

# 焙烧温度对 CoAl-LDH 基催化剂结构和费托合成性能的影响

张忠祥<sup>1,2</sup>, 罗明生<sup>1,2\*</sup>, 刘清龙<sup>1,2</sup>, 王亚涛<sup>3</sup>, 李洪娟<sup>3</sup>, 李建华<sup>3</sup>, 杨智<sup>4</sup>, 王爱梅<sup>5</sup>

(1.北京石油化工学院新材料与化工学院,北京 102617;

2.燃料清洁化及高效催化减排技术北京市重点实验室,北京 102617;

3.开滦煤化工研发中心,河北唐山 063611; 4.北京工业大学环境与生命学部,北京 100124;

5.北京化工大学化学工程学院,北京 100029)

**摘要:**采用尿素水解法制备了层状双金属氢氧化物(CoAl-LDHs),经焙烧处理后得到 LDH 基催化剂,利用 XRD、BET、SEM 等分析方法对其进行表征,并在固定床上考察了焙烧温度对催化剂的层状结构及费托合成反应性能的影响。结果表明,热解 LDHs 会生成层状双金属氧化物(LDO),热解温度对催化剂的晶型结构、颗粒分散度和还原性能有显著影响;催化剂中钴的负载量可达 50.0% 以上,钴氧化物颗粒均匀分散在纳米片上,同时具有较大的比表面积。其中 600℃ 焙烧 LDHs 形成催化剂的催化活性最佳,在反应温度 220℃、 $V(\text{H}_2):V(\text{CO})=2:1$ 、反应压力 2.5 MPa 和空速为  $3.8\text{ h}^{-1}$  的条件下,CO 转化率为 22%, $\text{C}_{5+}$  选择性可达 91.4%。

**关键词:**费托合成;层状双金属氢氧化物;纳米片;层状双金属氧化物;钴催化剂

中图分类号:TQ426.94

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2023)04-0198-07

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2023.04.037

## Influence of calcination on structure of CoAl-LDH based catalyst and its catalytic performance in Fischer-Tropsch synthesis

ZHANG Zhong-xiang<sup>1,2</sup>, LUO Ming-sheng<sup>1,2\*</sup>, LIU Qing-long<sup>1,2</sup>, WANG Ya-tao<sup>3</sup>,

LI Hong-juan<sup>3</sup>, LI Jian-hua<sup>3</sup>, YANG Zhi<sup>4</sup>, WANG Ai-mei<sup>5</sup>

(1.College of New Materials and Chemical Engineering, Beijing Institute of Petrochemical Technology, Beijing 102617, China; 2.Beijing Key Laboratory of Fuels Cleaning and Advanced Catalytic Emission Reduction Technology, Beijing 102617, China; 3.Coal Chemical R&D Center of Kailuan Group, Tangshan 063611, China;

4.Faculty of Environment and Life, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China;

5.College of Chemical Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

**Abstract:** CoAl-LDHs, a kind of layered double hydroxides (LDH) is prepared via urea hydrolysis method, and calcined at different temperature to form LDH-based catalyst for Fischer-Tropsch synthesis. The catalyst samples are characterized by means of XRD, BET and SEM etc., and the influences of calcination temperature on their structure and catalytic performance for Fischer-Tropsch synthesis are evaluated in a fixed-bed micro-reactor. It is indicated that the calcination of LDHs can lead to the formation of layered double oxides (LDOs), and calcination temperature has significant impact on the crystallinity, particle dispersion and reducibility of the catalyst. The catalyst prepared in this way can have a high cobalt loading amount of over 50% and a larger specific surface area, in which cobalt oxides particles disperse evenly on the surface of LDOs nanosheets. Among all the samples, the catalyst sample calcined at 600℃ yields the best activity, over which CO conversion reaches 22% and  $\text{C}_{5+}$  selectivity reaches 91.4% at 220℃, 2.5 MPa, a  $\text{H}_2:\text{CO}$  volumetric ratio of 2:1 and a velocity of  $3.8\text{ h}^{-1}$ .

**Key words:** Fischer-Tropsch synthesis; layered double hydroxides; nanosheets; layered double oxides; cobalt catalyst

合成气作为合成燃料和化学品的一种有价值的替代原料越来越受到关注。费托合成(Fischer-Tropsch synthesis, FTs)在合成气生产长链碳氢化合物中起着重要作用,在学术界和工业界都受到了广泛地关注<sup>[1-2]</sup>。催化剂的活性金属如 Fe、Co、Ru 等活性成分具有 FTs 活性<sup>[3]</sup>,但只有 Fe 和 Co 基催化

剂用于工业燃料合成<sup>[4]</sup>,特别是 Co 因其高活性和生产长链碳氢化合物的高选择性而引起了广泛的关注<sup>[5]</sup>。

传统 FTs 钴基催化剂为负载型催化剂,如在氧化铝、二氧化硅和碳等常规载体上利用浸渍、沉淀和溶胶-凝胶等方法将钴的有机和无机酸盐负载到载

收稿日期:2022-04-19;修回日期:2023-02-04

作者简介:张忠祥(1995-),男,硕士生,研究方向为费托合成,1243544073@qq.com;罗明生(1962-),男,博士,教授,研究方向为清洁能源及环境催化,通讯联系人,luoms9297@163.com。

