组合物加到反应器中,该反应器包括第一电极设备、第二电极设备和位于第一和第二电极设备之间的至少一层正常固体电介质材料;在正常固体催化剂的存在下把反应器中的组合物进行电介质屏蔽放电,其中所说的正常固体催化剂选自沸石、铝磷酸盐、硅铝磷酸盐、金属铝磷酸盐和含有 OH 基的金属氧化物;和控制电介质电池放电把气态组合物转变成为正常液体燃料。



ISSN 1008-4274



权 利 要 求 书

1. 一种把含有至少一种氢源、至少一种氧源和至少一种碳源的正常气态组合物转变成正常液体燃料的方法，其中所说的气态组合物由至少一部分作为所说碳源和所说氧源的二氧化碳，和至少一部分作为所说氢源和作为第二碳源的甲烷组成；所说的方法包括如下步骤：

把所说的组合物加到反应器中，该反应器包括第一电极设备、第二电极设备和位于所说的第一和第二电极设备之间的至少一层正常固体电介质材料；

在正常固体催化剂的存在下把所说的反应器中的所说的组合物进行电介质屏蔽放电，其中所说的正常固体催化剂选自沸石、铝磷酸盐、硅铝磷酸盐、金属铝磷酸盐和含有 OH 基的金属氧化物；和

控制所说的电介质屏蔽放电，把所说的气态组合物转变成成为所说的正常液体燃料。

2. 根据权利要求 1 的方法，其中所说的二氧化碳和所说的甲烷都含在所说的气态组合物中，二氧化碳与甲烷的摩尔比约为 1:1-1:4，优选约 1:2-1:3 。

3. 根据权利要求 1 或 2 的方法，其中所说的沸石选自沸石 X、沸石 Y、沸石 A、沸石 ZSM-5 和沸石 13X 。

4. 根据权利要求 1-3 的任一项的方法，其中所说的正常固体催化剂包括至少一种选自金属离子和元素周期表的 IA、IIa、IB、IIb 和 VIII 元素的物质。

5. 根据权利要求 1-4 的任一项的方法，其中所说的正常固体电介质材料层的厚度约为 0.1 mm-5 mm，并且所说的正常固体电介质材料的介电常数约为 2-20 。

6. 根据权利要求 1-5 的任一项的方法，其中所说的正常固体电介质材料是至少部分通过所说的正常固体催化剂形成的。

7. 根据权利要求 1-6 的任一项的方法，其中在所说的反应器中维持操作压力约为 0.1 bar-30 bar,操作温度至多约 400°C 。

8. 一种通过电介质屏蔽放电得到的正常液体燃料，所说的正常液体燃料包括至少 60 摩尔%的通常沸点约为 50-210°C 的烃，和少于 10 摩尔%的氧化烃。

9. 一种把含有至少一种氢源、至少一种氧源和至少一种碳源的正常气态组合物转变成正常液体燃料的装置，其中所说的气态组合物由至少一部分作为所

说碳源和所说氧源的二氧化碳，和至少一部分作为所说氢源和作为第二碳源的甲烷组成；所说的装置包括：

包括第一电极设备、第二电极设备和位于所说的第一和第二电极设备之间的至少一层正常固体电介质的电介质屏蔽放电反应器；

- 5 在所说的第一电极设备、第二电极设备之间施加 AC 电势的设备；
把所说的组合物加到所说的反应器的设备；

当进行所说的电介质放电时与所说的气态组合物接触的正常固体催化剂，其中所说的正常固体催化剂选自沸石、铝磷酸盐、硅铝磷酸盐、金属铝磷酸盐和含有 OH 基的金属氧化物；和

- 10 控制所说的电介质屏蔽放电把所说的气态组合物转变成为正常液体燃料的设备。

10. 根据权利要求 9 的装置，其中所说的沸石选自沸石 X、沸石 Y、沸石 A、沸石 ZSM-5 和沸石 13X。

11. 根据权利要求 9 或 10 的装置，其中所说的正常固体催化剂包括至少一
15 种选自金属离子和元素周期表的 IA、IIa、IB、IIb 和 VIII 元素的物质。

12. 根据权利要求 9-11 的任一项的装置，其中所说的正常固体电介质材料层的厚度约为 0.1 mm-5 mm，并且所说的正常固体电介质材料的介电常数约为 2-20。

