

铂助剂对钴基费托合成催化剂反应性能的影响

孟闪茹, 娄舒洁, 贺业亨, 肖海成, 刘克峰*

(中国石油天然气股份有限公司石油化工研究院, 北京 102206)

摘要:采用沉淀法制备了氧化铝负载的钴基催化剂, 然后通过等体积浸渍法添加不同负载量的铂, 以改善费托合成钴基催化剂的原料转化效率和 C₅⁺ 烃类选择性。结果表明, 铂助剂的引入降低了主活性组分钴(Co)的还原难度, 促进了小粒径钴物种的形成, 在一定程度上提高了催化剂活性, 增加了 C₅⁺ 烃类收率。综合考虑催化剂性能和成本, Pt 添加量为 0.3% 时效果最佳, 在 216℃、2.5 MPa、1 000 h⁻¹、V(H₂)/V(CO)=2 的反应条件下, CO 转化率为 58.34%, 烃分布中甲烷选择性为 7.62%, C₅⁺ 烃选择性为 82.71%。

关键词:费托合成; 钴基催化剂; γ -Al₂O₃; 铂助剂; 产物选择性

中图分类号:TQ426

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2023)03-116-06

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2023.03.022

Effect of Pt promoter on performance of cobalt-based Fischer-Tropsch synthesis catalysts

MENG Shan-ru, LOU Shu-jie, HE Ye-heng, XIAO Hai-cheng, LIU Ke-feng*

(PetroChina Petrochemical Research Institute, Beijing 102206, China)

Abstract: Alumina supported cobalt-based Fischer-Tropsch catalysts are prepared by precipitation method. Then the catalysts with different loading amount of Pt are prepared by the incipient wetness impregnation to improve the conversion of CO and selectivity to C₅⁺ hydrocarbons over the catalysts. Results show that the addition of Pt facilitate the reduction of cobalt species and promotes the formation of cobalt particles in smaller size, which improves the reactivity of catalyst and the selectivity to C₅⁺ hydrocarbons over the catalyst. Considering the balance between the catalyst's performance and cost, the catalyst containing 0.3% of Pt has the best effect, over which and under the optimal reaction conditions of 216℃, 2.5 MPa, 1 000 h⁻¹ and V(H₂)/V(CO)=2, the conversion rate of CO is 58.34%, the selectivity of methane in hydrocarbon distribution is 7.62%, and the selectivity of C₅⁺ hydrocarbons is 82.71%.

Key words: Fischer-Tropsch synthesis; cobalt-based catalyst; γ -alumina; Pt promoter; product selectivity

费托合成是将合成气(CO+H₂)转化为长链碳氢化合物的反应, 通常采用非均相催化过程。费托合成产品经升级可以获得低碳烯烃、液态燃料等清洁燃料或润滑油、固体蜡等高附加值的化学品^[1-2]。

费托合成催化剂主要包括铁基和钴基催化剂, 其中低温条件下钴基催化剂的活性高、稳定性好、转化率高、产烃率高, 是合成长链烃的最佳选择^[1]。钴基催化剂的活性和产物选择性一般取决于钴物种的分散度、还原度以及反应物气体在催化剂表面的吸附特性, 催化剂制备过程中所使用载体类型对上述性能影响较大。 γ -Al₂O₃ 载体具有较好的热稳定性、高比表面积和机械强度, 常被用作钴基催化剂载体。但 γ -Al₂O₃ 与钴氧化物之间存在强相互作用, 容易形成难还原的铝酸钴物种, 抑制了钴氧化物的还原, 减少了钴活性位的数量, 从而影响催化剂的活性和产物选择性。针对该问题, 通常需要添加助剂

来缓解钴物种还原的难度。

Jacobs 等^[3]研究了载体(如 SiO₂、Al₂O₃ 和 TiO₂) 类型、助剂(包括贵金属和金属阳离子)添加对钴基催化剂还原性能的影响。结果表明, 活性组分钴与载体间相互作用强度是影响钴物种难以还原的重要因素, 针对不同载体, 这种相互作用的强度顺序为 Al₂O₃>TiO₂>SiO₂。钌和铂的加入降低了钴物种的还原温度, 而硼、镧、锆、钾等不可还原金属氧化物加入后的还原效果相反。Ledford 等^[4]发现, 浸渍方法是影响镧改性的 Co/ γ -Al₂O₃ 催化剂性能的重要因素。Brabant 等^[5]研究了镧/钴质量比对 Al₂O₃ 负载钴基费托合成催化剂的影响, 结果表明, 当钴的质量分数为 10% 时, 等比例镧的加入可以减少铝酸钴的产生, 降低产物中甲烷的选择性, 同时提高重烃的选择性。Nikparsa 等^[6]在催化剂 Co/Al₂O₃ 中添加镍作为助剂(Co:Ni 原子比为 4:1), 并对 Co/Al₂O₃ 催