体上,然后通过热处理将其转化为钴的氧化物形式存在于载体上<sup>[6]</sup>,负载型催化剂制备方法较为繁琐,Co的负载量比较低而且容易发生团聚现象<sup>[7]</sup>,导致具有较低的FTs催化活性。而双金属氢氧化物(LDHs)这种纳米片结构可以解决活性组分Co分散度较低的问题,同时利用尿素水解法制备LDHs的方法较简单。

LDHs是一类二维阴离子黏土材料,可以用 $[M_{1-x}^{2+}M_x^{3+}(\text{OH})_2]_x+[A_{x/n}]^{n-} \cdot m\text{H}_2\text{O}$ 来表示<sup>[8-9]</sup>,其中部分二价金属阳离子被三价金属阳离子同构取代,形成带正电荷层<sup>[10]</sup>;x的值等于 $M^{2+}/(M^{2+}+M^{3+})$ 的摩尔比,一般在0.2~0.33之间。层间通道中存在水和可交换的无机或有机电荷补偿阴离子。LDH层中的每个羟基都指向层间区域,并与层间阴离子和水分子形成氢键,LDH材料具有相对较弱的层间结合,因此表现出良好的膨胀性能。另外,LDH可以通过成熟的合成方案合成,沉淀法和尿素水解法是容易应用于工业生产的制备方法<sup>[11]</sup>。

LDHs可作为前驱体,通过控制热分解生成多种层状双金属氧化物(LDO)材料,使得金属阳离子在层中有序和均匀地分布,LDOs具有较大的比表面积(100~300 m<sup>2</sup>/g)、金属离子组分的均匀热稳定分散、元素间的协同效应以及在温和条件下可以重建结构的可能性。此外,LDOs的结构和性质可以通过改变LDH前驱体的组成来调整,从而产生一个巨大的新材料家族<sup>[12-13]</sup>。

为了探究焙烧温度处理前驱体LDH对本物化性质和钴基催化剂FTs性能的影响。笔者制备了含有Co元素的Co-Al-LDH前驱体,在N<sub>2</sub>气氛下焙烧并通过改变热解温度(500~800℃)来调节催化剂(LDO)的层状结构。制备了高负载量和高分散度的钴基催化剂,并将其应用于费托合成。

## 1 试剂与仪器

### 1.1 主要试剂

尿素(CH<sub>4</sub>N<sub>2</sub>O)、无水乙醇(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH)、硝酸钴(Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O)、硝酸铝(Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O),均为分析纯;一氧化碳(CO),纯度≥99.9%;氢气(H<sub>2</sub>)、氮气(N<sub>2</sub>)、氩气(Ar),纯度≥99.999%;去离子水。

### 1.2 主要仪器

Aeris ResearchX-射线衍射仪(XRD),荷兰Panalytical公司生产;BELSORP-max型物理吸附

仪,日本Bel公司生产;GeminiSEM 300扫描电子显微镜,德国ZEISS公司生产;FEI Tecnai G2 F20型透射电子显微镜,美国FEI公司生产;BELCAT II型化学吸附仪,日本Bel公司生产;Agilent 5800-OES电感耦合等离子体发射光谱,美国Agilent公司生产。

## 2 实验部分

### 2.1 催化剂的制备

CoAl-LDH(CAL)前驱体的合成:将尿素(6.73 g)、Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O(3.49 g)和Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O(2.25 g)溶解在500 mL的去离子水中,磁力搅拌10 min后,转移到3颈烧瓶(规格1 L)中,溶液在适当的转速下于97℃的油浴中冷凝回流24 h。所得到的粉红色固体产物进行真空抽滤,用去离子水和无水乙醇分别清洗3次后,放入真空干燥箱(80℃)干燥12 h。

不同焙烧温度处理的CAL-T(T分别为500、600、700、800℃)的制备:将制备好的前驱体CAL放入管式炉中,在N<sub>2</sub>中以5℃/min的升温速率分别升至500、600、700℃和800℃热解3 h,自然冷却至室温后,根据不同热解温度收集产物。

### 2.2 样品的表征

利用X射线衍射仪对催化剂的物相结构、粒径大小进行分析。根据2θ为36.8°处的特征峰数据并利用谢乐方程计算催化剂中Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)晶体的平均粒径<sup>[14]</sup>:

$$d = 0.89\lambda/\beta \cos \theta \times (180^\circ)/\pi \quad (1)$$

其中:λ为衍射线的波长;β为Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>晶体在36.8°处的衍射峰半峰宽<sup>[15]</sup>。金属钴的晶粒尺寸用以下方程计算<sup>[16]</sup>:

$$d(\text{Co}) = 0.75d(\text{Co}_3\text{O}_4) \quad (2)$$

利用物理吸附仪对催化剂样品的比表面积、孔隙体积和孔径进行表征。利用SEM对催化剂的形貌进行扫描测试。利用透射电子显微镜测试样品的形貌和晶粒大小。利用TPR-H<sub>2</sub>来分析催化剂的氧化还原性能。

### 2.3 催化剂的费托性能评价

所制备的钴催化剂均在固定床反应装置中进行评价,反应管由长500 mm、内径10 mm的不锈钢管制成。催化剂装填质量为0.5 g。反应管中装填顺序为:先在管下部装填一定量起支撑作用的石英棉和石英珠,然后将催化剂与一定量100目的SiC混