13. 根据权利要求 9-12 的任一项的装置，其中所说的第一电极设备具有第
20 一有效电极表面，所说的第二电极设备具有第二有效电极表面，所说的至少一层所说的正常固体电介质材料覆盖所说的第一和第二电极设备的至少一个的至少一部分所说的有效表面，所说的正常固体催化剂覆盖所说的正常固体电介质层的至少一部分。

14. 根据权利要求 9-13 的任一项的装置，其中所说的第一和第二电极设备
25 的每一个都具有基本上管状形式，所说的第一和第二电极设备中的一个形成一个外壳，而第一和第二电极设备中的另一个形成一个内壳；所说的内壳与所说的外壳通过一个基本上管状的间隙隔开；所说的正常固体电介质材料的至少一层是以基本上管状的形式排列，并且覆盖所说的内壳和/或所说的外壳的至少一部分；所说的正常固体催化剂是以基本上管状的形式排列，并且覆盖所说的正
30 常固体电介质的至少一层的至少一部分；所说的管状形式优选是基本上圆柱形

的。

15. 根据权利要求 9-14 的任一项的装置，其中由至少一个基本上平面结构提供所说的第一和第二电极设备，通过至少一个基本上平面的间隙把所说的第一电极设备与第二电极设备分开；所说的至少一层正常固体电介质是通过至少一个基本上平面结构提供，并且覆盖所说的第一和/或第二电极设备的至少一部分；所说的正常固体催化剂是通过至少一个基本上平面形式提供，并且覆盖所说的正常固体电介质材料的至少一层的至少一部分。

16. 根据权利要求 9-15 的任一项的装置，其中以基本上平行的形式安排许多对所说的第一和第二电极设备，或者形成许多间隙的桩式构型，所说的间隙串联联结形成伸长的通路以通过所说的正常气体混合物。

17. 根据权利要求 9-16 的任一项的装置，其中所说的固体电介质材料是至少部分通过所说的正常固体催化剂形成的。

说 明 书

合成燃料的方法

5 本发明涉及把含有至少一种氢源、至少一种氧源和至少一种碳源的正常气态组合物转变成正常液体燃料的方法，另外，本发明涉及一种正常液体燃料和涉及把正常气态组合物转变成正常液体燃料的装置。

人类所面临的主要问题之一是全球性的大气温室效应，其是由于人为的温室气体排放物例如二氧化碳、甲烷、氯氟烃、含氮的氧化物或臭氧。减轻这些
10 排放到大气中的温室气体排放物的一个可能的方法将是在化学过程中把它们循环形成有用的产物。在所有的这些人造的温室气体中，甲烷和二氧化碳对温室效应影响最大。

已经进行了深入细致的试验来通过氧化偶合把甲烷转化成为高级烃，以及通过把甲烷部分氧化转化成为甲醇（见 R. H. Crabtree 等在 Chem. Rev. 95 (1995)
15 987 和 H. D. Gesser, N. R. Hunter 和 C. B. Prakash 在 Chem. Rev. 85 (1985) 235 中的报告，这两个报告在此列为参考文献）。然而，在实际应用中由这些常规的催化甲烷转化得到的目的产物的产率太低。

也进行了很大的努力来化学安置二氧化碳。人们认为多相催化是利用二氧化碳的一种合乎要求的方法。但是，常规的催化利用二氧化碳需要大量的附加
20 能源或很贵的氢气，因为二氧化碳分子的能量含量很低。至今，对于利用这样一种丰富的碳源还没有确认的技术。

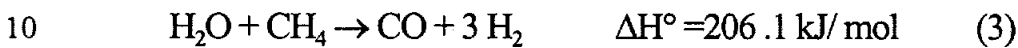
人们知道有几种由气态组合物合成液体燃料的方法，例如由下面的方程式（1）和（2）图示的“莫比尔方法”和“费托合成方法”。



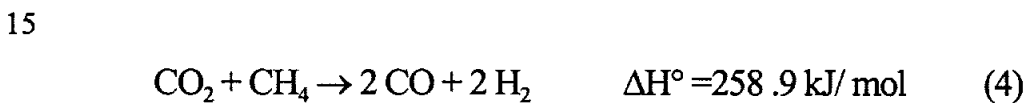
对于这两种多相催化的方法，生产“合成气”，CO 和 H₂ 的混合物也叫做
30 “合成气”，表示分别沿着甲醇和汽油的路径的第一步。即使“莫比尔方法”

