

文章编号:1673-5005(2009)05-0148-03

Al₂O₃ 改性 Co/SiO₂ 费托合成催化剂的制备及结构表征

孙晓瑜^{1,2}, 张 焱², 鲍 骏³, TSUBAKI Noritatsu²

(1. 中国石油大学 图书馆, 山东 东营 257061; 2. 日本富山大学 工学部, 日本 富山 930-8555;
3. 中国科学技术大学 国家同步辐射实验室, 安徽 合肥 230026)

摘要:采用溶液浸渍法制备不同含量 Al₂O₃ 的 Co/SiO₂-Al₂O₃ 催化剂。采用程序升温还原 (TPR)、X 射线衍射 (XRD)、物理吸附 (BET) 以及原位 CO 吸附红外光谱 (DRIFT) 对催化剂进行表征。结果表明:Al₂O₃ 的添加导致催化剂比表面积稍有下降,但对孔径分布无明显影响;随着 Al₂O₃ 负载量的增加,载体表面钴粒子粒径变小,分散度提高,同时还还原度逐步降低;Al₂O₃ 改性后催化剂表面 CO 吸附峰位发生蓝移,并且桥式 CO 吸附峰强度明显增大,说明 Al₂O₃ 改性后钴催化剂具有更高的表面活性。

关键词:费托合成; Co/SiO₂ 催化剂; Al₂O₃ 改性; 表征

中图分类号:TE 624.9

文献标识码:A

Preparation and configuration of cobalt-based catalyst supported on Al₂O₃ modified SiO₂ for Fischer-Tropsch synthesis

SUN Xiao-yu^{1,2}, ZHANG Yi², BAO Jun³, TSUBAKI Noritatsu²

(1. Library of China University of Petroleum, Dongying 257061, China;

2. School of Engineering in University of Toyama, Toyama 930-8555, Japan;

3. National Synchrotron Radiation Laboratory in University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)

Abstract: Co/SiO₂-Al₂O₃ catalysts were prepared by wetness impregnation method by adjusting the amount of Al₂O₃. The properties of various catalysts were characterized by in situ TPR, XRD, N₂ physical adsorption, and DRIFT. As shown in results, the addition of a small amount of Al₂O₃ to silica-supported cobalt catalysts decreased BET surface area but the added alumina did not change the pore structure. With the increase of alumina loading, the cobalt particle size and the reduction degree decrease, and the dispersion of supported cobalt increases. On the other hand, the addition of Al₂O₃ led to the blue shift of the adsorbed CO peak and stronger and broader bridged adsorbed CO peak, which indicates that the addition of Al₂O₃ to Co/SiO₂ catalysts results in higher surface activity.

Key words: Fischer-Tropsch synthesis (FTS); Co/SiO₂ catalyst; Al₂O₃ re-charactered; characterization

钴基催化剂是常用的 Fischer-Tropsch 合成催化剂,金属钴具有较高的链增长能力,反应过程中稳定且不易积炭和中毒,产物中含氧化合物极少,水煤气变换反应不灵敏,因此钴基催化剂被认为是费托合成最有发展前途的催化剂^[1]。钴因为储量有限,所以具有工业应用价值的钴基催化剂多为负载型。载体的化学及物理性质能显著改变表面钴粒子的尺寸、分散度以及晶相结构,从而影响费托反应的活性和产物选择性。Co/SiO₂ 催化剂是常见的负载型费托合成催

化剂。由于钴粒子与 SiO₂ 载体间作用较弱,因而催化剂表面钴分散度较低,从而限制了催化活性。Al₂O₃ 是一种常用的催化剂载体,它具有良好的机械性能和易修饰的表面性质,并且 Al₂O₃ 与 SiO₂ 之间易于形成 Al—O—Si 键,因此对于 Co/SiO₂ 催化剂而言,Al₂O₃ 的添加能够调节载体与钴之间的相互作用,提高催化剂表面钴物种分散度,从而增强催化活性^[2-3]。笔者采用溶液浸渍法制备不同含量 Al₂O₃ 的 Co/SiO₂-Al₂O₃ 催化剂,并采用程序升温还原 (TPR)、