合加入并对称装填,其中催化剂的装填位置在反应管的恒温区。

催化剂先在纯  $H_2$  中还原 10 h,还原温度为  $400^\circ C$ 、压力为常压、空速为  $3.8 h^{-1}$ 。还原完成后,温度降至  $100^\circ C$ ,然后通入  $H_2:CO$  体积比为 2:1 的合成气,空速保持  $3.8 h^{-1}$ ,压力升至 2.5 MPa,升温至  $220^\circ C$ ,开始进行费托合成反应。利用安捷伦 Micro GC490 型气相色谱仪对气相产物进行快速分析。采用外标法对气相产物选择性进行计算。

CO 转化率和产物选择性的计算式为:

$$X_{CO} = (N_{CO,in} - N_{CO,out}) / N_{CO,in} \quad (3)$$

$$S_{C_n} (n = 2, 3, 4) = [(n \times N_{CO,in} - N_{CO,out}) / (N_{CO,in} - N_{CO,out} - N_{CO_2,in})] \times 100\% \quad (4)$$

$$S_{CH_4} = [N_{CH_4,out} / (N_{CO,in} - N_{CO,out} - N_{CO_2,in})] \times 100\% \quad (5)$$

$$S_{C_{5+}} = 1 - S_{CH_4} - S_{C_2} - S_{C_3} - S_{C_4} \quad (6)$$

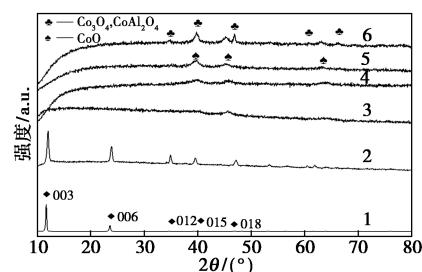
式中:  $X_{CO}$  为 CO 转化率;  $N_{i,in}$  和  $N_{i,out}$  分别代表进出口物质浓度;  $n$  为反应产物碳数;  $S_{C_n}$  代表碳数为  $n$  的产品  $C_n$  的选择性;  $S_{CH_4}$  代表  $CH_4$  的选择性。

### 3 结果与讨论

#### 3.1 X 射线衍射 (XRD) 分析

CoAl-LDH 的 XRD 标准谱图及制备的 CAL、CAL- $T$  催化剂的 XRD 图谱如图 1 所示<sup>[17]</sup>。从图 1 中可以看出,利用尿素水解法制备的 CAL 与标准的 Co-Al-LDH 粉末的衍射图谱相一致,在  $2\theta$  为  $11.5^\circ$ 、 $23.2^\circ$ 、 $34.6^\circ$ 、 $38.7^\circ$ 、 $45.5^\circ$  处的衍射峰分别为典型的 Co-Al-LDH (003)、(006)、(012)、(015) 和 (018) 晶面 (PDF#51-0045),说明成功制备结晶度很高的前驱体 CAL。在温度为  $600^\circ C$  氮气气氛下煅烧 3 h 后降至室温,脱水和重结晶作用促使 LDH 中间体形成 LDO 催化剂,前者的效应是由层间水的蒸发和 -OH 阴离子的降解引起的;而后者则是生成了钴和铝的尖晶石氧化物。前驱体 CAL 原始衍射峰消失,表明水滑石的晶型被破坏,并形成了新特征衍射峰,在  $2\theta$  为  $31.2^\circ$ 、 $36.8^\circ$ 、 $44.8^\circ$ 、 $65.2^\circ$  处为  $Co_3O_4$  (PDF#43-1003) 和  $CoAl_2O_4$  (PDF#38-0814) 的 (220)、(311)、(400) 以及 (440) 晶面。表明含有钴阳离子尖晶石状金属氧化物相,文献 [18] 中报道,部分  $Co^{3+}$  可以在  $Co_3O_4$  相被  $Al^{3+}$  取代,出现另一种稳定的类似尖晶石的  $CoAl_2O_4$  相,其中  $Co^{2+}$  占据四面体位置,  $Al^{3+}$  填充八面体位置。由于这些混合氧化物相的特征衍射的位置几乎相同,因此很难区分他们。同时也存在 CoO (PDF#75-0533) 晶相;  $2\theta$  为  $36.6^\circ$  ( $111$ )、

$42.5^\circ$  ( $200$ )、 $61.7^\circ$  ( $220$ )。随着温度的升高,  $CoAl_2O_4$  与 CoO 物相对应的峰变得更强、更尖锐,原因在于其晶体颗粒生长导致结晶度的增强。