法”（方程式（1））和“费托合成方法”（方程式（2））目前在工业燃料合成生产中应用，例如在南非、马来西亚和新西兰，它们并不是经济“得当的方法”，它们要政府提供很大的资助。其可利用性的缺乏是由于通常需要高压进行该方法以及合成气的生产费用很高，并且所生产的合成气在应用到方法（1）和（2）之前需要压缩。这样，方法（1）和（2）的总费用的约 60%-80%用来生产和压缩合成气。

工业生产的合成气大多是由方程式（3）所示的需要大量能源的甲烷的蒸汽重整得到的：



也可以按方程式（4）所示由温室气体甲烷和二氧化碳生产合成气。但是，这样的二氧化碳通过甲烷的重整也是一个需要大量能源的过程，并且需要高温。另外，碳沉积在催化剂上总会使该反应发生问题。



在大量的电子非平衡放电中发生的非平衡等离子体化学过程具有很大的吸引力。特别是，无声气体放电已经说明了它的大规模工业应用的适用性。迄今作为它的最重要的工业应用，由 Eliasson 等在 IEEE Transactions on Plasma Science, Vol. 19 (1991), 第 309-323 页介绍了臭氧的生产（该报告在此列为参考文献）。应该注意的是无声放电的特征是存在电介质。因此，无声气体放电也称做电介质屏蔽放电（dielectric barrier discharge）。

近来，也已经介绍了在这样一种无声气体放电反应器中使用温室气体来合成甲醇或甲烷。于是，DE 42 20 865 介绍了一种通过把二氧化碳和含有氢原子，优选氢气或水的物质的混合物暴露到电介质屏蔽放电中进行二氧化碳加氢特别是产生甲烷或甲醇的方法和装置。Eliasson 等在 Energy Conversion Management 38 (1997) 415 中概述了在该领域进展的情况（该文献在此列为参考文献）。但是，值得注意的是所报道的甲醇的最大产率仅仅约 1%。

30 因此，本发明的一个目的是提供一种把正常气态组合物转变成正常液体燃

料的方法，该方法可以很经济的优选在低压下进行。

本发明的另一个目的是提供一种由气态组合物以合理的产率和以直接的方式生产液体燃料的方法，即不再需要以昂贵的方式形成合成气。

本发明还有一个目的是提供一种使气态组合物转变为液体燃料的装置。

5 由该说明书的介绍，本发明的另外的目的和优点将会变的很明显。

我们已经发现，根据本发明的第一个一般的实施方案，通过权利要求 1 所述的方法可以达到这些目的。因此，本发明提供一种把含有至少一种氢源、至少一种氧源和至少一种碳源的正常气态组合物转变成正常液体燃料的方法，其中该气态组合物由至少一部分作为碳源和氧源的二氧化碳，和至少一部分作为
10 氢源和作为第二碳源的甲烷组成，该方法包括如下步骤：把该气态组合物加到反应器中，该反应器包括第一电极设备、第二电极设备和位于所说的第一和第二电极设备之间的至少一层正常固体电介质材料，在正常固体催化剂的存在下把该反应器中的该组合物进行电介质屏蔽放电，其中所说的正常固体催化剂选自沸石、铝磷酸盐、硅铝磷酸盐、金属铝磷酸盐和含有 OH 基的金属氧化物，
15 和控制电介质屏蔽放电把该气态组合物转变成为正常液体燃料。一般的，该正常固体催化剂选自通常指定的择型催化剂。

在本发明的第二个一般的实施方案中，通过电介质屏蔽放电提供一种正常液体燃料，该正常液体燃料包括至少 60 摩尔%的具有约 50-210℃的正常沸点范围的烃和少于 10 摩尔%的氧化的烃。

20 在本发明的第三个一般的实施方案中，提供一种把含有至少一种氢源、至少一种氧源和至少一种碳源的正常气态组合物转变成正常如在权利要求 9 中所说的液体燃料的装置。

在本文中所用的在数字之前的术语“约”的意思是指一般在±10%之间变化。

关于沸点、沸点范围、物质的物理状态等情况的术语“正常”意思应该理解
25 为该值是在“正常条件”下，即在 25℃的温度和 1013 mbar 的大气压力下校正过的。