收稿日期:2022-03-23;修回日期:2023-01-07

基金项目:国家重点研发计划(2017YFA0700102);中国石油创新基金(2019D-5009-22, 2019A-2409-02)

作者简介:孟闪茹(1996-),女,硕士,助理工程师,研究方向为碳一与有机化工, mengshanru010@petrochina.com.cn;刘克峰(1982-),男,博士,高级工程师,研究方向为碳一与有机化工, 通讯联系人, liukefeng@petrochina.com.cn。

剂的性能和动力学参数进行了研究,发现镍的加入可以增加碳链生长概率,提高催化剂的稳定性。理论计算结果表明,镍的添加降低了反应活化能,加快了CO在Co/Ni/Al₂O₃催化剂上的吸附速率和反应速率。李顺清等^[7]研究发现,以铜和钨同时改性的Co/ γ -Al₂O₃催化剂可提高费托合成反应的活性。Xiong等^[8]在制备的钨改性Co/Al₂O₃催化剂中检测到CoAl₂O₄尖晶石的存在,且尖晶石含量随钨含量的增加而降低,表明添加钨可抑制CoAl₂O₄的形成,降低活性组分钴的还原难度。阿古达木^[9]制备了BaO改性的Co/Al₂O₃,在BaO的质量分数不超过2%时,BaO的添加可以提高费托合成反应活性和产物中C₅⁺烃的选择性,但当BaO添加量较高时则不利于一氧化碳的转化和目标产物的生成。Xu等^[10]利用顺序浸渍法在催化剂Co/ γ -Al₂O₃引入了铂、钨和钼,研究了铂、钨和钼对催化剂性能的影响。结果表明,通过氢溢流降低了表面Co₃O₄和惰性钴氧化物物种的还原温度。在Co/ γ -Al₂O₃催化剂中加入贵金属可以改善活性金属钴的分散性,添加不同贵金属制备催化剂费托反应活性顺序为Co/ γ -Al₂O₃<Pd-Co/ γ -Al₂O₃<Ru-Co/ γ -Al₂O₃<Pt-Co/ γ -Al₂O₃。此外,贵金属助剂的加入还可以促进催化剂上CO的解离,提高了被吸附CO的加氢活性,同时由于钴活性位密度增加,产物中C₅⁺烃选择性显著提高。李晨等^[11]也通过在催化剂Co/ γ -Al₂O₃中添加贵金属钨得到了相似的结论。

基于此,笔者通过浸渍法在 γ -Al₂O₃为载体的钴基催化剂30Co-Al₂O₃中加入质量分数为0.3%~0.7%的助剂铂,探究铂助剂负载量对催化剂费托反应性能的影响。

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

γ -Al₂O₃负载钴基催化剂(30Co-Al₂O₃)的制备:在烧杯中加入去离子水和拟薄水铝石,通过磁力搅拌使拟薄水铝石均匀分散。将烧杯放入水浴中加热至80℃,用蠕动泵以一定速度向烧杯中滴加特定量2 mol/L的Co(NO₃)₂溶液和1 mol/L的Na₂CO₃溶液,滴加完毕后,持续老化2 h,冷却至室温。反复用去离子水洗涤沉淀物后,在110℃下干燥16 h,540℃下焙烧4 h得到30Co-Al₂O₃。

30Co-xPt-Al₂O₃(x=0,0.3,0.5,0.7)催化剂的制备:称量一定量催化剂Co-Al₂O₃,经110℃干燥4 h。配制所需浓度的氯铂酸溶液,在室温下将氯铂

酸溶液等体积浸渍到催化剂Co-Al₂O₃上,静置12 h。在110℃下烘干,540℃下焙烧4 h后得到铂质量分数分别为0.3%、0.5%、0.7%的30Co-xPt-Al₂O₃催化剂。

1.2 催化剂的表征

氮气低温物理吸附采用美国Micromeritics公司生产的ASAP 2020型物理吸附仪测定。在进行氮气吸附之前,将样品(20~40目催化剂0.2 g左右)在130℃下脱气2 h以除去样品中可能含有的气体杂质和水汽等,然后将样品在温度为-196℃的条件下进行氮气吸附测定。采用Brunauer Emmett Teller(BET)方法计算催化剂比表面积,采用Barrett-Joyner-Halenda(BJH)方法计算孔径分布。