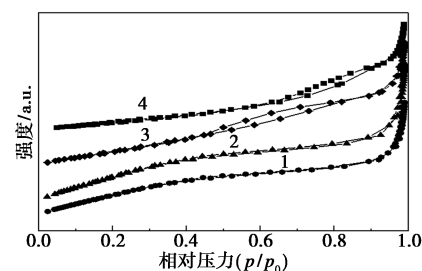


1—CAL 的标准谱图; 2—CAL; 3—CAL-500; 4—CAL-600; 5—CAL-700; 6—CAL-800

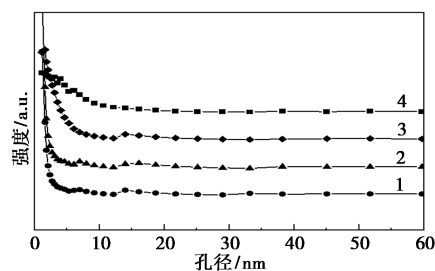
图 1 CAL- $T$  催化剂的 XRD 图

#### 3.2 $N_2$ 物理吸附/脱附 (BET) 分析

通过  $N_2$  吸附-脱附实验对催化剂的孔隙性能进行表征,结果如图 2 和表 1 所示。



(a)  $N_2$  吸附/脱附等温线



(b) 孔径分布图

1—CAL-500; 2—CAL-600; 3—CAL-700; 4—CAL-800

图 2 催化剂的  $N_2$  吸附/脱附等温线及其孔径分布图

表 1 CAL- $T$  催化剂的孔结构

样品	比表面积/ ( $m^2 \cdot g^{-1}$ )	孔容/ ( $cm^3 \cdot g^{-1}$ )	孔径/ nm
CAL-500	228	0.30	5.28
CAL-600	271	0.37	5.49
CAL-700	160	0.31	7.39
CAL-800	102	0.26	10.30

从图 2 中可以看出,所有样品的等温线类型均属于 IV 型等温线<sup>[19]</sup>,催化剂孔隙为介孔结构,催化剂焙烧至 700℃ 时,在相对压力  $p/p_0 \geq 0.4$  下,由于中孔毛细管凝聚效应,开始出现滞回环,为 H4 型<sup>[19]</sup>,这是因为随着焙烧温度的提高,纳米片状堆积层间阴离子大量流失,有一些类似由层状结构产生的狭缝孔产生了滞回环。由表 1 中可以看出,随着焙烧温度的升高,CAL-T 催化剂比表面积和孔容先增大后减小,原因是相对低温下热解,LDH 层间水分子和阴离子部分流失,导致比表面积和孔容有所增大,但是随着焙烧温度增加,片状结构被破坏,层与层发生塌陷导致比表面积降低,因此需要适合的焙烧温度来调节 CAL-T 的孔结构,当焙烧温度为 600℃ 时,CAL-T 比表面积为 227 ( $\text{m}^2/\text{g}$ ),有利于费托合成中长链烃的生成。

### 3.3 扫描电子显微镜分析 (SEM)

CAL-T 催化剂的 SEM 图如图 3 所示。从图 3 (a)、图 3 (b) 可以看出,通过尿素分解法成功合成了具有六边形片状形态的 CoAl-LDH。从图 3 (c) 可以看出,前驱体焙烧之后,部分纳米片会发生扭曲并且松散地堆积在一起,同时保留原有的纳米片状结构。由图 3 (c)、图 3 (e) 可知,CAL-T 有颗粒状的晶体长出,随着焙烧温度的升高钴氧化物颗粒数量逐渐增多,并且均匀地分散在纳米片上。这些颗粒状固体对应尖晶石结构  $\text{Co}_3\text{O}_4$  和  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ ,温度越高结晶度也越高,与 XRD 分析结果一致。

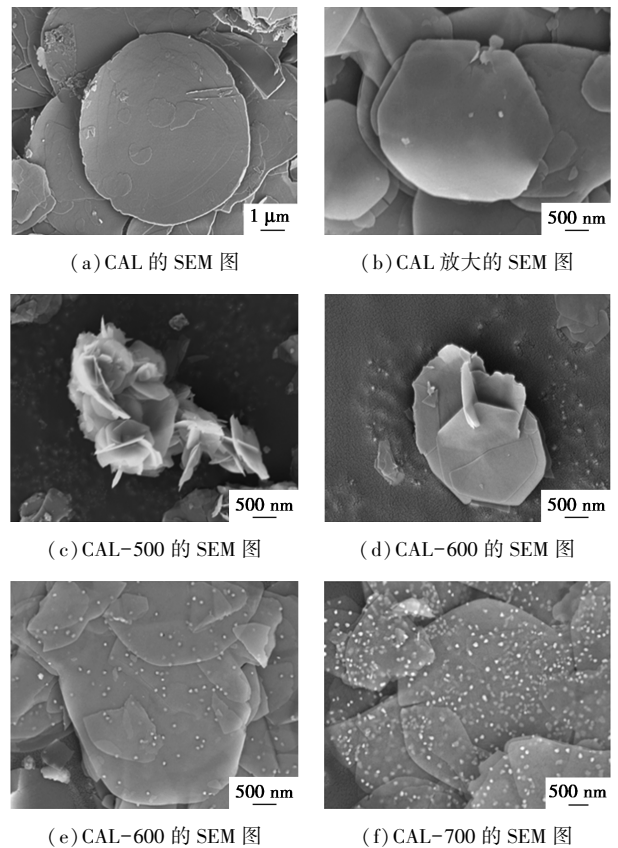
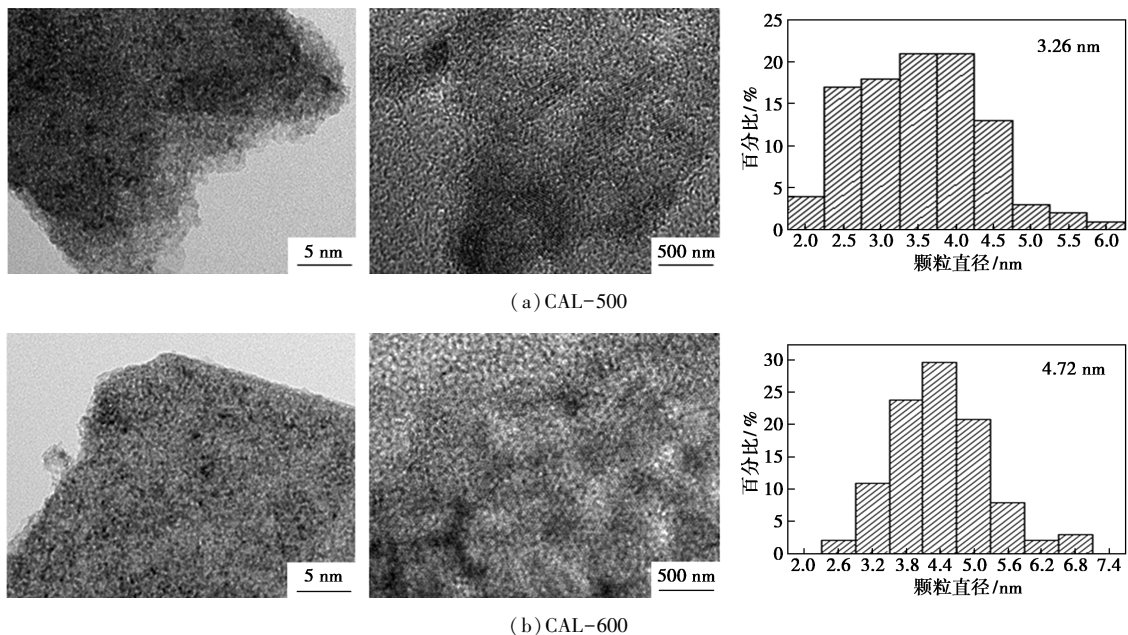