在本文中所用的术语“层”指的是任何的具有宽度大于它的厚度的平面或曲面层；一般的，该宽度：厚度比至少是 10:1，并且一般大于该值是很好的。

含有甲烷和/或二氧化碳的气态组合物源是例如发酵气、天然气或任何由工
30 业过程产生的含有甲烷和/或二氧化碳的废气和排放气。但是，使用本领域的熟

练的技术人员所熟知的市场上可以买到的任何纯度的甲烷和二氧化碳或任何其他甲烷和/或二氧化碳源都在本发明的范围内。

按照本发明的一个优选的实施方案，二氧化碳和甲烷 $\text{CO}_2:\text{CH}_4$ 的摩尔比约为 1:1-1:4，优选约 1:2-1:3。

5 优选的固体催化剂是选自沸石 X、沸石 Y、沸石 A、沸石 ZSM-5 和沸石 13X 的沸石。

在本发明的另一个优选的实施方案中，该正常固体催化剂包括至少一种选自金属离子和元素周期表的 IA, IIa, IB, IIb 和 VIII 族的物质。后者所提到的元素即元素周期表的碱金属元素、碱土金属元素以及锌和铜族的元素和铁族元素都
10 可以以离子或原子的形式存在。这些正常固体催化剂是通过本领域的熟练技术人员所熟知的一般方法合成的，例如在沸石的情况下任何类型的离子交换反应。这些固体催化剂的例子是沸石 NaY, NaX, NaA 或 Fe-ZSM-5。

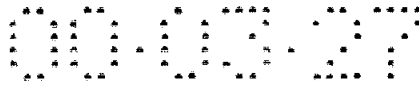
尤其是，使用沸石作为该正常催化剂，限制了烃链的生长，因此抑制不需要的固体聚合物的形成。因此，使得分别增加液体燃料的产量和产率。另外，
15 使用“择型催化剂”例如沸石，使得产生大量的代表高质量燃料的支链烃。

术语“择型催化剂”所要指的是这样的催化剂，即其本身具有特殊的结构，以限制反应分子的扩散，并且通过它的骨架形成产物分子。只有直径小于择型催化剂的开口或孔的分子可以通过该催化剂。此外，可以通过与可能的反应状态有关的孔的大小和形状提供另外的抑制。

20 另外，使用沸石作为正常固体催化剂得到的优点是在沸石的表面，即在沸石的外表面以及在沸石内腔中具有高浓度的 OH 基团。除了在沸石的表面具有高浓度的 OH 基团外，沸石的重要特征是在沸石骨架内形成自然库仑场。在本文中，应该注意的是 OH 基团的浓度和自然库仑场的强度都是可以控制和可以调节的。一般的，这两种特征使得该沸石很容易响应内部电场，即该沸石变得
25 更容易充电。根据本发明来控制电介质屏蔽放电使得控制这些电荷和静电电场，因此，控制在转化气态组合物成为正常液体燃料中沸石的活性和选择性。

一般的，在反应器中所用的操作压力约为 0.1 bar -30 bar,操作温度直到约 400 °C。

30 优选的是，该正常固体电介质材料层的厚度约为 0.1 mm-5 mm, 该正常固体电介质材料的介电常数约为 2-20。



在本发明的另一个优选的实施方案中，该正常固体电介质材料是至少部分通过该正常固体催化剂形成的。

通过电介质屏蔽放电得到的该正常液体燃料包括至少 60 摩尔%烃，一般至少 90 摩尔%烃，和优选至少 95 摩尔%具有沸点约为 50-210°C，一般约为 50-180 °C 的烃并且支链烃与直链烃的比例大于 6:1，一般约 9:1。该正常液体燃料一般含有少于 10 摩尔%的氧化烃，例如甲醇、乙醇或高级醇，一般是支链氧化物。一般的，该正常液体燃料含有少于 5 摩尔%，优选少于 2 摩尔%的氧化烃。特别是对于甲醇的选择性一般小于 2 摩尔%，典型的是小于 1 摩尔%，优选小于 0.5 摩尔%。

