

科研与开发

铂、钌、锆助剂对钴基费托合成催化剂反应性能的影响

孟闪茹¹, 娄舒洁¹, 闫敬如^{1,2}, 肖海成¹, 刘克峰^{1*}(1. 中国石油天然气股份有限公司石油化工研究院, 北京 102206;
2. 中国石油大学(北京) 化学工程与环境学院, 北京 102249)

摘要:采用共沉淀法制备了氧化铝负载的钴基催化剂,并通过等体积浸渍法添加了不同的金属助剂(Pt, Ru, Zr)。使用氮气物理吸附、XRD、H₂-TPR、CO-TPD、XRF 等分析方法对催化剂进行了表征;在 216℃、2.5 MPa、1 000 h⁻¹、V(H₂)/V(CO)=2 的反应条件下,采用固定床评价装置研究了 Pt、Ru、Zr 助剂对催化剂费托合成反应性能的影响。结果表明,Pt、Ru 和 Zr 助剂的添加均提高了钴物种的分散度,且 Pt 和 Ru 不同程度地改善了催化剂的还原性能;Pt 助剂的添加显著提高了反应过程中 CO 的转化率、C₅⁺ 烃类选择性,而 Ru、Zr 助剂的添加提高了产物烯烃比和 C₅~C₁₂ 烃的选择性。

关键词:费托合成;钴基催化剂;助剂;铂;钌;锆

中图分类号:TQ426

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2023)S1-0108-06

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2023.S1.023

Effect of Pt, Ru and Zr promoters on performance of cobalt-based catalysts for Fischer-Tropsch synthesis

MENG Shan-ru¹, LOU Shu-jie¹, YAN Jing-ru^{1,2}, XIAO Hai-cheng¹, LIU Ke-feng^{1*}

(1. PetroChina Petrochemical Research Institute, Beijing 102206, China; 2. College of Chemical Engineering and Environment, China University of Petroleum-Beijing, Beijing 102249, China)

Abstract: Alumina supported cobalt-based catalysts for Fischer-Tropsch synthesis are prepared via a precipitation method, and coated by Pt, Ru and Zr promoters, respectively through incipient wetness impregnation method. The catalysts are characterized by mean of N₂ physical adsorption and desorption, XRD, H₂-TPR, CO-TPD, XRF and other analytical methods. The influences of Pt, Ru and Zr promoters on the catalytic performance of the catalysts in Fischer-Tropsch synthesis are evaluated in a fixed-bed reactor under the conditions of 216℃, 2.5 MPa, 1 000 h⁻¹ and V(H₂)/V(CO)=2. Results indicate that all the three promoters enhance the dispersion of cobalt species in the catalysts. Both Pt and Ru facilitate the reduction performance of the catalysts, and the addition of Pt improves the conversion of CO and the selectivity of C₅⁺ hydrocarbons. The addition of Ru or Zr increases the ratio of olefin to paraffin in the product and the selectivity of C₅-C₁₂ hydrocarbons.

Key words: Fischer-Tropsch synthesis; cobalt-based catalyst; promoter; platinum; ruthenium; zirconium

费托合成(FTS)是一种以合成气(CO+H₂)为原料,在催化剂的作用下合成长链烃类化合物的技术,随后通过加氢裂化或加氢异构获得各种清洁燃料、润滑油或固体蜡等高附加值化学品^[1-2]。工业生产中,用于费托合成的催化剂主要是铁基和钴基催化剂^[3]。由于钴基催化剂的活性高、稳定性好、转化率高、产烃率高,是低温费托工艺中合成长链烃的最佳选择。钴基催化剂通常需要添加助剂才能获得最佳催化性能,常被用作钴基催化剂助剂的有贵金属^[4-5]、过渡金属氧化物^[6-8](如 ZrO₂ 和 MnO_x)以及稀土金属氧化物^[9-10]。