X射线衍射(XRD)采用Bruker D2 PHASER X射线衍射仪测定,射线源为Cu K α 射线,波长为0.154 06 nm,管电压为40 kV,管电流为100 mA,扫描步长为0.016 7°,扫描范围2 θ 为5~85°,数据由计算机自动采集。

X射线荧光光谱(XRF)采用日本理学株式会社-理学中国公司生产的ZSX-Primus型X射线荧光光谱仪测定。元素分析范围F~U,检测限10⁻⁶~100%,工作电压为30 kV,工作电流为80 mA。

程序升温氢气还原(H₂-TPR)采用美国Micromeritics公司生产的AutoChem II型化学吸附仪。将焙烧后的催化剂(20~40目催化剂0.1 g左右)置于U型石英管中,用体积分数10% H₂/90% Ar的混合气进行程序升温还原,气体流量为45 mL/min,还原温度以10℃/min的升温速率由室温加热到900℃。

CO-TPD表征采用美国Micromeritics公司生产的AutoChem II型化学吸附仪。CO-TPD以氦气作为载气,将焙烧后的催化剂(20~40目催化剂0.2 g左右)置于U型石英管中,先在体积分数10% H₂/90% Ar气体中于650℃还原3 h,然后在氦气中冷却至45℃。通入CO吸附吹扫催化剂90 min,然后切换成氦气吹扫30 min,待基线平稳后以10℃/min的升温速率由室温加热到650℃进行脱附,并记录TCD信号。

1.3 催化剂的评价

利用固定床反应器对催化剂性能进行评价。催化剂装填量为5 mL(20~40目),在0.4 MPa、430℃条件下用高纯氢气将催化剂原位还原8 h,氢气空速为1 000 h⁻¹。还原结束后在连续流动氢气气氛下降温至反应温度,切换为合成气(H₂/CO摩尔比为2,GHSV=1 000 h⁻¹,p=2.5 MPa)开始反应,反应过程

中使用 Agilent 7890B 型气相色谱仪在线分析气相产物,采用热导检测器(TCD)分析尾气中的 Ar、CO、CH₄、CO₂ 和 H₂ 的含量,其中氩气作为内标气用于 CO 转化率计算。采用氢火焰离子检测器(FID)分析 C₁~C₅ 低碳烃和未冷凝的其他烃类。从热阱(130℃)和冷阱(0℃)分别获取蜡相、油相产物,由 2 台 Agilent 7890B GC 进行检测。

CO 转化率和各产物选择性的计算式分别为:

$$X_{CO} = \{ [(A_{CO}/A_{Ar})_{in} - (A_{CO}/A_{Ar})_{out}] / (A_{CO}/A_{Ar})_{in} \} \times 100\% \quad (1)$$

$$S_{CH_4} = Cm_{CH_4} / (Cm_{in} \times X_{CO}) \quad (2)$$

$$S_{C_5^+} = (Cm_{in} \times X_{CO} - Cm_{C_{1-4}}) / (Cm_{in} \times X_{CO}) \quad (3)$$

$$S_{CO_2} = Cm_{CO_2} / \{ [(Cm_{in} \times X_{CO}) / 12] \times 32 \} \quad (4)$$

式中:A 为 TCD 检测器检测得到的气体的峰面积;Cm 为各物质的含 C 质量;X_{CO} 为一氧化碳的转化率;S 为各物质的选择性。

2 结果与讨论

2.1 氮气物理吸附脱附

各催化剂的组成、孔结构性性质及钴颗粒尺寸如表 1 所示。由表 1 可知,与未添加助剂 30Co-Al₂O₃ 催化剂相比,30Co-0.3Pt-Al₂O₃、30Co-0.5Pt-Al₂O₃、30Co-0.7Pt-Al₂O₃ 催化剂比表面积及孔体积都逐渐减小,这主要是因为随着浸渍溶液浓度的增加,一定量的铂助剂引入可能堵塞载体中部分孔道,但催化剂的比表面积、孔体积的变化都不显著。

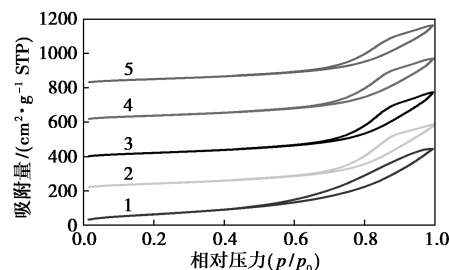
表 1 Al₂O₃ 及不同 Pt 负载量的催化剂的组成、孔结构性性质及 Co 颗粒尺寸

