

片状 ZnO 形貌对 Co/ZnO 催化剂性能影响

杨守斌¹, 邸琬茗¹, 宁文生^{1*}, 刘潜潜¹, 金杨福²

(1. 浙江工业大学化学工程学院, 浙江 杭州 310032;
2. 浙江工业大学材料科学与工程学院, 浙江 杭州 310032)

摘要:采用水热法合成 ZnO, 并由浸渍法制备 Co/ZnO 催化剂。利用 X-射线衍射、扫描电子显微镜和低温 N₂-物理吸附等对样品进行表征, 由固定床反应装置测试了催化剂的费托合成反应性能。水热合成温度为 100℃ 时, 所得 ZnO 的优势晶面为极性面, 他促进了 Co/ZnO 催化剂的还原, 提高了其反应活性, 说明 Co/ZnO 催化剂的费托合成反应性能对 ZnO 形貌有较强的依赖。

关键词:氧化锌; 水热法; 极性面; 钴催化剂; 费托合成

中图分类号: O643.36

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2014)06-0101-04

Effects of morphology of plate-like ZnO on performance of Co/ZnO catalysts

YANG Shou-bin¹, DI Wan-ming¹, NING Wen-sheng^{1*}, LIU Qian-qian¹, JIN Yang-fu²

(1. College of Chemical Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310032, China;
2. College of Materials Science and Technology, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310032, China)

Abstract: Two kinds of plate-like ZnO are hydrothermally synthesized from zinc acetate and hexamethylene tetramine by tuning the reaction temperature. The morphology and structure of the obtained ZnO are characterized by scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD) and low temperature N₂ adsorption. According to the intensity ratio of (002) to (100) in the XRD patterns, the ZnO synthesized at 100℃ (Z100) is rich of polar facet on the surface, while the ZnO synthesized at 140℃ (Z140) is mainly composed by nonpolar facet. The specific surface area of Z100 (6.63 m²/g) is only about one half of Z140 (13.50 m²/g). Co/ZnO catalysts are prepared by wetness impregnation method using two kinds of ZnO as supports, respectively. Catalyst CZ100 is more active than CZ140 in Fischer-Tropsch synthesis measured by fixed-bed reactor, which is attributed to small size of Co₃O₄ particles deposited on the polar facet.

Key words: ZnO; hydrothermal synthesis; polar surface; Co catalyst; Fischer-Tropsch synthesis

费托合成反应可以将一氧化碳催化加氢成烃类化合物, 是将煤、天然气和生物质转化为清洁液态燃料的核心技术, 有利于人类的可持续发展^[1-2]。目前, 铁基和钴基催化剂在费托合成反应中已经获得工业化应用, 其中钴基催化剂具有高活性、高重质烃选择性和低水汽变换反应等特点^[2-3], 成为研究热点。由于钴的可使用量有限, 一般是将其负载到载体上作催化剂使用, 如 SiO₂^[4]、分子筛^[5]、Al₂O₃^[6]、TiO₂^[7]、ZrO₂^[8]、碳基材料^[9]和 ZnO^[10]等都可被用作载体, 其中 ZnO 具有脱除合成气中的硫化物功能, 能够提高钴基催化剂的抗硫中毒能力^[11], 作为载体有其独特的优势。本课题组科研人员曾对 Co/ZnO 催化剂的制备方法和 Al 助剂对催化剂反应活性的改善进行了研究^[12-13], 发现浸渍法制备的 Co/ZnO 催化剂具有良好的低温还原性能^[14]。

Liu 等^[15]发现 Al₂O₃ 形貌对 Co/Al₂O₃ 催化剂

结构和性能有着重要影响, ZnO 可以被制备成棒状、片状、花状和球状等纳米结构, 还具有极性面和非极性面^[16-18], 通过深入研究 ZnO 形貌与 Co/ZnO 催化剂的构效关系, 能够进一步改善 Co/ZnO 催化剂的费托合成反应性能。笔者通过改变水热合成温度制备 ZnO, 获得具有不同优势晶面的片状结构, 并对 Co/ZnO 催化剂结构和性能进行了研究。

1 实验部分

1.1 ZnO 合成

称取 9 g 乙酸锌 (Zn(CH₃COO)₂·2H₂O, 分析纯, 江苏强盛功能化学股份有限公司生产) 与 5.76 g 六次甲基四胺 (C₆H₁₂N₄, 分析纯, 江苏强盛功能化学股份有限公司生产) 放入 100 mL 烧杯中, 加入 72 g 去离子水搅拌溶解 10 min, 再将溶液转移至 200 mL 水热釜内, 密闭水热釜并置于烘箱内 24 h,