收稿日期:2009-04-08

作者简介:孙晓瑜(1981-),女(汉族),湖北松滋人,博士研究生,主要从事胶囊催化剂及费托合成催化剂的研究与开发。

X 射线衍射 (XRD)、物理吸附 (BET) 以及原位 CO 吸附红外光谱 (DRIFT) 对催化剂结构进行研究。

1 实验

1.1 化学试剂

SiO₂:富士硅化学株式会社生产, Cariat Q-10, 比表面积 283 m²/g, 孔容 1.2 mL/g, 粒径 75 ~ 500 μm; Co(NO₃)₂ · 6H₂O: 纯度大于 98%, 关东化学株式会社生产; Al(NO₃)₃ · 9H₂O: 纯度高于 98%, 关东化学株式会社生产。

1.2 催化剂制备

在 SiO₂ 中加入不同含量的 Al(NO₃)₃ · 9H₂O 溶液, 超声分散浸渍后将样品放入干燥箱中于 120 °C 下干燥 12 h, 在马弗炉中 400 °C 焙烧 2 h, 分别制备出含 5 %, 10 % 和 15 % Al₂O₃ 的 SiO₂ 载体。将所制备的混合载体浸渍于 Co(NO₃)₂ · 6H₂O 溶液中, 超声分散后放入干燥箱中 120 °C 下干燥 12 h, 在马弗炉中 400 °C 焙烧 2 h, 所制催化剂的钴含量均为 10 %。焙烧后的 Co/SiO₂-Al₂O₃ 催化剂用 100 % 的 H₂ 在 400 °C 还原 2 h, 接着用 O₂/N₂ (O₂ 含量 1 %) 混合气对催化剂进行钝化处理。

共同浸渍法制备 Co/SiO₂-Al₂O₃ 催化剂的程序和上述分步法类似。只是浸渍的时候采用了将 Al(NO₃)₃ · 9H₂O 溶液、Co(NO₃)₂ · 6H₂O 溶液与 SiO₂ 同时浸渍的方法。共同浸渍法制备的催化剂 Al₂O₃ 和钴含量均为 10 %。

实验涉及 A ~ E 共 5 种催化剂: (1) A 为 Co/SiO₂ 催化剂; (2) B 为以分步浸渍法制备的含 5 % Al₂O₃ 的 Co/SiO₂-Al₂O₃ 催化剂; (3) C 为以分步浸渍法制备的含 10 % Al₂O₃ 的 Co/SiO₂-Al₂O₃ 催化剂; (4) D 为以分步浸渍法制备的含 15 % Al₂O₃ 的 Co/SiO₂-Al₂O₃ 催化剂; (5) E 为以共同浸渍法制备的含 10 % Al₂O₃ 的 Co/SiO₂-Al₂O₃ 催化剂。

1.3 催化剂表征

程序升温还原 (TPR) 是将 0.2 g 氧化态催化剂放入石英管中, 还原气体为含 5.1 % H₂ 的 H₂/N₂ 混合气体, 气体流量为 50 mL/min。升温速率为 8 °C/min, 温度范围为 50 ~ 800 °C。

采用 X 射线衍射仪 (XRD, 日本理学, RINT2000) 测定催化剂组晶晶体结构, 分析条件为: Cu K_α 射线, Ni 滤波, 管压 30 kV, 管流 20 mA。先将催化剂在玛瑙研钵中研磨, 测试时在载玻片上加压成片状, 扫描范围 2θ = 20° ~ 80°。

催化剂 BET 比表面积采用氮气吸附法测试

(QUANTACHROME Autosorb-1, Yuasa Ionics)。

钴原位吸附漫反射红外光谱 (DRIFT) 测试在 Nexus 470 型傅里叶变换红外光谱仪上进行, 探测器为 MCT。将 14 mg 催化剂装于原位反应池中, 25 °C 下用氦气 (流量 50 mL/min) 吹扫 20 min, 升温至 200 °C 下吹扫 1 h, 再升温至 400 °C 下吹扫 20 min。然后切换至氢气 (流量 50 mL/min) 于 400 °C 下常压还原 20 min, 再升压至 0.5 MPa 下于 400 °C 还原 1 h, 接着用氦气于 400 °C 下吹扫 1 h, 再降温至 25 °C 吹扫 1 h, 然后进行 CO 吸附, 探测其红外光谱。