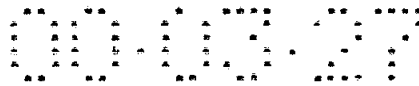
10 在本发明的装置的一个优选的实施方案中，该正常固体催化剂选自沸石、铝磷酸盐、硅铝磷酸盐、金属铝磷酸盐和含有 OH 基的金属氧化物。优选的是，该正常固体催化剂选自沸石 X、沸石 Y、沸石 A、沸石 ZSM-5 和沸石 13X。

在本发明的装置的另一个优选的实施方案中，该正常固体催化剂含有至少一种选自金属离子和元素周期表的 IA, IIa, IB, IIb 和 VIII 族元素的物质。

15 一般的，该正常固体电介质材料层的厚度约为 0.1 mm-5 mm。该电介质材料优选具有的介电常数约为 2-20。

在本发明的装置的另一个优选的实施方案中，第一电极设备具有第一有效电极表面，第二电极设备具有第二有效电极表面，该正常固体电介质材料的至少一层覆盖第一和第二电极设备的至少一个的至少一部分有效表面，该正常固体催化剂覆盖该正常固体电介质层的至少一部分。一般的，该第一和第二电极设备的每一个都具有基本上管状形式，第一和第二电极设备中的一个形成一个外壳，而第一和第二电极设备中的另一个形成一个内壳；内壳与外壳通过一个基本上管状的间隙隔开；该正常固体电介质材料的至少一层是以基本上管状的形式排列，并且覆盖内壳和/或外壳的至少一部分；该正常固体催化剂是以基本上管状的形式排列，并且覆盖该正常固体电介质的至少一层的至少一部分。优选的是该管状形式是基本上圆柱形的。

在本发明的装置的另一个优选的实施方案中，第一和第二电极设备的每一个都是由至少一个基本上平面的结构提供，第一电极与第二电极设备通过至少一个平面间隙分开；该正常固体电介质的至少一层是通过至少一个基本上平面结构提供，并且覆盖第一和/或第二电极设备的至少一部分；该正常固体催化剂



是通过至少一个基本上平面形式提供，并且覆盖该正常固体电介质材料的至少一层的至少一部分。

一般的，以基本上平行的形式安排许多对第一和第二电极设备，或者形成许多间隙的桩式构型，该间隙串联联结形成伸长的通路以通过所说的正常气体混合物。

在本发明的装置的另一个优选的实施方案中，该正常固体电极材料是至少部分通过该正常固体催化剂形成的。

为了更好的理解本发明的特征和范围而不是要限制本发明，在下面参考附图详细地介绍本发明的方法和装置的优选的实施方案，其中：

10 图 1 是本发明的优选的电介质屏蔽放电反应器构型的横截面视图。

图 2 是本发明的另一个优选的电介质屏蔽放电反应器构型的横截面视图。

图 3 是在本发明的 DBD 反应体系中在优选的甲烷和二氧化碳转化中发生的可能的烃链生长的路径的示意图。

该电介质屏蔽放电是一个高压非平衡放电，其是在把交流电加到通过非导电介质分开的两个电极之间的气体空间时发生的。图 1 表示本发明的电介质屏蔽放电反应器的横截面视图。高压 AC 发电机 1 连接到第一电极 2 和第二接地电极 3，这两个电极都有基本上圆柱的形状。这些电极一般的是由耐腐蚀的金属或合金制作的或由至少一层导电的物质掩蔽的材料制作的。电极 2 形成外壳，电极 3 形成内壳。电介质层 4 一般的是玻璃、石英或陶瓷管，它们的厚度约为 0.1mm-5 mm 并且覆盖电极 2 的有效表面。示于图 1 的择型催化剂 5 也是基本上圆柱的形式，其覆盖电介质层 4。一般的，电介质管 4 作为固体催化剂 5 的支撑。所以，该固体催化剂 5 一般的以粉末的形式，其是放在可以渗透气体的石英毛中并且被电介质管 4 的外表面所围绕，即电介质管 4 面向电极 3 的表面。在 EP-899'010 中介绍了优选的用于该电介质屏蔽放电反应的另外的催化剂支撑的排布（该文献在此列为参考文献）。很显然，该固体催化剂的形式和大小，即不管其是以粉末的形式或以不同大小的颗粒使用和该催化剂的支撑方式，即分别的通过电介质材料和通过另外的支撑，都可以在本发明的范围内改进。