图 3 CAL-T 催化剂的 SEM 图

### 3.4 透射电子显微镜 (TEM) 分析

CAL-T 催化剂的 TEM 图及其钴晶的粒度分布如图 4 所示,其颗粒大小如表 2 所示。

由图 4 可知,CAL-T 催化剂形貌规则,颗粒均匀分布地在纳米片上,分散性好,提高前驱体的热解温度,逐渐出现了较大颗粒。由表 2 可知,Co 晶体



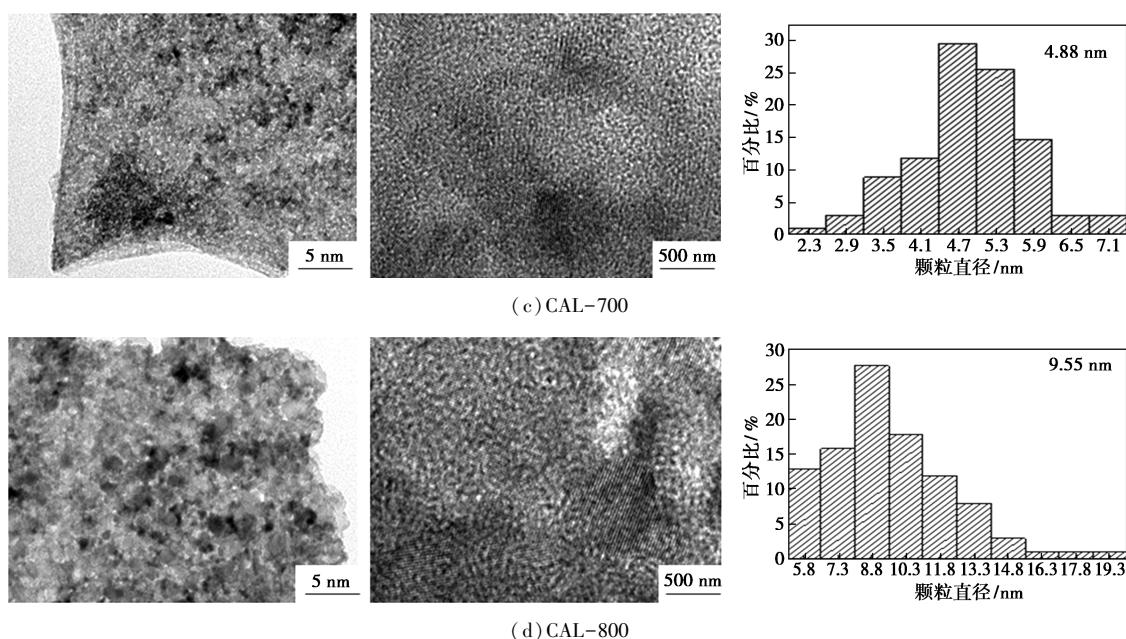


图 4 CAL-T 催化剂的 TEM 图及钴晶的粒度分布

表 2 CAL-T 催化剂的颗粒大小

样品	$d(\text{Co}_3\text{O}_4)^{\text{①}}/\text{nm}$	$d(\text{Co})^{\text{②}}/\text{nm}$	$d(\text{Co}_3\text{O}_4)^{\text{③}}/\text{nm}$
CAL-500	3.93	2.95	3.26
CAL-600	5.11	3.83	4.72
CAL-700	5.23	4.64	4.88
CAL-800	9.71	7.28	9.55