Girardon 等^[11]研究发现,与以乙酸钴为前驱体制备的催化剂 Co/SiO₂ 相比,加入 Ru 助剂后催化剂

中的难还原硅酸钴物种显著减少。在以 Co(NO₃)₂ 为前驱体制备的催化剂中,Ru 助剂可以增加钴的分散度。在催化剂 Co/γ-Al₂O₃ 中同时添加 Cu 和 Ru 可提高 CO 转化率,改变产物选择性^[12]。Xu 等^[13]利用顺序浸渍法在催化剂 Co/γ-Al₂O₃ 中引入了 Pt、Ru 和 Pd,研究了 Pt、Ru 和 Pd 对催化剂性能的影响。结果表明,贵金属的添加可以改善活性金属钴的分散性,降低了表面 Co₃O₄ 和惰性的钴氧化物物种的还原温度,增加了钴活性位点,提高了产物中 C₅⁺ 烃选择性。作为最常用的助剂之一,Zr 的加入可明显影响产物选择性^[14]。Withers 等^[15]在研究中发现,ZrO₂ 可以提高 Co/SiO₂ 催化剂上 CO 转化率和 C₅⁺ 烃的选择性。Feller 等^[16]的研究结果证实,SiO₂

收稿日期:2023-01-12;修回日期:2023-03-30

基金项目:国家重点研发计划(2017YFA0700102);中国石油创新基金(2020A-2412)

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。

和钴之间的相互作用随 Co/SiO₂ 催化剂中 Zr 含量的增加而减弱,Zr 的加入改善了催化剂的还原性能。

基于上述分析,本文采用 Pt、Ru、Zr 对共沉淀法制备的 γ -Al₂O₃ 负载钴基催化剂(30Co-Al₂O₃)进行改性。通过浸渍法加入助剂 Pt、Ru、Zr,考察其对该方法制备所得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

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℃,使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-M-Al₂O₃ (M 为 Pt、Ru、Zr 助剂)的制备:称量一定量催化剂 30Co-Al₂O₃,110℃ 干燥 4 h;配制所需的含 M 金属的盐溶液,在室温下将盐溶液等体积浸渍到催化剂 30Co-Al₂O₃ 上,静置 12 h;在 110℃ 下烘干,540℃ 下焙烧 4 h 后得到不同助剂改性的催化剂,记为 30Co-M-Al₂O₃。

1.2 催化剂的表征

氮气物理吸附使用美国 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,然后在 -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)使用 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°,扫描范围为 2θ = 5°~85°,数据由计算机自动采集。

X 射线荧光光谱(XRF)使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 0.000 1%~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

使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℃ 条件下使用高纯 H₂ 将催化剂原位还原 8 h,H₂ 空速 1 000 h⁻¹。还原结束后在连续流动 H₂ 气氛下降温至反应温度。反应条件为 V(H₂)/V(CO)=2、GHSV=1 000 h⁻¹、P=2.5 MPa。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 Ar 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,使用 Agilent 7890B 型气相色谱仪进行离线分析。

CO 转化率和各产物选择性的计算公式见式(1)~(4)。

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

$$S_{\text{CH}_4} = \frac{C_{\text{mCH}_4}}{(C_{\text{m}} \times X_{\text{CO}})} \quad (2)$$

$$S_{\text{C}_5^+} = \frac{(C_{\text{m}} \times X_{\text{CO}} - C_{\text{mC}_{1-4}})}{(C_{\text{m}} \times X_{\text{CO}})} \quad (3)$$

$$S_{\text{CO}_2} = \frac{C_{\text{mCO}_2}}{[(C_{\text{m}} \times X_{\text{CO}})/12] \times 32} \quad (4)$$

式中:A 为 TCD 检测器检测得到的气体的峰面积,μV·s;C_m 为各物质的含碳质量,mg;X_{CO} 为 CO 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