30 该正常气态组合物通过该基本上圆柱放电间隙 6，在此其受到电介质屏蔽放电。通过在第一电极和第二电极设备之间施加 AC 电势进行该电介质屏蔽放电。

优选的 AC 电势约为 6 kV -100 kV , AC 电势的频率优选为约 50 Hz-1 Mhz 。通过把电流密度保持在约 0.1 A/m²- 10 A/m² (以第一和第二电极之一的有效表面计算的) 来控制该电介质屏蔽放电。如上面所指出的, 在反应器中维持操作压力为约 0.1 bar-30 bar,操作温度直到约 400°C 。该正常气体混合物优选以 0.1 m³/h- 200 m³/h 的速度通过所说的反应器。

当所加的 AC 电场的幅度达到一个临界值时, 就开始击穿气体, 并且电流从一个电极到另一个电极。在放电间隙的任意位置一旦开始击穿, 在电介质上的电荷聚集就导致形成一个相反的电场。该相反的电场就降低间隙内的外电场, 并且在几个毫微秒内中断电流形成微放电。电流脉冲的持续时间与所包括的气体的压力和性质以及所用的电介质有关。当使用足够高的 AC 电压时就会产生大量的这样的微放电。电介质屏蔽放电的主要优点是: 大量的激发发光放电与电晕放电的高压特性结合在一起; 该整个的电极区对放电反应是有效的。

图 2 表示本发明的电介质屏蔽放电反应器的另一个优选的构型。该实施方案的分别的相应电极、该层正常固体电介质材料和该正常固体催化剂具有或是以基本上平面的形式排布的。该电介质材料的例子是如上所指出的玻璃、以及石英、陶瓷、ZrO₂ 或 Al₂O₃ 。

在图 1 和 2 中没有示出的另外优选的电介质屏蔽放电反应器构型是下面所说的那些: 其中该固体催化剂占据该放电间隙 6 的主要部分或其中该固体催化剂仅仅覆盖该电介质材料的一部分。

为了解释导致本发明的事实, 虽然不想受任何特定理论的限制, 但是有下面的考虑:

本发明的方法以正常气态组合物为原料, 优选甲烷和二氧化碳, 形成液体燃料, 优选高级烃, 因此就不必要以昂贵的方式形成合成气。认为甲基是造成这些自由基链反应的主要原因。烃链增长的路径也非常类似于在费托合成中的路径。对于在常压下通过电介质屏蔽放电直接形成烃, 这可能提出了一个非常重要的新路径。图 3 表示一个图解形式的自由基链反应的途径。

另一个重要的发现是 CO 选择性不随着二氧化碳转化的明显增加而增加, 而由在等离子体放电中二氧化碳的电离或分离吸附可以解释 CO 的形成。似乎是新形成的 CO 将继续与等离子体反应而产生烃。图 3 也表示该烃形成的可能的路径。可以预计到, 与催化 F-T 合成反应得到的 CO 的基础状态比较, 该新形

成的 CO 将由放电反应得到一些额外的能量，并且将更容易进一步与等离子体象 H 进行反应。另一方面，对于由二氧化碳产生一氧化碳的离解反应同时将产生氧物质。某些氧象 O 和 O(¹D)对产生甲基是非常有效的。O(¹D)对由甲烷形成甲醇也是具有活性的。

5 实施例

实施例 1

把原料气，即含有 50%甲烷和 50%二氧化碳的混合物引入到向下流动通过反应器的体系中，流速是 200 毫升/分钟。所用的催化剂是 13X 沸石。把频率约 30 kHz 的约 10 kV 的交流电加到电极上，于是引发电介质屏蔽放电。操作温度维持在约 200℃，操作压力是约 11 kPa 。使用在反应器出口的止回阀调节压力。使用装有 Poraplot Q 柱和分子筛 5A Polot 柱的带有 TCD 检测器的 MTI (Microsensor Technology Inc. , M20011) 双模数微量气体色谱检测气体产物。通过加热的管线加热气样以避免其在进到 GC 之前可能的冷凝。也用气相色谱分析液体样品。在表 1 中列出了合成的结果，其中甲烷的转化率和二氧化碳的转化率分别定义如下：

$$\text{转化率}[\text{CH}_4] = \{([\text{CH}_4]_{\text{进}} - [\text{CH}_4]_{\text{出}}) / [\text{CH}_4]_{\text{进}}\} \times 100\%$$