催化剂	Pt 质量分数/%	Pt 负载量①/wt%		BET 比表面积②/(m ² ·g ⁻¹)	平均孔径③/nm	孔容④/(cm ³ ·g ⁻¹)	钴颗粒直径⑤/nm
		Co	助剂				
Al ₂ O ₃	—	—	—	296	8.26	0.73	—
30Co-Al ₂ O ₃	—	37.00	—	192	10.49	0.61	26.5
30Co-0.3Pt-Al ₂ O ₃	0.3	30.90	0.36	187	10.89	0.63	19.7
30Co-0.5Pt-Al ₂ O ₃	0.5	30.75	0.58	180	10.37	0.59	15.8
30Co-0.7Pt-Al ₂ O ₃	0.7	30.44	0.84	170	10.59	0.56	15.8

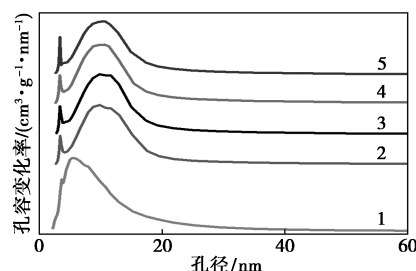
注:①由 XRF 测定;②由 BET 方程测定;③由 BJH 计算孔径;④由 BJH 计算孔容;⑤基于 XRD 半峰宽并结合式(5)和式(6)估算钴颗粒大小。

Al₂O₃ 与不同 Pt 负载量催化剂的氮气吸附-脱

附曲线及孔径分布如图 1 所示。



(a) 氮气吸附-脱附曲线



(b) 孔径分布

1—Al₂O₃; 2—30Co-Al₂O₃; 3—30Co-0.3Pt-Al₂O₃; 4—30Co-0.5Pt-Al₂O₃; 5—30Co-0.7Pt-Al₂O₃

图 1 Al₂O₃ 与不同 Pt 负载量催化剂的氮气吸附-脱附曲线及孔径分布

由图 1(a)中可以看出,载体的氮气吸附-脱附曲线在较高相对压力比区域有典型的滞后环,属于第 IV 类等温吸附^[12],说明载体 Al₂O₃ 中有介孔存在。负载活性组分和助剂后,各样品的氮气等温吸附-脱附曲线与载体的曲线相似,说明载体的孔结构没有受到活性组分和助剂加入的影响。

由图 1(b)中可以看出,载体的孔径主要分布在 5.6 nm 左右。与载体相比,各钴基催化剂的孔径有一定程度的增大,主要分布在 4~22 nm 之间。与 30Co-Al₂O₃ 催化剂相比,引入助剂铂后,催化剂的孔径分布变化不明显,说明不同 Pt 助剂负载量的加入并没有改变催化剂的孔道尺寸,排除了孔径对催化剂费托反应的影响。

2.2 XRD 表征

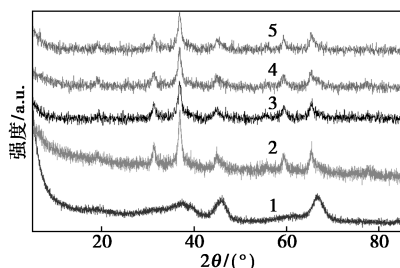
Al₂O₃ 与不同铂负载量催化剂 XRD 谱图如图 2 所示。从图 2 中可以看出,2θ 为 39.7、45.9、66.4° 处的衍射峰归属于 γ-Al₂O₃ 的衍射峰(JCPDS 29-0063),2θ 为 31.3、36.9、44.9、59.5° 和 65.4° 处的衍射峰归属于 Co₃O₄ 的衍射峰^[13],说明钴物种主要以 Co₃O₄ 晶体形式存在。添加铂助剂后,催化剂 XRD 谱图中未发现铂金属或其氧化物的特征衍射峰,说明引入的铂助剂高度分散或以无定形的状态存于催化剂中^[14]。基于在 2θ=36.9° 处的半峰宽数据,利

用 Scherrer 方程(5)计算 Co_3O_4 颗粒的大小,然后利用式(6)换算成还原后相应的钴颗粒大小^[15](结果见表1)。结果表明,与未添加助剂的催化剂 $30\text{Co}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 相比,铂的加入减小了钴颗粒尺寸,表明在催化剂 $30\text{Co}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 上添加少量贵金属铂可在一定程度上使钴在载体上分散得更加均匀。由于添加不同负载量的铂的催化剂上钴颗粒的尺寸并不一致,所以分散度的提高并不仅仅由二次焙烧引起,还是因为铂的加入增强了金属-载体间的相互作用^[10]。