表 1 中汇总了各催化剂的组成、孔结构性质及钴颗粒尺寸。由表 1 可知,与未添加助剂 30Co-Al₂O₃,

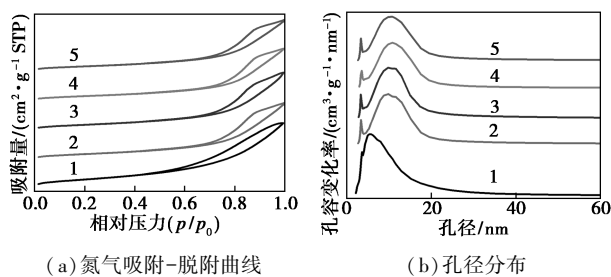
表 1 Al_2O_3 及催化剂的组成、孔结构性质及钴颗粒尺寸

样品	助剂负载量/ wt%	负载量 ^① /wt%		BET 比表面积 ^② / ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	平均孔径 ^③ / nm	孔容 ^④ / ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	钴颗粒粒径 ^⑤ / nm	钴分散度 ^⑥ / %
		钴	助剂					
Al_2O_3	—	—	—	296	8.26	0.73	—	—
$30\text{Co}-\text{Al}_2\text{O}_3$	—	37.00	—	192	10.49	0.61	26.5	3.62
$30\text{Co}-0.3\text{Pt}-\text{Al}_2\text{O}_3$	0.3	30.90	0.36	187	10.89	0.63	19.7	4.87
$30\text{Co}-1\text{Ru}-\text{Al}_2\text{O}_3$	1.0	35.50	—	165	11.27	0.57	15.5	6.19
$30\text{Co}-9\text{Zr}-\text{Al}_2\text{O}_3$	9.0	34.00	7.50	168	10.75	0.55	13.3	7.22

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 半峰宽并结合公式(5)和式(6)估算钴颗粒大小;⑥钴分散度=96/ D_{Co} 。

催化剂相比,引入 Pt、Ru、Zr 助剂后,催化剂的比表面积降低,主要是由于助剂的加入可能会堵塞部分微孔孔道,测定过程中氮气无法进入堵塞的微孔,从而使得可测总比表面积下降。

图 1 是 Al_2O_3 和催化剂的氮气等温吸附-脱附曲线和孔径分布图。由图 1(a) 可以看出, Al_2O_3 与各催化剂的氮气吸附-脱附等温线相似,说明 Al_2O_3 的孔结构没有受到活性组分和助剂加入的影响。各催化剂的氮气吸附-脱附等温线为第 IV 类等温吸附^[17], 在较高比压区域有典型的滞后环,表明催化剂中有介孔存在。由图 1(b) 可以看出, Al_2O_3 的孔径主要分布在 3~23 nm 之间,最可几孔径在 5.6 nm 处。催化剂的孔径主要分布在 4~22 nm 之间,与 Al_2O_3 相比,最可几孔径增大至 12 nm 左右。与不添加助剂的催化剂 $30\text{Co}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 相比,添加 Pt、Ru、Zr 助剂制备的催化剂的孔径分布变化不明显,说明 Pt、Ru、Zr 助剂的引入并没有显著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。 Al_2O_3 和各催化剂中的介孔由颗粒堆积形成,催化剂 $30\text{Co}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $30\text{Co}-0.3\text{Pt}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $30\text{Co}-1\text{Ru}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $30\text{Co}-9\text{Zr}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 的介孔平均孔径均大于



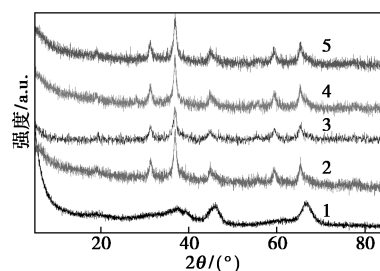
1— Al_2O_3 ; 2— $30\text{Co}-\text{Al}_2\text{O}_3$; 3— $30\text{Co}-0.3\text{Pt}-\text{Al}_2\text{O}_3$;
4— $30\text{Co}-1\text{Ru}-\text{Al}_2\text{O}_3$; 5— $30\text{Co}-9\text{Zr}-\text{Al}_2\text{O}_3$