和

$$\text{转化率}[\text{CO}_2] = \{([\text{CO}_2]_{\text{进}} - [\text{CO}_2]_{\text{出}}) / [\text{CO}_2]_{\text{进}}\} \times 100\%$$

产物的选择性定义如下：

$$\text{选择性} [\text{产物}] = \{(\text{产物的碳原子数} \times [\text{产物}]_{\text{出}}) / \text{转化的总碳量}\} \times 100\%$$

气样分析显示，形成一氧化碳 CO、具有 2-5 个碳原子 (C2-C5)的烷烃例如异丁烷和异戊烷、不饱和的烃例如乙烯和乙炔、少量的氧化产物例如 CH₃OCH₃、甲醇、乙醇以及水和氢气。液体样品的分析显示是富支链烃的高产率的汽油组分 (C5-C11)。支链烃与直链烃的比例是约 9:1 。

在表 1 中，近期报道的催化费托合成的结果（M. J. Keyser, R. C. Everson and R. L. Espinoza in *Applied Catalysis A*, Vol. 171 (1998) 99; 该文献在此列为参考文献）另外列出以便进行比较。很显然，这两种方法的产物分布非常类似，即本发明的电介质屏蔽放电合成（DBD 合成）和费托合成（F-T 合成）得到的产物分布非常类似。但是本发明的方法在低压或常压下操作，而费托合成在非常高的压力下进行。

表 1. 不同合成方法的结果

	催化 F-T 合成	我们的 DBD 合成
气体温度 (°C)	220	202
气体压力 (kpa)	500	11
5 H ₂ /CO	1/1	
CH ₄ /CO ₂		1/1
床层长度(m)	0.25	0.30
GHSV (h ⁻¹)	222	
流速 (ml/min)		200
10 动力 (w)		500
CO 转化率 (%)	14.0	
CO ₂ 转化率 (%)		47.5
CH ₄ 转化率 (%)		48.8
碳原子选择性 (%)		
15 CO		27.9
C ₁	10.8	
C ₂	5.4	8.9
C ₃	14.1	3.7
C ₄	9.2	1.0
20 C ₅ ⁺	50.5	58.2
C ₁ -OH	2.0	0.26
C ₂ -OH	3.8	0.00
1-C ₃ -OH	2.6	
1-C ₄ -OH	0.4	
25 C ₅ ⁺ -OH	0.19	

实施例 2

把含有 80%甲烷和 20%二氧化碳的气体混合物通过电极与催化剂层之间的间隙。流速是 0.5 NI/分钟。所用的催化剂是 13X 沸石。把频率约 30 kHz 的约 30 10 kV 的交流电加到电极上，于是引发电介质屏蔽放电。操作温度维持在约 150

°C, 操作压力是约 1 bar。产物基本上是由液体燃料(C5-C11)、合成气(CO/H₂)和轻气态烃(C₂和C₃)组成。在冷凝器中收集富支链烃的液体燃料产物。发现其结果与实施例 1 的转化率和选择性类似。

实施例 3

5 把原料气, 即含有 66.7%甲烷和 33.3%二氧化碳的混合物引入到向下流动通过反应器的体系中, 流速是 150 毫升/分钟。所用的催化剂是 13X 沸石。把频率约 30 kHz 的约 10 kV 的交流电加到电极上。于是引发电介质屏蔽放电。操作温度维持在约 150°C, 操作压力是约 25 kPa。在这样的条件下, 甲烷转化率是 39.5%, 二氧化碳转化率是 33.8%。对于产物的选择性是:

10	CO	32.6%
	C ₂	17.5%
	C ₃	12.9%
	C ₄	6.6%
	C ₅₊	29.3%

15 有可能利用温室气体, 特别是甲烷和二氧化碳气体的研究和开发的成功使得本发明意味着达到两个重要目的: 第一, 减少了温室气体在大气中的积聚; 第二, 碳源可以更好的利用。这样利用这些主要的温室气体的突出优点是这些合成液体燃料不含有象通常存在于煤和石油中的硫这样的污染物。

20 虽然在此介绍了本发明的某些优选的实施方案, 但是很明显, 本领域的熟练的技术人员对本发明所介绍的实施方案的改进和改变都在本发明的精神和范围之内。

说明书附图