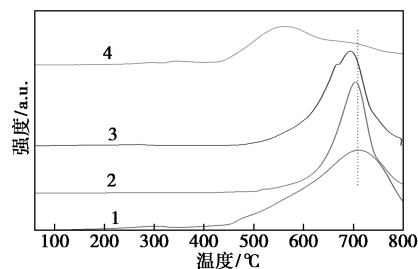
注:①计算来源: XRD 数据用谢乐公式;②计算来源:  $d(\text{Co}) = 0.75d(\text{Co}_3\text{O}_4)$ ;③从 TEM 结果获得。

粒径范围在 2~20 nm,随着焙烧温度升高,晶体颗粒逐渐增大,平均粒径从 CAL-500 的 3.26 nm 增加到 CAL-800 的 9.55 nm,与 XRD 分析结果相一致。根据 Jong 和 DenBreejen 等的研究,钴基催化剂需要大的活性物种颗粒尺寸来创建活性位点的最佳域。小于 6 nm 的颗粒活性下降,小颗粒似乎比大颗粒更容易被氧化,在钴尺寸小于 6 nm 的催化剂中,在高压催化测试中会发生氧化<sup>[20-21]</sup>。因此较大 Co 颗粒有利于费托反应的进行。

### 3.5 H<sub>2</sub> 程序升温还原(H<sub>2</sub>-TPR)

CAL-T 的 H<sub>2</sub>-TPR 谱图如图 5 所示。从图 5 中可以看出,在 500~800℃ 之间煅烧的样品分成了 3 个主要的还原区,区域 I 的温度范围在 250~450℃ 之间,主要归因于 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 的还原,通常分为 2 步 (Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>→CoO→Co)<sup>[22]</sup>;区域 III 在 700℃ 左右,主要归属于 CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 还原,在 500~800℃ 温度范围内煅烧的样品 TPR 均在 550℃ 以上有还原峰,LDH 结

构在焙烧之后结构塌陷,Co<sup>2+</sup> 离子会被 Al<sup>3+</sup> 离子包围,因此该区域是 Co<sup>2+</sup>-Al<sup>3+</sup> 物种的还原,其中 Co<sup>2+</sup> 离子有大量的 O—Al 配体,所得到物种的化学状态类似于 CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 尖晶石;区域 II 还原的 Co 物种对应于富钴尖晶石和富铝尖晶石之间的中间产物,在 700℃ 处煅烧的 Co-Al-LDH 在 485℃ 处有 1 个肩状还原峰,结果表明<sup>[23]</sup>,可能存在另一种共物种,与 I 区还原的 Co<sup>2+</sup>-Co<sup>3+</sup> 和 III 区还原的 Co<sup>2+</sup>-Al<sup>3+</sup> 略有不同,是 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (富钴尖晶石) 和 CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (富铝尖晶石) 的混合物,且随着焙烧温度升高,耗氢峰向低温区转变是由于存在更多的活性氧引起的<sup>[24]</sup>。因此,N<sub>2</sub> 气氛下焙烧有利于表面活性氧的产生,使得还原峰从高温区向低温区移动,同时也证明 CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 晶体结构向 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 转变,有利于提高钴的还原度,从而提升催化剂的费托合成性能。



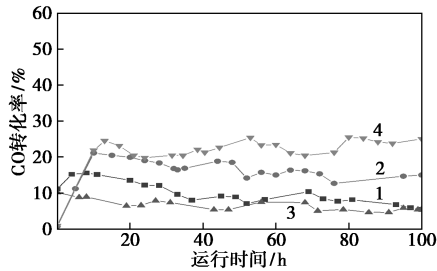
1—CAL-500;2—CAL-600;3—CAL-700;4—CAL-800

图 5 CAL-T 的 H<sub>2</sub>-TPR 图

### 3.6 催化剂性能评价

制备的 CAL-T (T 分别为 500、600、700、800℃)

催化剂保持原有的纳米片结构,每种催化剂的活性都受到焙烧温度的影响,同时具有较高Co负载量、分散度和稳定性。在220℃、2.5 MPa、 $V(\text{H}_2)/V(\text{CO})=2$ 和空速为 $3.8 \text{ SL} \cdot \text{gcat.}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ 的条件下测试其费托反应性能,结果如图6所示。



1—CAL-500;2—CAL-600;3—CAL-700;4—CAL-800

图6 催化剂CO转化率

从图6中可以看出,当催化剂活性达到相对稳定时,根据催化剂催化活性的最大CO转化率进行排序:CAL-800(25.4%)>CAL-600(22.0%)>CAL-500(15.6%)>CAL-700(8.2%),CO转化率主要受Co纳米颗粒直径和催化剂还原度的影响,Co的粒径在8~9 nm附近具有最高的活性<sup>[25]</sup>,CAL-800催化剂平均粒径为9.5 nm,同时具有最高的还原度,因此拥有最高的CO转化率。

CAL-T对副产物的选择性如表3所示。

表3 CAL-T对副产物的选择性对比

催化剂	产品选择性/%			
	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> ~C <sub>4</sub>	C <sub>5+</sub>
CAL-500	15.6	1.3	9.4	62.3
CAL-600	4.9	0.7	4.4	91.6
CAL-700	6.7	0.4	3.0	87.0
CAL-800	5.2	0.9	10.0	79.4