图 1 Al_2O_3 与催化剂的氮气吸附-脱附曲线及孔径分布

Al_2O_3 , 表明助剂加入后催化剂中颗粒堆积更加松散,有利于反应物和产物在孔道内的扩散。

2.2 XRD 表征

图 2 是 Al_2O_3 与催化剂 XRD 谱图。可以看出催化剂在 $2\theta = 39.7^\circ$ 、 45.9° 、 66.4° 处出现 $\gamma-\text{Al}_2\text{O}_3$ 的衍射峰(JCPDS NO.29-0063), $2\theta = 31.3^\circ$ 、 36.9° 、 44.9° 、 59.5° 和 65.4° 处的衍射峰归属为 Co_3O_4 ^[18], 说明钴物种主要以 Co_3O_4 晶体形式存在。添加助剂后,催化剂 XRD 谱图中未发现 Pt、Ru、Zr 金属或其氧化物的特征衍射峰,说明引入的 Pt、Ru、Zr 助剂高度分散或以无定形的状态存于催化剂中^[19]。为了进一步研究 3 种助剂对钴分散的影响,基于 XRD 谱图中在 $2\theta = 36.9^\circ$ 处的半峰宽数据,结合式(5)和式(6)的谢尔公式,估算了催化剂中钴颗粒大小^[20](结果见表 1)。结果表明,与催化剂 $30\text{Co}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 相比, $30\text{Co}-0.3\text{Pt}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $30\text{Co}-1\text{Ru}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $30\text{Co}-9\text{Zr}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 的钴颗粒尺寸减小,说明 Pt、Ru、Zr 助剂的加入有利于钴物种的分散,且钴分散度为 $30\text{Co}-0.3\text{Pt}-\text{Al}_2\text{O}_3 < 30\text{Co}-1\text{Ru}-\text{Al}_2\text{O}_3 < 30\text{Co}-9\text{Zr}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 。 Co_3O_4 颗粒的尺寸大于催化剂的孔径,据此推测大多数 Co_3O_4 颗粒位于 Al_2O_3 载体的外表面。



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— $30\text{Co}-1\text{Ru}-\text{Al}_2\text{O}_3$; 5— $30\text{Co}-9\text{Zr}-\text{Al}_2\text{O}_3$

图 2 Al_2O_3 与催化剂的 XRD 谱图

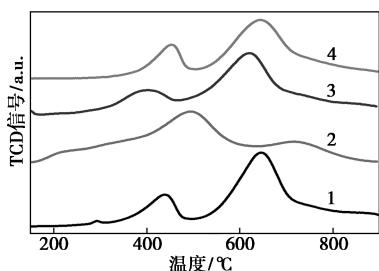
$$D_{\text{Co}_3\text{O}_4} = K\lambda/(\beta \cos \theta) \quad (5)$$

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

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

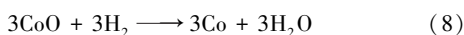
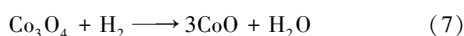
2.3 H₂-TPR 表征

图3是催化剂的H₂-TPR谱图。结果表明不同助剂对催化剂还原难易的影响不同。30Co-Al₂O₃催化剂中钴氧化物的还原一般经过两步, 见式(7)和式(8)方程, 即由Co₃O₄先还原为CoO, 再还原为单质钴^[21]。催化剂30Co-Al₂O₃分别在437和645℃出现还原峰。位于437℃的还原峰对应催化剂表面Co₃O₄的还原, 而位于645℃的宽峰则对应于与载体有相互作用的钴氧化物的还原, 或者是与催化剂表面钴铝化合物(CoAl₂O₄)还原峰的叠加^[22-24]。