$$D_{\text{Co}_3\text{O}_4} = K\lambda/(\beta \cos \theta) \quad (5)$$

$$D_{\text{Co}} = 0.75D_{\text{Co}_3\text{O}_4} \quad (6)$$

式中: D 为晶面法线方向的晶粒大小; K 为形状因子; λ 为X射线波长; β 为衍射峰的半峰宽(FWHM); θ 为布拉格衍射角。



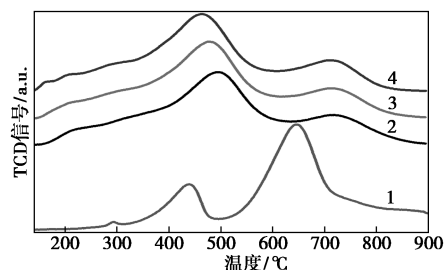
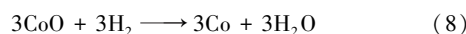
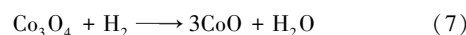
1— Al_2O_3 ; 2— $30\text{Co}-\text{Al}_2\text{O}_3$; 3— $30\text{Co}-0.3\text{Pt}-\text{Al}_2\text{O}_3$;
4— $30\text{Co}-0.5\text{Pt}-\text{Al}_2\text{O}_3$; 5— $30\text{Co}-0.7\text{Pt}-\text{Al}_2\text{O}_3$

图2 Al_2O_3 与不同铂负载量催化剂XRD谱图

2.3 H_2 -TPR 表征

催化剂的 H_2 -TPR 谱图如图3所示。氢气还原钴物种的过程受诸多因素影响^[3,16],如载体的组成和结构、活性金属前驱体及其负载量、助剂和催化剂制备方法等。在本研究中助剂的负载量是单一变量,其他条件相同。体相 Co_3O_4 的还原一般经过2步,对应于方程(7)和方程(8),即由 Co_3O_4 先还原为 CoO ,再还原为单质钴^[17]。从图3中可以看出,催化剂 $30\text{Co}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 分别在 437°C 和 645°C 处出现2个还原峰,分别对应于催化剂表面 Co_3O_4 的还原和与载体 $\gamma-\text{Al}_2\text{O}_3$ 有相互作用的钴氧化物物种的还原,或者是与催化剂表面钴铝化合物(CoAl_2O_4)的还原峰的叠加^[10,18-20]。与催化剂 $30\text{Co}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 相比,添加铂助剂催化剂的 H_2 -TPR 谱图中,位于 645°C 的还原峰峰高和面积显著下降, $430\sim 450^\circ\text{C}$ 对应还原峰的面积则明显增大,说明催化剂中较难还原的钴物种在加入助剂铂后还原难度降低,绝大部分钴物种在 500°C 以下即可被还原,催化剂在还原过程中可以获得更多的金属钴,这与文献[3,21-

24]中报道的结果一致。

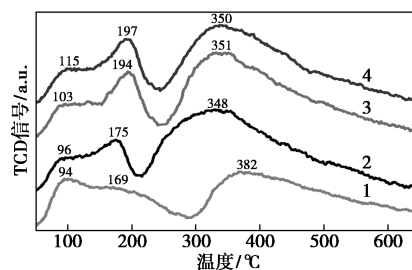


1— $30\text{Co}-\text{Al}_2\text{O}_3$; 2— $30\text{Co}-0.3\text{Pt}-\text{Al}_2\text{O}_3$;
3— $30\text{Co}-0.5\text{Pt}-\text{Al}_2\text{O}_3$; 4— $30\text{Co}-0.7\text{Pt}-\text{Al}_2\text{O}_3$

图3 催化剂的 H_2 -TPR 谱图

2.4 CO-TPD 表征

采用 CO-TPD 研究了还原态催化剂表面 CO 的吸附性能,结果如图4所示。在费托合成反应过程中,CO 在催化剂表面存在可逆和不可逆2种吸附方式。由图4中可以看出,各催化剂均有3个CO脱附峰:第1个位于 100°C 左右的脱附峰(Peak I)归结于CO的可逆吸附,第2个位于 $170\sim 200^\circ\text{C}$ (Peak II)和第3个位于 300°C (Peak III)以上的脱附峰归结于CO的不可逆解离吸附^[25]。实验结果表明,与催化剂 $30\text{Co}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 相比,添加铂助剂催化剂的CO脱附总量增加,从 $3.16 \text{ cm}^3/\text{g}$ 增加到 $4.09 \text{ cm}^3/\text{g}$,表明助剂铂的引入提高了催化剂对CO的吸附能力,增加了CO的吸附量。结合钴晶粒尺寸分析结果,证明了铂助剂的添加使得金属钴的粒径有所减小,为CO提供了更多吸附位点。随着催化剂中铂负载量的增加,CO的第2个脱附峰脱附温度从 169°C 升高到 197°C ,表明铂助剂增强了CO低温不可逆吸附的稳定性。