收稿日期: 2014-01-20

基金项目: 浙江省自然科学基金(Y14B030012); 国家科技支撑计划(2014BAD02B05)

作者简介: 杨守斌(1989-), 男, 硕士生, 1151209500@qq.com; 宁文生(1968-), 男, 博士, 副教授, 从事清洁燃料合成催化剂的研究与开发, 通讯联系人, ningwensheng@zjut.edu.cn。

烘箱温度分别为 100℃ 和 140℃, 然后取出水热釜自然冷却至室温; 通过离心分离收集白色沉淀物, 用去离子水洗涤后于 120℃ 烘箱中干燥, 干燥后的 ZnO 前驱体分别标记为 P100 和 P140; 经 500℃ 焙烧后的 ZnO 载体分别标记为 Z100 和 Z140。

1.2 催化剂的制备

焙烧后的 ZnO 作为载体, 采用硝酸钴 ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司生产) 水溶液等体积浸渍法制备催化剂, 室温浸渍 24 h 后, 于 120℃ 干燥 24 h, 再在 500℃ 焙烧 6 h, 得到 Co/ZnO 催化剂, 钴负载量为 5% 催化剂分别表示为 CZ100-5 和 CZ140-5, 钴负载量为 10% 的催化剂分别表示为 CZ100-10 和 CZ140-10。

1.3 催化剂表征

ZnO 形貌由日本 Hitachi S-4700 II 型扫描电子显微镜观察; 晶相结构由日本 Rigaku 公司的 Ultima IV 型 X-射线衍射仪分析; ZnO 载体的比表面积以及孔结构由美国麦克仪器 ASAP2020 型低温 N_2 -物理吸附仪测定。

1.4 催化剂活性评价

在固定床反应器(天津鹏翔科技有限公司生产)中评价催化剂费托合成反应性能, 先采用 H_2 在 250℃ 还原 6 h, 降至室温后切换为 $n(\text{H}_2):n(\text{CO}):n(\text{N}_2) = 6:3:1$ 的混合气升压至 2.0 MPa 进行反应, 温度和混合气空速分别为 220℃ 和 3 600 mL/(h·g-cat.)。产物分析方法参见文献[13]。

2 结果与讨论

2.1 ZnO 载体的形貌

不同水热温度下合成的 ZnO 前驱体和焙烧后

ZnO 载体的 SEM 图如图 1 所示。P100 由片状结构紧密堆积而成, 呈块状形态, 焙烧后形成 50 ~ 100 nm 片状聚集体; P140 由尺寸不等的片状结构松散组成, 于 500℃ 焙烧后仍保持片状形貌, 但产生了大量的孔洞。Wang 等^[19]也观察到片状沉淀在 400℃ 焙烧后出现 5 ~ 20 nm 大小的孔洞。

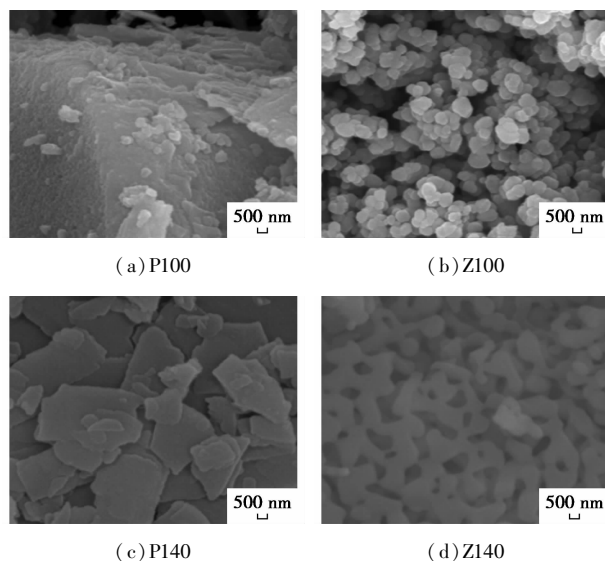


图 1 水热合成温度对 ZnO 形貌的影响

2.2 ZnO 载体的晶相结构

不同水热温度合成的 ZnO 晶相结构如图 2 所示。不同水热温度下合成的 ZnO 前驱体结构有很大差别, P100 的主要衍射峰归属为 ZnO 晶体 (PDF: 36-1451), 有少量 $\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$ 晶体 (PDF: 19-1458) 共存; 而 P140 中的晶体包括 $\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$ 和 ZnCO_3 (PDF: 08-0449) 2 类, 所含的 C 和 H 2 种元素在焙烧过程中会以 CO_2 和 H_2O 的形成逸出, 这是 Z140 中出现孔洞的原因, 参见图 1(d)。对于焙