1—30Co-Al₂O₃; 2—30Co-0.3Pt-Al₂O₃;
3—30Co-1Ru-Al₂O₃; 4—30Co-9Zr-Al₂O₃

图3 催化剂的H₂-TPR谱图

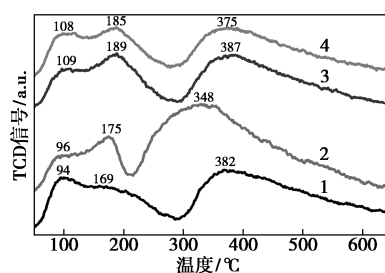


与催化剂30Co-Al₂O₃相比, 催化剂30Co-0.3Pt-Al₂O₃位于645℃的还原峰峰高和面积显著下降, 而位于430~450℃处的还原峰的峰面积明显增大, 说明催化剂30Co-0.3Pt-Al₂O₃中较难还原的钴物种在加入助剂Pt后还原难度降低, 绝大部分钴物种在500℃以下即可被还原, 这意味着在催化剂的活化过程中可以获得更多的金属活性中心。催化剂30Co-1Ru-Al₂O₃的高温还原峰和低温还原峰分别向低温方向位移至618和400℃, 且峰面积增加, 说明Ru的添加同样降低了活性金属还原的难度, 这与文献报道结果一致^[25-29]。Ru和Pt等金属改善了催化剂的还原性, 一般认为是氢溢流效应所致^[30]。30Co-9Zr-Al₂O₃的还原峰位置没有明显改变, 说明Zr助剂的添加对催化剂还原难度影响不大, Barrientos等^[31]曾报道了类似的结果。高温还

原峰的面积略有减小, 主要是Zr的存在提高了钴氧化物在载体表面的分散度, 钴氧化物粒度变小, 而小粒径的氧化物物种较难被还原^[32]。

2.4 CO-TPD 表征

采用CO-TPD研究了不用助剂(Pt、Ru、Zr)对还原态催化剂表面CO吸附性能的影响。由图4中结果可以看出, 所有催化剂均显示有3个明显的CO脱附峰: 位于100℃左右的脱附峰(Peak I)归结于分子态CO的非解离吸附; 位于170~200℃(Peak II)和位于300℃(Peak III)以上的脱附峰归结于CO的不可逆解离吸附^[33]。与催化剂30Co-Al₂O₃相比, 催化剂30Co-0.3Pt-Al₂O₃的CO脱附总量从3.16 cm²/g增加到4.09 cm²/g, 表明Pt的添加提高了催化剂对CO的吸附能力。H₂-TPR分析结果已表明更多的钴物种可以被还原为活性位, 增加了钴活性位数量, 为CO提供了更多的吸附位点。催化剂表面CO吸附强度与催化剂活性密切相关, CO吸附能力过强, 表面吸附的碳物种不易与氢物种结合生成产物, 同时会长期占据活性位, 导致CO转化率下降。催化剂30Co-0.3Pt-Al₂O₃在较高温度处的脱附峰向低温方向移动, 有利于CO反应过程中碳物种的脱附。与催化剂30Co-Al₂O₃相比, 催化剂30Co-1Ru-Al₂O₃和30Co-9Zr-Al₂O₃的脱附峰II对应温度更高, 但CO脱附总量均有所降低, 从3.16 cm²/g分别降低至2.92和2.55 cm²/g。以上结果表明, Ru、Zr助剂的添加增强了CO低温不可逆吸附的稳定性, 但过量的Ru、Zr在催化剂表面富集, 影响了CO在钴物种表面的吸附。