1— $30\text{Co}-\text{Al}_2\text{O}_3$; 2— $30\text{Co}-0.3\text{Pt}-\text{Al}_2\text{O}_3$;
3— $30\text{Co}-0.5\text{Pt}-\text{Al}_2\text{O}_3$; 4— $30\text{Co}-0.7\text{Pt}-\text{Al}_2\text{O}_3$

图4 催化剂的 CO-TPD 谱图

2.5 催化剂反应性能

催化剂费托合成反应评价结果如表2所示。由

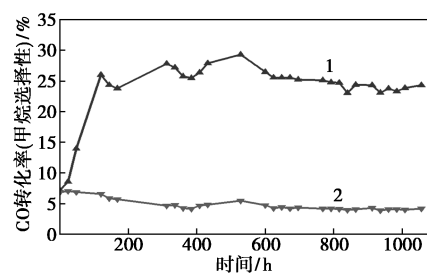
表 2 中可以看出, 216℃、2.5 MPa、1 000 h⁻¹、H₂/CO=2 时, 催化剂 30Co-Al₂O₃ 上 CO 转化率为 35.95%。相同反应条件下, 催化剂 30Co-0.3Pt-Al₂O₃ 上 CO 转化率提高至 58.34%, 较少的铂质量分数显著提高了 CO 的转化率。反应结果表明, 铂助剂加入后, 低温还原峰面积显著增大, 在所考察的实验条件下更多的钴物种可以被还原成金属钴, 结合对于 CO 吸附的增加, 说明这有利于还原后钴物种活性相的形成, 从而更有利于 CO 的转化。继续提高铂助剂质量分数至 0.5%、0.7% 时, CO 转化率分别为 58.43% 和 60.67%, 但相对于催化剂 30Co-0.3Pt-Al₂O₃ 转化率提升效果有限。

表 2 不同铂质量分数的催化剂的费托合成反应的催化性能

催化剂	CO 转化率/%	产物选择性/%				C ₅ ⁺ 收率/%
		CO ₂	CH ₄	C ₂ -C ₄	C ₅ ⁺	
30Co-Al ₂ O ₃	35.95	0	10.46	14.95	74.59	26.8
30Co-0.3Pt-Al ₂ O ₃	58.34	0.99	7.62	8.68	82.71	48.3
30Co-0.5Pt-Al ₂ O ₃	58.43	3.71	7.90	9.04	79.35	46.4
30Co-0.7Pt-Al ₂ O ₃	60.67	2.53	8.65	9.95	78.87	47.9

CO 在催化剂表面吸附后, 可以与氢气和其他活化的碳物种进行反应, 当单纯与氢气反应就发生了解离时会生成甲烷, 与其他碳物种发生反应形成 C—C 键可实现碳链增长生成低碳烃类或更高碳数的 C₅⁺ 烃类。由 CO-TPD 的分析结果可知, 铂的加入使催化剂对 CO 的吸附量增加, 并且提高了 CO 的吸附稳定性, 使得催化剂表面的 CO 浓度升高, 有利于催化碳链增长生成高碳数产物, 有效抑制甲烷的生成。在催化剂 30Co-Al₂O₃ 上甲烷和 C₅⁺ 的选择性分别为 10.46% 和 74.59%; 在催化剂 30Co-0.3Pt-Al₂O₃ 上甲烷选择性降低至 7.62%, C₅⁺ 的选择性升高至 82.71%, 因此, 在钴基催化剂中加入适量铂助剂更有利于具有较高附加值的高碳数烃类的生成^[26]。催化剂 30Co-0.3Pt-Al₂O₃ 在装填量 50 mL 费托反应装置上长周期(1 000 h) 运行期间 CO 转化率和甲烷选择性随时间的变化曲线如图 5 所示, 可以看出催化剂的稳定性较好。

金属铁、铂等金属具有较高的催化水煤气变换反应的活性, 相比之下, 金属钴水煤气变换活性较弱, 因此在铁基费托合成反应产物中往往含有较多的 CO₂, 单纯钴基费托合成催化剂水煤气变换活性较弱。在催化剂 30Co-Al₂O₃ 的反应产物中未检测到 CO₂ 生成, 而加入具有较高水煤气变换活性的铂



1—CO 转化率; 2—甲烷选择性

图 5 催化剂 30Co-0.3Pt-Al₂O₃ 上 CO 转化率和甲烷选择性随时间变化曲线

注: 反应条件: $T = 219^{\circ}\text{C}$, $p = 2.5 \text{ MPa}$, $GHSV = 1\ 000 \text{ h}^{-1}$, $V(\text{H}_2)/V(\text{CO}) = 2$ 。