2 结果讨论

2.1 XRD 分析

不同催化剂经还原钝化后的 XRD 结果如图 1 所示。可以看出, 催化剂经还原钝化后表面物种主要为 CoO 和金属钴。根据谢乐公式计算得到的钴粒子尺寸如表 1 所示。可以看出 Co/SiO₂ 催化剂中钴粒子粒径最大, Al₂O₃ 的添加导致钴粒子尺寸显著降低。这是由于钴和 SiO₂ 之间作用力较弱, 钴物种不易分散, 容易在载体表面聚集长大。Al₂O₃ 添加后, 由于铝与钴之间存在较强的化学作用, 使得载体表面钴物种分散度较高, 粒子尺寸变小^[4]。

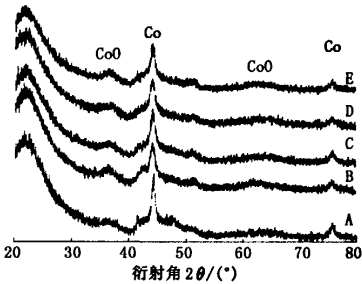


图 1 催化剂经还原钝化后的 XRD 结果

Fig. 1 XRD patterns of various passivated catalysts

表 1 不同 Al₂O₃ 含量的 Co/SiO₂ 催化剂结构数据

Table 1 Properties of Co/SiO₂ catalysts with different Al₂O₃ loading

催化剂	Al ₂ O ₃ 负载量 w _{Al} /%	孔径 d/nm	S _{BET} /(m ² ·g ⁻¹)	钴粒径 L/nm	还原度 f/%
A	0	10	283	18	73
B	5	10	272	15	62
C	10	11	270	10	57
D	15	11	262	9	52
E	10	11	257	13	60

注: 还原度根据 TPR 结果计算。

2.2 BET 测试结果

由催化剂 BET 及孔径测试结果 (表 1) 可以看出, Co/SiO₂ 催化剂比表面积最高, 为 283 m²/g。

Al_2O_3 修饰的 SiO_2 载体表面积随着 Al_2O_3 负载量的增加而有所减小,含 15 % Al_2O_3 的催化剂比表面积为 $262 \text{ m}^2/\text{g}$ 。 Al_2O_3 的添加对催化剂的孔径并未产生明显影响。由于费托合成反应产物选择性与孔径密切相关,这一结果暗示 Al_2O_3 的修饰对于催化剂产物选择性和分布不会产生明显影响。

2.3 TPR 测试结果

催化剂 TPR 测试结果如图 2 所示。对于 Co/SiO_2 催化剂,TPR 曲线分别在 571 和 646 K 出现 2 个还原峰。根据文献可知,这 2 个还原峰分别对应于 Co^{3+} 还原为 Co^{2+} 和 Co^{2+} 还原为金属 $\text{Co}^{[5]}$ 。对于 Al_2O_3 修饰的 $\text{Co}/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂,第一个还原峰位于 595 K,第二个还原峰出现在 600 ~ 1000 K,峰形较宽。这是由于在 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 混合载体表面,钴粒子的大小存在差异,从而导致其还原温度有所不同,温度范围分布较宽。与 Co/SiO_2 催化剂相比,添加 Al_2O_3 后,催化剂还原温度有所提高(表 1)。可以看出, Co/SiO_2 催化剂的还原度最高(73 %)。这是由于钴物种与 SiO_2 载体之间相互作用较弱,钴物种粒径较大,因而易于被还原。 Al_2O_3 修饰的 $\text{Co}/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂还原度均低于载体 SiO_2 ,并且随着 Al_2O_3 含量的增加,还原度逐渐降低。这主要是因为 Al_2O_3 的添加会减小载体表面钴物种的粒径,导致载体与表面钴物种之间相互作用增强,因而钴粒子难以被还原。

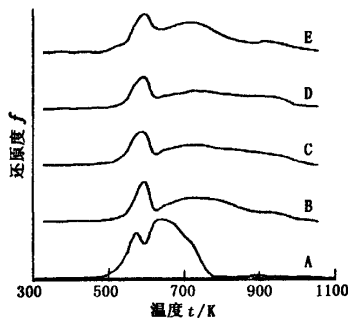


图 2 不同催化剂的 TPR 结果

Fig.2 TPR profiles of various calcined catalysts

2.4 原位 CO 吸附 DRIFT 谱图

图 3 为催化剂 CO 原位吸附红外光谱图。根据文献可知,CO 在 Co 催化剂表面的吸附主要存在 2 种吸附态:桥式吸附态和线式吸附态。桥式吸附的 CO 要比线式 CO 更为活泼^[6]。红外谱图中位于 $2000 \sim 2050 \text{ cm}^{-1}$ 的吸收峰主要归结为线式吸附的 CO^[7]。钴粒子尺寸变小会导致红外吸收峰蓝移。由图可见,对于 Co/SiO_2 催化剂,波数为 2034 cm^{-1}