1—30Co-Al₂O₃; 2—30Co-0.3Pt-Al₂O₃;
3—30Co-1Ru-Al₂O₃; 4—30Co-9Zr-Al₂O₃

图4 催化剂的CO-TPD谱图

2.5 催化剂反应性能

表2中列出了催化剂费托合成反应评价结果。在216℃、2.5 MPa、1 000 h⁻¹、V(H₂)/V(CO)=2的反应条件下, 催化剂30Co-Al₂O₃、30Co-1Ru-Al₂O₃和30Co-9Zr-Al₂O₃上CO转化率分别为35.95%、

33.96% 和 31.49%，催化剂 $30\text{Co}-0.3\text{Pt}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 上 CO 转化率升高至 58.34%。结合 H_2 -TPR 和 CO-TPD 结果表明，Pt、Ru 助剂均改善了催化剂的还原性能，但 Pt 助剂提高了 CO 吸附量，从而更有利于 CO 的转化。

表 2 催化剂在费托合成反应中的催化性能

催化剂	CO 转化率/%	产物选择性/%				C_5^+ 收率/%
		CO_2	CH_4	$\text{C}_2\sim\text{C}_4$	C_5^+	
$30\text{Co}-\text{Al}_2\text{O}_3$	35.95	0	10.46	14.95	74.59	26.8
$30\text{Co}-0.3\text{Pt}-\text{Al}_2\text{O}_3$	58.34	0.99	7.62	8.68	82.71	48.3
$30\text{Co}-1\text{Ru}-\text{Al}_2\text{O}_3$	33.96	0.49	11.00	16.61	71.90	24.4
$30\text{Co}-9\text{Zr}-\text{Al}_2\text{O}_3$	31.49	0.54	11.86	16.65	70.95	22.3

催化剂表面较高的碳物种浓度有利于高碳数烃类产物的生成，抑制 CH_4 的生成。在催化剂 $30\text{Co}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 上 CH_4 和 C_5^+ 烃的选择性分别为 10.46% 和 74.59%。与 $30\text{Co}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 相比，催化剂 $30\text{Co}-0.3\text{Pt}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 上 CH_4 选择性降低至 7.62%， C_5^+ 的选择性升高至 82.71%， C_5^+ 收率升高至 48.3%。因此，Pt 助剂的添加更有利于催化生成较高附加值的高碳数烃类。在催化剂 $30\text{Co}-1\text{Ru}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 和 $30\text{Co}-9\text{Zr}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 上 CH_4 选择性分别升高至 11.00% 和 11.86%， C_5^+ 的选择性分别降低至 71.90% 和 70.95%，说明 Ru、Zr 的添加不利于 C_5^+ 烃类的生成。一方面是因为 Ru、Zr 的加入使催化剂对 CO 的吸附量减小，导致催化剂表面的 CO 浓度降低，不利于碳链增长；另一方面 Ru 本身具有催化费托合成反应的活性，而 Ru 催化加氢的活性比钴高，所以 Ru 可以在较低的温度下合成重质烃，但在本文考察的实验条件下，由于加氢活性过高，易生成 CH_4 。Iglesia 等^[34] 发现，在 220℃ 和 0.8 MPa 反应条件下，正己烷在 Ru 催化剂上加氢裂解的速率是在钴催化剂上的 10 倍，所以 Ru 的加入对费托合成中长链烃加氢裂解有一定的促进作用，从而减弱了中间产物的链增长能力。另外，有研究表明^[35]，在费托合成反应中，增长的碳链是平躺在金属晶粒表面上的，因此要获得高碳烃，就要求金属晶粒有足够大的尺寸，这也与本文的实验结果一致。

表 3 中列出了催化剂的油相产物烃类分布 ($\text{C}_5\sim\text{C}_{24}$)。低温钴基费托合成产物以直链饱和烷烃为主，含有少量异构烷烃，在低碳产物中，烯烃含量相对较高。催化剂 $30\text{Co}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 的油相产物中