作为助剂, 反应过程生成少量 CO₂ (选择性 ≤ 5%)。不同铂质量分数的催化剂的油相产物 (C₆~C₂₄) 烃类分布如表 3 所示。从表 3 中可以看出, 钴基费托合成产物以直链饱和烷烃为主, 含有少量烯烃, 尤其是低碳产物中, 烯烃质量分数相对较高。在催化剂 30Co-Al₂O₃ 的油相产物中 C₆~C₂₄ 烯烃占比高达 28.20%。金属铂是烯烃加氢反应催化剂常用活性组分, 实验结果表明, 随着铂助剂质量分数的增加, 产物中烯烃质量分数逐渐降低, 当铂助剂质量分数增加至 0.7% 时, 费托油相产物中 C₆~C₂₄ 烯烃质量分数降低至 15.76%。

表 3 不同铂质量分数的催化剂的油相产物 (C₆~C₂₄) 烃类分布

催化剂	C ₆ ~C ₂₄ 烃分布		
	w(正构烷烃)/%	w(异构烷烃)/%	w(烯烃)/%
30Co-Al ₂ O ₃	70.75	1.05	28.20
30Co-0.3Pt-Al ₂ O ₃	80.01	2.65	17.34
30Co-0.5Pt-Al ₂ O ₃	80.84	2.60	16.56
30Co-0.7Pt-Al ₂ O ₃	81.82	2.42	15.76

3 结论

通过在制备的钴基费托合成催化剂中加入质量分数为 0.3%~0.7% 的助剂铂, 探究铂助剂负载量对催化剂反应性能的影响。结果表明:

(1) 铂助剂的添加降低了催化剂中钴物种还原难度, 减小了钴的晶粒尺寸, 使钴分散的更加均匀, 由此增加了催化剂表面金属钴颗粒的数量, 显著提高了催化剂的 CO 的转化率。