(上接第 100 页)

- [9] Fernandes A, Gregoriadis G. The effect of polysialylation on the immunogenicity and antigenicity of asparaginase: Implication in its pharmacokinetics [J]. *International Journal of Pharmaceutics*, 2001, 217(1): 215 - 224.
- [10] Jain S, Hreczuk-Hirst D H, McCormack B, *et al.* Polysialylated insulin: Synthesis, characterization and biological activity in vivo [J]. *Biochimica et Biophysica Acta*, 2003, 1622(1): 42 - 49.
- [11] Wu J R, Zhan X B, Lin Y, *et al.* Improvement of the CuZn-superoxide dismutase enzyme activity and stability as therapeutic agent by modification with polysialic acids [J]. *Biotechnology Letters*, 2010, 32(12): 1939 - 1945.
- [12] Chen C, Constantinou A, Kerry A, *et al.* Glycoengineering approach to half-life extension of recombinant biotherapeutics [J]. *Bioconjugate Chemistry*, 2012, 23(8): 1524 - 1533.
- [13] Maarouf A E, Petridis A K, Rutishauser U. Use of polysialic acid in

repair of the central nervous system [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2006, 103(45): 16989 - 16994.

- [14] Bruns S, Stark Y, Roker S, *et al.* Collagen biomaterial doped with colominic acid for cell culture applications with regard to peripheral nerve repair [J]. *Journal of Biotechnology*, 2007, 131(3): 335 - 345.
- [15] Haile Y, Berski S, Drager G, *et al.* The effect of modified polysialic acid based hydrogels on the adhesion and viability of primary neurons and glial cells [J]. *Biomaterials*, 2008, 29(12): 1880 - 1891.
- [16] Yang T C, Chou T C, Li C F. Preparation, water solubility and rheological property of the N-alkylated mono or disaccharide chitosan derivatives [J]. *Food Research International*, 2002, 35(8): 707 - 713.
- [17] Dubois M, Gilles K A, Hamilton J K, *et al.* Colorimetric method for determination of sugars and related substances [J]. *Analytical Chemistry*, 1956, 28(3): 350 - 356. ■

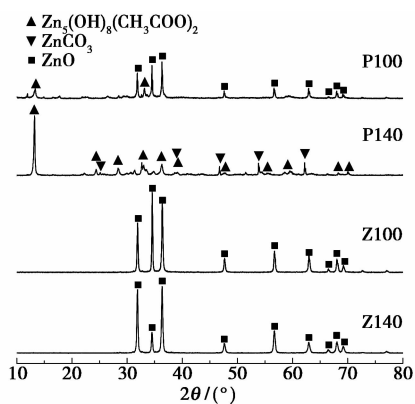


图2 水热合成温度对 ZnO 晶相结构的影响

烧后的 2 个样品,都只检测到 ZnO 晶体衍射峰,但他们各自拥有的优势晶面不相同。Z100 和 Z140 的 3 个最强衍射峰分别出现在 $2\theta = 31.7^\circ$ 、 34.4° 和 36.2° 位置,分别对应于 ZnO 晶体的(100)、(002)和(101)晶面,其中(002)晶面是 ZnO 晶体的极性面,而(100)和(101)晶面是非极性面。Z100 中的(002)晶面与(100)晶面的衍射峰强度比值为 1.64, Z140 中对应 2 个衍射峰强度比值仅为 0.33,说明 Z100 的表面主要由极性面构成^[20];相反,Z140 表面主要由非极性面组成,其(002)面平行于孔壁分布^[19,21-24]。

2.3 ZnO 载体的宏观织构

Z100 和 Z140 的比表面积分别为 $6.63 \text{ m}^2/\text{g}$ 和 $13.50 \text{ m}^2/\text{g}$,水热合成温度高有利于提高 ZnO 的表面积。他们的孔径分布和吸附脱附等温线分别如图 3 和 4 所示。从图 3 可见,2 个样品的最可几孔径分别为 34.8 nm 和 30.4 nm,比较接近,但 Z100 的孔径明显小于 Z140,这是 Z100 比表面积较小的原因。根据 IUPAC 的分类^[25],图 4 中 2 个样品的回滞环都属于 H3 型,样品中的孔源自平板狭缝、裂缝和楔形等结构,根据图 1 中的样品形貌,可以认为 Z100 和 Z140 中的孔道主要由片状材料构筑出来。