$\text{C}_5\sim\text{C}_{24}$ 烯烃占比高达 28.20%。金属 Pt 有利于促进烯烃加氢反应，引入 Pt 助剂后费托油相产物中 $\text{C}_5\sim\text{C}_{24}$ 烯烃含量降低至 17.34%。但引入 Ru、Zr 助剂制备的催化剂 $30\text{Co}-1\text{Ru}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 和 $30\text{Co}-9\text{Zr}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 的产物中，烯烃含量分别增加至 32.17% 和 30.77%，烷烃比增加，这是由于烷烃比值与 C_5^+ 选择性密切相关^[36]。催化剂 $30\text{Co}-1\text{Ru}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 和 $30\text{Co}-9\text{Zr}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 的产物中 C_5^+ 烃类相对较少，产物在催化剂孔道中的扩散系数较高，停留时间较短。

表 3 催化剂的油相产物烃类分布 ($\text{C}_5\sim\text{C}_{24}$)

催化剂	$\text{C}_5\sim\text{C}_{24}$ 烃分布/%		
	正构烷烃	异构烷烃	烯烃
$30\text{Co}-\text{Al}_2\text{O}_3$	70.75	1.05	28.20
$30\text{Co}-0.3\text{Pt}-\text{Al}_2\text{O}_3$	80.01	2.65	17.34
$30\text{Co}-1\text{Ru}-\text{Al}_2\text{O}_3$	66.66	1.17	32.17
$30\text{Co}-9\text{Zr}-\text{Al}_2\text{O}_3$	68.09	1.14	30.77

3 结论

本文通过浸渍法在 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 为载体的钴基催化剂 $30\text{Co}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 中加入助剂 Pt、Ru、Zr，探究 Pt、Ru、Zr 助剂对钴基催化剂费托反应性能的影响。结果表明，Pt、Ru 和 Zr 助剂均减小了钴的晶粒尺寸，提高了钴的分散度。Pt、Ru 助剂的添加促进了催化剂的还原。Pt、Ru 和 Zr 助剂均增强了 CO 低温不可逆吸附的稳定性，同时 Pt 助剂增加了催化剂表面 CO 吸附量，显著提高了催化剂的 CO 转化率，更有利于具有较高附加值的高碳数烃类的生成，降低了 CH_4 和低碳烯烃的选择性。Ru、Zr 助剂的添加使 CO 吸附量减少，CO 的转化率降低，不利于碳链增长，导致 C_5^+ 选择性和 C_5^+ 收率降低。

参考文献

- [1] Andrei Y K, Chu W, Fongarland P. 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] 郝青青, 宋永红, 赵永华, 等. 费-托合成钴基催化剂研究进展 [J]. 化工进展, 2019, 38 (1): 291-303.
- [4] Iglesia E. Design, synthesis, and use of cobalt-based Fischer-Tropsch synthesis catalysts [J]. Applied Catalysis A: General, 1997, 161 (1): 59-78.