的吸收峰对应于线式吸附的 CO。催化剂经 Al_2O_3 改性后,线式 CO 吸收峰蓝移至 2038 cm^{-1} 处。这是由于 Al_2O_3 添加后,使得表面钴粒子尺寸变小所致。这一结果进一步证明了 Al_2O_3 的改性能提高载体表面 Co 物种的分散度。在 2059 cm^{-1} 处出现的肩峰归结为表面羰基峰,其主要发生于金属钴的角落格点处。 1934 cm^{-1} 吸收峰归结于金属钴表面桥式吸附的 CO^[8,9]。对于 Co/SiO_2 催化剂,CO 桥式吸附峰强度要弱于线式吸附峰,而经 Al_2O_3 改性后桥式 CO 吸附峰强度要高于线式吸附峰。尤其是与 Co/SiO_2 催化剂对比,经 Al_2O_3 改性后其 CO 桥式吸附峰明显宽化,表明在 Al_2O_3 改性的催化剂表面存在更为活泼的钴物种。这是由于 Al_2O_3 添加后,与钴粒子之间形成较为活泼的界面,从而提高了钴物种的活性。比较两种浸渍法制备的 $\text{Co}/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂,其 CO 吸收峰基本一致,表明浸渍顺序的变化对于催化剂的表面性质无明显影响。

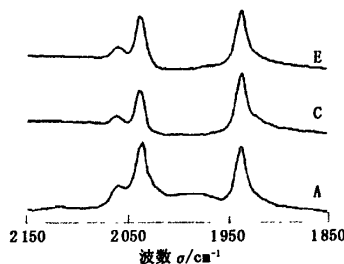


图 3 催化剂 CO 原位吸附红外漫反射谱

Fig.3 In situ DRIFT spectra of various catalysts

3 结束语

XRD 和 BET 结果表明 Al_2O_3 的添加导致催化剂比表面积稍有下降,但对孔径分布无明显影响。催化剂表面钴粒子尺寸随着 Al_2O_3 负载量的增加逐步减小,同时其还原度逐步降低。这是由于 Al_2O_3 的添加导致载体与钴粒子相互作用增强,因而表面钴物种难以还原。原位 CO 吸附红外光谱结果显示 Al_2O_3 改性后催化剂表面 CO 吸附峰位发生蓝移,并且桥式 CO 吸附峰强度明显增大,这表明 Al_2O_3 改性后催化剂表面钴物种具有更高的活性。

参考文献:

- [1] IGLESIA E. Design, synthesis, and use of cobalt-based Fischer-Tropsch synthesis catalysts [J]. Applied Catalysis A, 1997, 161 (1/2): 59-78.

(下转第 155 页)

参考文献:

- [1] 朱仁发,李承烈. FCC 再生烟气的脱硫助剂研究进展[J]. 化工进展, 2000,19(3):22-29.
ZHU Ren-fa, LI Cheng-lie. Catalyst additive for D_e - SO_x of flue gas in fluid catalytic cracking (FCC) units[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2000, 19(3):22-29.
- [2] 刘忠生,林大泉. 催化裂化装置排放的 SO_2 问题及对策[J]. 石油炼制与化工, 1999,30(3):44-48.
LIU Zhong-sheng, LIN Da-quan. FCCU SO_2 emission and control technologies[J]. Petroleum Processing and Petrochemicals, 1999,30(3):44-48.
- [3] 钱明生,AWAD A N,谭乐成,等. 脱硫催化剂的酸法制备及性能研究[J]. 华东理工大学学报, 1997,23(2):182-186.
QIAN Ming-sheng, AWAD A N, TAN Le-cheng, et al. Studies on D_e - SO_x additives by acidic method[J]. Journal of East China University of Science and Technology, 1997,23(2):182-186.
- [4] 朱仁发,王思珏,李承烈,等. 酸法 Ce-Mg-Al-Fe-O 脱硫添加剂的活性及性能研究[J]. 石油学报:石油加工,2001,17(2):18-23.
ZHU Ren-fa, WANG Si-jue, LI Cheng-lie, et al. Studies on activity and properties of Mg-Al-Fe-O D_e - SO_x additives by acid method[J]. Acta Petrolei Sinica (Petroleum Processing Section), 2001,17(2):18-23.
- [5] 朱仁发,谭乐成,王金安,等. 调变组分对流化催化裂化助剂脱硫性能的影响[J]. 华东理工大学学报, 2000,26(2):149-153.
ZHU Ren-fa, TAN Le-cheng, WANG Jin-an, et al. Desulphuring activity and performance of D_e - SO_x catalyst additive by promoting components[J]. Journal of East China University of Science and Technology, 2000,26(2):149-153.
- [6] YOO J S, BHATTACHARYYA A A, RADLOWSKI C A. D_e - SO_x catalyst: the role of iron in iron mixed solid solution spinels, $MgO \cdot MgAl_{2-x}Fe_xO_4$ [J]. Ind Eng Chem Res, 1992,31:1252-1258.
- [7] 崔秋凯,冉晓丽,许孝玲,等. FCC 镁铝尖晶石硫转移剂的脱硫效果及稳定性研究[J]. 石化技术与应用, 2008,26(6):426-429.
CUI Qiu-kai, RAN Xiao-li, XU Xiao-ling, et al. The desulfurization rate and stability of magnesia-alumina spinel sulfur transfer additive[J]. Petrochemical Technology & Application, 2008,26(6):426-429.
- [8] 山红红. 两段提升管催化裂化(TSRFCC)技术的应用基础研究[D]. 东营:石油大学化学化工学院,2004.
- [9] 朱仁发,戴亚,李承烈. 脱硫助剂氧化吸硫原位还原研究[J]. 安徽师范大学学报:自然科学版, 1999, 22(4):342-344.
ZHU Ren-fa, DAI Ya, LI Cheng-lie. Study on oxidation absorb sulphur of D_e - SO_x additives by in situ-TG[J]. Journal of Anhui Normal University (Science Natural), 1999,22(4):342-344.
- [10] BUCHANAN J S, STERN D L, NARIMAN K E, et al. Regenerable solid sorbents for claus tailgas cleanup: a treatment process for the catalytic removal of SO_x and H_2S [J]. Ind Eng Chem Res, 1996,35(8):2495-2499.
- [11] 陈俊武. 催化裂化工艺与工程[M]. 北京:中国石化出版社, 2005:1262-1263.

(编辑 刘为清)

(上接第150页)

- [2] BESSELL S. Support effects in cobalt-based fischer-tropsch catalysis [J]. Applied Catalysis A, 1993,96(2):253-268.
- [3] OUKACI R, GOODWIN Jr J G. Comparison of patented Co F-T catalysts using fixed-bed and slurry bubble column reactors [J]. Applied Catalysis A, 1999,186(1/2):129-144.
- [3] JACOBS G, DAS T K, ZHANG Y Q, et al. Fischer-Tropsch synthesis: support, loading, and promoter effects on the reducibility of cobalt catalysts [J]. Applied Catalysis A, 2002,233(1/2):263-281.
- [4] ROSYNEK M P, POLANSKY C A. Effect of cobalt source on the reduction properties of silica-supported cobalt catalysts [J]. Applied Catalysis A, 1991,73(1):97-112.
- [5] IGLESIA E, SOLED S L, FIATO R A, et al. Bimetallic synergy in cobalt ruthenium Fischer-Tropsch synthesis catalysts [J]. Journal of Catalysis, 1993,143(2):345-358.
- [6] MOHANA RAO K, SCARANO D, SPOTO G, et al. CO adsorption on cobalt particles supported on MgO : an IR investigation [J]. Surface Science, 1988,204(3):319-330.
- [7] REUEL R C, BARTHOLOMEW C H. The stoichiometries of H_2 and CO adsorptions on cobalt: effects of support and preparation [J]. Journal of Catalysis, 1984,85(1):63-65.
- [8] CHEN Y G, TOMISHIGE K, YOKOYAMA K, et al. Promoting effect of Pt, Pd and Rh noble metals to the $Ni_{0.03}Mg_{0.97}O$ solid solution catalysts for the reforming of CH_4 with CO_2 [J]. Applied Catalysis A, 1997,165(1/2):335-347.

(编辑 刘为清)