由表3可知,CAL-T催化剂对于副产物甲烷和二氧化碳具有很低的选择性。在对甲烷的选择性上,除了CAL-500(15.6%)外,其他CAL-T(T=600/700/800℃)催化剂均低于6.8%,同时所有催化剂对CO<sub>2</sub>选择性均低于1.5%,达到了理想的低选择性,表明合成催化剂的水煤气变换活性低<sup>[26]</sup>,有利于长链烃产物生成。C<sub>2</sub>~C<sub>4</sub>的选择性排序为CAL-800(10.0%)>CAL-500(9.4%)>CAL-600(4.4%)>CAL-700(3.0%)。具有最高C<sub>5+</sub>选择性的催化剂为CAL-600(91.4%),CAL-700对C<sub>5+</sub>的选择性为87.0%,而CAL-800和CAL-500对C<sub>5+</sub>产

物的选择性相对较低,分别为79.4%和62.3%。由BET测试结果可知,CAL-600具有最大比表面积和孔体积,有利于CO在其表面上扩散与活性组分Co接触生成链碳氢化合物<sup>[27]</sup>,因此CAL-600催化剂对C<sub>5+</sub>的选择性最高,达91.4%,说明该催化剂在费托合成中具有较高的应用潜力。

## 4 结论

尿素水解法合成了高结晶度的CoAl-LDH,用作费托合成催化剂的前驱体,考察了焙烧温度对CoAl-LDH基催化剂的结构和FTs反应的影响。适当的焙烧温度(600℃)可以增大催化剂孔容和比表面积,同时具有最佳C<sub>5+</sub>选择性(91.4%)。焙烧温度还会影响催化剂中钴氧化物的还原度和粒径大小,这些催化剂焙烧后相对较大的尺寸和较高的结晶度有利于创建活性位点的最佳域。只有当催化剂孔道结构及钴物种的还原程度达到良好的匹配时催化剂才具有很好的FT合成反应性能。所取得的良好结果将引导我们进一步研究LDH基催化剂。

## 参考文献

- [1] Sun S, Tsubaki N, Fujimoto K. The reaction performances and characterization of Fischer-Tropsch synthesis Co/SiO<sub>2</sub> catalysts prepared from mixed cobalt salts[J]. Applied Catalysis A: General, 2000, 202(1): 121-131.
- [2] Overett M J, Hill R O, Moss J R. Organometallic chemistry and surface science mechanistic models for the fischer-tropsch synthesis[J]. Coord Chem Rev, 2000, 206-207: 581-605.
- [3] Van, Steen, Claeys M. Fischer-tropsch catalysts for the biomass-to-liquid Process[J]. Chem Eng Technol, 2008, 31: 655-666.
- [4] Schulz H. Short history and present trends of fischer-tropsch synthesis[J]. Appl Catal, A, 1999, 186: 3-12.
- [5] Yang Y F, Jia L T, Hou B, et al. The oxidizing pretreatment-mediated autoreduction behaviour of cobalt nanoparticles supported on ordered mesoporous carbon for fischer-tropsch synthesis[J]. Catal Sci Technol, 2014, 4: 717-728.
- [6] Yang Y F, Jia L T, Hou B, et al. The effect of nitrogen on the autoreduction of cobalt nanoparticles supported on nitrogen-doped ordered mesoporous carbon for the fischer-tropsch synthesis[J]. Chem Cat Chem, 2014, 6: 319-327.
- [7] Xiong J, Ding Y, Wang T, et al. The formation of Co<sub>2</sub>C species in activated carbon supported cobalt-based catalysts and its impact on fischer-tropsch reaction[J]. Catalysis Letters, 2005, 102(3): 265-269.
- [8] Fan X, Li L, Jing F, et al. Effects of preparation methods on CoAlO<sub>x</sub>/CeO<sub>2</sub> catalysts for methane catalytic combustion[J]. Fuel, 2018, 225: 588-595.
- [9] Sideris P J, Nielsen U G, Gan Z, et al. Mg/Al ordering in layered