- [5] Davis B. Fischer-Tropsch synthesis: Overview of reactor development and future potentialities [J]. *Topics in Catalysis*, 2005, 32(3): 143–168.
- [6] Dinse A, Aigner M, Ulbrich M, *et al.* Effects of Mn promotion on the activity and selectivity of Co/SiO₂ for Fischer-Tropsch synthesis [J]. *Journal of Catalysis*, 2012, 288: 104–114.
- [7] 李花, 沈蕊, 杨洪波, 等. 溶液燃烧法制备 Ba 改性的 γ -Al₂O₃ 及其表征 [J]. *人工晶体学报*, 2014, 43(2): 432–437.
- [8] Morales F, Degroot F, Gijzeman O, *et al.* Mn promotion effects in Co/TiO₂ Fischer-Tropsch catalysts as investigated by XPS and STEM-EELS [J]. *Journal of Catalysis*, 2005, 230(2): 301–308.
- [9] Haddad G J, Chen B, Goodwin J J G. Effect of La³⁺ promotion of Co/SiO₂ on CO hydrogenation [J]. *Journal of Catalysis*, 1996, 161(1): 274–281.
- [10] Zhang X, Su H, Zhang Y, *et al.* Effect of CeO₂ promotion on the catalytic performance of Co/ZrO₂ catalysts for Fischer-Tropsch synthesis [J]. *Fuel*, 2016, 184: 162–168.
- [11] Girardon J S, Constant-Griboval A, Gengembre L, *et al.* Optimization of the pretreatment procedure in the design of cobalt silica supported Fischer-Tropsch catalysts [J]. *Catalysis Today*, 2005, 106(1): 161–165.
- [12] 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.
- [13] Xu D, Li W Z, Duan H M, *et al.* Effect of Pt, Ru and Pd promoters on the performance of Co/ γ -Al₂O₃ catalysts for Fischer-Tropsch synthesis [J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2005, 26(9): 780–784.
- [14] Mu S, Li D, Hou B, *et al.* Influence of ZrO₂ loading on SBA-15-supported cobalt catalysts for Fischer-Tropsch synthesis [J]. *Energy & Fuels*, 2010, 24(7): 3715–3718.
- [15] Withers H P, Eliezer K F, Mitchell J W. Slurry-phase Fischer-Tropsch synthesis and kinetic studies over supported cobalt carbonyl derived catalysts [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 1990, 29(9): 1807–1814.
- [16] Feller A, Claeys M, Steen E V. Cobalt cluster effects in zirconium promoted Co/SiO₂ Fischer-Tropsch catalysts [J]. *Journal of Catalysis*, 1999, 185(1): 120–130.
- [17] 辛勤, 罗孟飞. 现代催化研究方法 [M]. 北京: 科学出版社, 2009: 16–19.
- [18] 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): 1–17.
- [19] 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.
- [20] Khodakov A, Griboval-Constant A, Bechara R, *et al.* Pore-size control of cobalt dispersion and reducibility in mesoporous silicas [J]. *J Phys Chem B*, 2001, 105(40): 9805–9811.
- [21] 孙启文. 煤炭间接液化 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2012: 126.
- [22] 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.
- [23] 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.
- [24] 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.
- [25] 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.
- [26] 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.
- [27] 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.
- [28] Infantes-Molina A, Mérida-Robles J, Rodríguez-Castellón E, *et al.* Synthesis, characterization and catalytic activity of ruthenium-doped cobalt catalysts [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2008, 341(1): 35–42.
- [29] 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.
- [30] Jongsomjit B, Sakdamnusun C, Panpranot J, *et al.* Role of ruthenium in the reduction behavior of ruthenium-promoted cobalt/titania Fischer-Tropsch catalysts [J]. 2006, 88(1): 65–71.
- [31] Barrientos J, Garcilaso V, Venezia B, *et al.* Fischer-Tropsch synthesis over Zr-promoted Co/ γ -Al₂O₃ catalysts [J]. *Topics in Catalysis*, 2017, 60(17): 1285–1298.
- [32] 熊亮, 于广欣, 孙玉平, 等. ZrO₂ 助剂对钴基费托催化剂性能的影响 [J]. *现代化工*, 2015, 35(8): 91–93.
- [33] 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.
- [34] Iglesia E, Soled S L, Fiato R A. Fischer-Tropsch synthesis on cobalt and ruthenium. Metal dispersion and support effects on reaction rate and selectivity [J]. *Journal of Catalysis*, 1992, 137(1): 212–224.
- [35] Queau R, Labroue D, Poillblanc R J J O C. Interactions of chlorine and bromine with chemisorbed carbon monoxide on evaporated platinum, rhodium, and iridium films [J]. 1981, 69(2): 249–253.
- [36] Rane S, Borg Ø, Rytter E, *et al.* Relation between hydrocarbon selectivity and cobalt particle size for alumina supported cobalt Fischer-Tropsch catalysts [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2012, 437–438: 10–17. ■