(2) 铂助剂的添加提供了更多的 CO 吸附活性位, 增加了催化剂表面 CO 吸附量, 更有利于具有较

高附加值的高碳数烃类的生成。适量 Pt 的添加能促进 CO 的转化,降低甲烷和低碳烯烃选择性。

参考文献

- [1] Andrei Y K. Advances in the development of novel cobalt Fischer-Tropsch catalysts for synthesis of long-chain hydrocarbons and clean fuels[J]. *Chemical Reviews*, 2007, 5(107): 1692-1744.
- [2] Dry M E. The Fischer-Tropsch process: 1950—2000[J]. *Catalysis Today*, 2002, 71(3): 227-241.
- [3] Jacobs G, Das T K, Zhang Y, *et al.* Fischer-Tropsch synthesis: Support, loading, and promoter effects on the reducibility of cobalt catalysts[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2002, 233(1): 263-281.
- [4] Ledford J S, Houalla M, Petrakis L, *et al.* Influence of lanthanum oxide on the surface structure and Co hydrogenation activity of supported cobalt catalysts[J]. *Journal of Physical Chemistry*, 1989, 93(18): 6770-6777.
- [5] Brabant C, Khodakov A, Griboval-Constant A. Promotion of lanthanum-supported cobalt-based catalysts for the Fischer-Tropsch reaction[J]. *Comptes Rendus Chimie*, 2017, 20(1): 40-46.
- [6] Nikparsa P, Mirzaei A, Rauch R. Modification of Co/Al₂O₃ Fischer-Tropsch Nanocatalysts by Adding Ni: A Kinetic Approach[J]. *International Journal of Chemical Kinetics*, 2016, 48(3): 131-143.
- [7] 李顺清, 雷廷宙, 朱金陵, 等. Cu-Ru-Co/ γ -Al₂O₃ 催化剂费托合成生物质合成气性能研究[J]. *太阳能学报*, 2016, 37(8): 2129-2132.
- [8] Xiong H, Zhang Y, Liew K, *et al.* Catalytic performance of zirconium-modified Co/Al₂O₃ for Fischer-Tropsch synthesis[J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2005, 231(1): 145-151.
- [9] 阿古达木. 氧化钙、氧化钼对钴基费托合成催化剂的影响[D]. 武汉: 中南民族大学, 2009.
- [10] 徐东彦, 李文钊, 段洪敏, 等. Pt, Ru 和 Pd 助剂对 F-T 合成中 Co/ γ -Al₂O₃ 催化剂性能的影响[J]. *催化学报*, 2005, 26(9): 780-784.
- [11] 李晨, 马向东, 应卫勇, 等. Co-Ru/ γ -Al₂O₃ 催化剂的 F-T 合成性能[J]. *石油化工*, 2008, 37(1): 34-38.
- [12] 辛勤, 罗孟飞. 现代催化研究方法[M]. 北京: 科学出版社, 2009: 16-19.
- [13] 陈康伟, 熊文婷, 符继乐, 等. 合成气费托合成制重质烃 Ru-Co/SiC 催化剂的制备及性能[J]. *化工学报*, 2021, 72(7): 3648-3657.
- [14] Savost'yanov A P, Yakovenko R E, Sulima S I, *et al.* The impact of Al₂O₃ promoter on an efficiency of C₅⁺ hydrocarbons formation over Co/SiO₂ catalysts via Fischer-Tropsch synthesis[J]. *Catalysis Today*, 2017, 279(P1): 107-114.
- [15] Schanke D, Vada S, Blekkan E A, *et al.* Study of Pt-promoted cobalt CO hydrogenation catalysts[J]. *Journal of Catalysis*, 1995, 156(1): 85-95.
- [16] Ma W, Jacobs G, Gao P, *et al.* Fischer-tropsch synthesis: Pore size and Zr promotional effects on the activity and selectivity of 25% Co/Al₂O₃ catalysts[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2014, 475: 314-324.
- [17] 孙启文. 煤炭间接液化[M]. 北京: 化学工业出版社, 2012: 126.
- [18] 丁邦琴, 周杰, 朱蓓蓓, 等. 费托合成钴基催化剂载体研究进展[J]. *天然气化工—C1 化学与化工*, 2017, 42(4): 108-113.
- [19] Jacobs G, Das T K, Patterson P M, *et al.* Fischer-Tropsch synthesis XAFS: XAFS studies of the effect of water on a Pt-promoted Co/Al₂O₃ catalyst[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2003, 247(2): 335-343.
- [20] Park J Y, Lee Y J, Karandikar P R, *et al.* Ru promoted cobalt catalyst on γ -Al₂O₃ support: Influence of pre-synthesized nanoparticles on Fischer-Tropsch reaction[J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2011, 344(1-2): 153-160.
- [21] Jongsomjit B, Panpranot J, Goodwin J G. Co-support compound formation in alumina-supported cobalt catalysts[J]. *Journal of Catalysis*, 2001, 204(1): 98-109.
- [22] Jacobs G, Patterson P M, Zhang Y, *et al.* Fischer-Tropsch synthesis: Deactivation of noble metal-promoted Co/Al₂O₃ catalysts[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2002, 233(1): 215-226.
- [23] Ma W, Jacobs G, Keogh R A, *et al.* Fischer-tropsch synthesis: Effect of Pt promoter on activity, selectivities to hydrocarbons and oxygenates, and kinetic parameters over 15% Co/Al₂O₃ [J]. *Synthetic Liquids Production and Refining ACS*, 2012, (C): 127-153.
- [24] Gucci L, Bazin D, Kovács I, *et al.* Structure of Pt-Co/Al₂O₃ and Pt-Co/NaY bimetallic catalysts: Characterization by in situ EXAFS, TPR, XPS and by activity in Co (carbon monoxide) hydrogenation[J]. *Topics in Catalysis*, 2002, 20(1): 129-139.
- [25] Khodakov A Y, Peregryn B, Lermontov A S, *et al.* Transient studies of the elementary steps of Fischer-Tropsch synthesis[J]. *Catalysis Today*, 2005, 106(1): 132-136.
- [26] Wang H, Zhou W, Liu J X, *et al.* Platinum-modulated cobalt nanocatalysts for low-temperature aqueous-phase fischer-tropsch synthesis[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2013, 135(10): 4149-4158. ■
- [17] Qaiser Fatmi M, Hofer T S, Rode B M. The stability of [Zn(NH₃)₄]²⁺ in water: A quantum mechanical/molecular mechanical molecular dynamics study[J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2010, 12(33): 9713-9718.
- [18] Zhang X, Zhang Y C, Ma L X. One-pot facile fabrication of graphene-zinc oxide composite and its enhanced sensitivity for simultaneous electrochemical detection of ascorbic acid, dopamine and uric acid[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2016, 227: 488-496. ■

(上接第 115 页)

- [15] Ding X, Zhang Y, Ling J, *et al.* Rapid mussel-inspired synthesis of PDA-Zn-Ag nanofilms on TiO₂ nanotubes for optimizing the antibacterial activity and biocompatibility by doping polydopamine with zinc at a higher temperature[J]. *Colloids Surf B Biointerfaces*, 2018, 171: 101-109.
- [16] Saino E, Grandi S, Quartarone E, *et al.* In vitro calcified matrix deposition by human osteoblasts onto a zinc-containing bioactive glass[J]. *Eur Cell Mater*, 2011, 21: 59-72.