- double hydroxides revealed by multinuclear NMR spectroscopy[J]. Science, 2008, 321(5885): 113-117.
- [10] Wang Q, O'Hare D. Recent advances in the synthesis and application of layered double hydroxide (LDH) nanosheets[J]. Chemical Reviews, 2012, 112(7): 4124-4155.
- [11] Evans D G, Slade R C T. Structural aspects of layered double hydroxides[J]. Layered Double Hydroxides, 2006, 119: 1-87.
- [12] Cavani F, Trifiro F, Vaccari A. Hydrotalcite-type anionic clays: Preparation, properties and applications[J]. Catalysis Today, 1991, 11(2): 173-301.
- [13] Zou L, Xiang X, Fan J, et al. Single-source precursor to complex metal oxide monoliths with tunable microstructures and properties: The case of Mg-containing materials[J]. Chemistry of Materials, 2007, 19(26): 6518-6527.
- [14] Xiang X, Hima H I, Wang H, et al. Facile synthesis and catalytic properties of nickel-based mixed-metal oxides with mesopore networks from a novel hybrid composite precursor[J]. Chemistry of Materials, 2008, 20: 1173-1182.
- [15] Yaghoobpour E, Zamani Y, Zarrinashne S, et al. Fischer-tropsch synthesis; Effect of silica on hydrocarbon production over cobalt-based catalysts[J]. Chemical Papers, 2019, 73(1): 205-214.
- [16] Luo M, Li H. The effect of different solvents on graphene supported cobalt fischer-tropsch catalyst[J]. Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis, 2018, 124(1): 279-291.
- [17] Shimura K, Miyazawa T, Hanaoka T, et al. Factors influencing the activity of Co/Ca/TiO<sub>2</sub> catalyst for Fischer-Tropsch synthesis[J]. Catalysis Today, 2014, 232: 2-10.
- [18] Wang L, Wang L, Zhang J, et al. Selective hydrogenation of CO<sub>2</sub> to ethanol over cobalt catalysts[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2018, 57(21): 6104-6108.
- [19] Pérez-Ramírez J, Mul G, Kapteijn F, et al. In situ investigation of the thermal decomposition of Co-Al hydrotalcite in different atmospheres[J]. Journal of Materials Chemistry, 2001, 11(3): 821-830.
- [20] Qiu B, Yang C, Guo W, et al. Highly dispersed Co-based Fischer-Tropsch synthesis catalysts from metal-organic frameworks[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2017, 5(17): 8081-8086.
- [21] Bezemer G L, Bitter J H, Kuipers H P C E, et al. Cobalt particle size effects in the fischer-tropsch reaction studied with carbon nanofiber supported catalysts[J]. Journal of the American Chemical Society, 2006, 128(12): 3956-3964.
- [22] Den Breejen J P, Radstake P B, Bezemer G L, et al. On the origin of the cobalt particle size effects in Fischer-Tropsch catalysis[J]. Am Chem Soc, 2009, 131: 7197-203.
- [23] Arnoldy P, Moulijn J A. Temperature-programmed reduction of CoOAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts[J]. Journal of Catalysis, 1985, 93(1): 38-54.
- [24] Velu S, Suzuki K, Kapoor M P, et al. Effect of Sn incorporation on the thermal transformation and reducibility of M(II) Al-layered double hydroxides [M(II) = Ni or Co][J]. Chemistry of Materials, 2000, 12: 719-730.
- [25] Wang L, Liang W, Jian Z, et al. Selective hydrogenation of CO<sub>2</sub> to ethanol over cobalt catalysts[J]. Angew Chem Int Ed Engl, 2018, 57: 6104-6108.
- [26] Prieto G, Martínez A, Concepción P, et al. Cobalt particle size effects in fischer-tropsch synthesis; Structural and in situ spectroscopic characterisation on reverse micelle-synthesised Co/ITQ-2 model catalysts[J]. Journal of Catalysis, 2009, 266(1): 129-144.
- [27] Di Fronzo A, Pirola C, Comazzi, et al. Co-based hydrotalcites as new catalysts for the fischer-tropsch synthesis process[J]. Fuel, 2014, 119: 62-69. ■

(上接第 197 页)

降低分子筛载体的结晶度,使分子筛形成结构缺陷位,在长时间运行后会降低催化剂结构的稳定性。采用固定床反应器,装剂量为 10 mL,以正十六烷为原料,相同的转化率下, Pd/S31 催化剂的异十六烷收率最高。因此,最适宜的钨前驱体为硝酸钨。

(2) 在 200 mL 装填量的固定床反应器中装填 Pd/S31 催化剂,以脱氧油为原料连续反应 1 500 h,结果表明, 160℃ + 馏分总收率高达 92.2% 以上,凝点为 0℃,闪点为 60℃,氧含量为 300 μg/g,十六烷值为 74,催化剂未失活,该催化剂具有良好的催化活性、高稳定性和优异的异构降凝性能。

### 参考文献

- [1] 罗乐,周皓.我国生物柴油发展的制约因素与对策分析[J].现代工业经济和信息化,2017,7(2): 14-16.
- [2] 李瑞丽,阳思远,刘瑛.异构化反应改善小桐梓油生物柴油的低温流动性[J].化工进展,2012,31(4): 813-819.
- [3] 魏小萌,吴伟,白雪峰.正构烷烃加氢异构化反应的研究进展[J].化学与黏合,2018,40(178): 128-133.
- [4] Tian Xiaoning, Jiang Zhongqing, Jiang Yingying. Sulfonic acid-functionalized mesoporous carbon/silica as efficient catalyst for dehydration of fructose into 5-hydroxymethylfurfural[J]. RSC Advances, 2016, (6): 101526-101534.
- [5] Deldari H, Appl. Suitable catalysts for hydroisomerization of long-chain normal paraffins[J]. Appl Catal A, 2005, 293: 1-10.
- [6] Eswaramoorthi I, Lingappan N, Mol J. Ni-Pt loaded silicoaluminophosphate molecular sieves for hydroisomerisation of n-heptane[J]. Appl Catal A, 2004, 218(2): 229-239.
- [7] Soualah A, Lemberton J L, Pinard L, et al. Moljord, hydroisomerization of long-chain n-alkanes on bifunctional Pt/zeolite catalysts; Effect of the zeolite structure on the product selectivity and on the reaction mechanism[J]. Appl Catal A, 2008, 336: 23-28.
- [8] López C M, Sazo V, Pérez P, et al. n-Pentane hydroisomerization on Pt-promoted acid zeolites[J]. Appl Catal A, 2010, 372(1): 108-113.
- [9] Baran R, Millot Y, Onfroy T, et al. Dzwigaj, Influence of thenitric acid treatment on Al removal, framework composition and acidity of BEA zeolite investigated by XRD, FT-IR and NMR[J]. Microporous Mesoporous Mater, 2012, 163: 122-130. ■