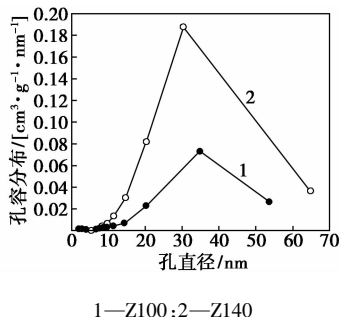
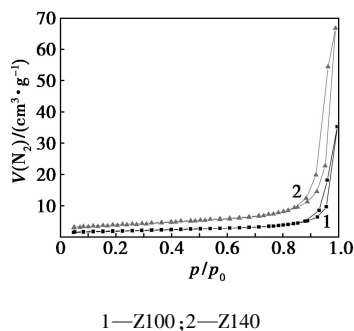
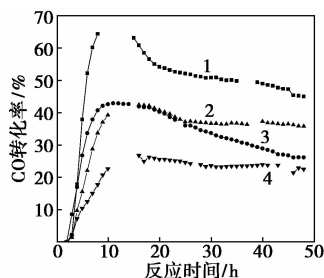


图3 ZnO 载体的孔径分布

图4 ZnO 的低温 N₂-物理吸附脱附等温线

2.4 催化剂费托反应活性

4 个催化剂的 CO 转化率如图 5 所示。在钴负载量相同时,Z100 负载的催化剂反应活性都高于 Z140,由于 Z100 的比表面积 ($6.63 \text{ m}^2/\text{g}$) 只约为 Z140 ($13.50 \text{ m}^2/\text{g}$) 的一半,说明极性面上负载的钴比非极性面上负载的钴反应活性高。钴基催化剂上的费托合成反应被认为是结构不敏感反应^[3,26],其反应活性高低是由金属钴的分散度大小决定,所以,负载于极性面上的 Co_3O_4 颗粒小,还原后的金属钴分散度高,活性中心多;非极性面上的 Co_3O_4 颗粒大,还原后的活性中心少。在 48 h 反应时间内,钴负载量为 5% 的催化剂比 10% 的催化剂稳定,这是由于 ZnO 极性面对所负载的钴有较强的作用抑制了金属钴烧结,而非极性面负载的钴在反应中发生长大引起的,正在对不同晶面所负载钴的稳定性进行分析。



CZ100-5 与 CZ140-5 反应条件为:反应温度为 220°C ,反应压力为 2.0 MPa, $1800 \text{ mL}/(\text{g}\cdot\text{h}\cdot\text{cat.})$ 或 CZ100-10 与 CZ140-10 空速为 $3600 \text{ mL}/(\text{g}\cdot\text{h}\cdot\text{cat.})$

1—CZ100-10;2—CZ100-5;3—CZ140-10;4—CZ140-5

图5 Co/ZnO 催化剂的反应活性

4 个催化剂在反应 46 h 后的产物分布如表 1 所示。由表 1 可以发现,Z100 负载催化剂的 CO_2 选择性、 CH_4 选择性和 C_{2-4} 烃的选择性都低于 Z140 负载的催化剂,即 Z100 负载的催化剂具有更高的 C_{5+} 烃选择性,适宜于合成液态燃料。

表 1 Co/ZnO 催化剂费托合成反应产物分布

催化剂	摩尔分数/%			
	CO ₂	CH ₄	C ₂₋₄	C ₅₊
CZ100-5	0	9.51	9.18	81.31
CZ140-5	0.12	12.59	11.49	75.91
CZ100-10	0.12	12.05	9.58	78.37
CZ140-10	0.21	14.40	11.88	73.72

注: CZ100-5 与 CZ140-5 反应条件为: 反应温度为 220℃, 反应压力为 2.0 MPa, 1 800 mL/(g·h-cat.) 或 CZ100-10 与 CZ140-10 空速为 3 600 mL/(g·h-cat.)。

3 结论

在不引入其他无机杂离子与表面活性剂的情况下, 通过控制水热合成温度制备极性面含量不同的片状 ZnO, 100℃ 合成的 ZnO 具有高的极性面/非极性面比值, 而 140℃ 合成的 ZnO 主要由非极性面构成外露表面。在浸渍过程中, 极性面对钴的分散作用强于非极性面, 使得其上负载的 Co₃O₄ 颗粒小于非极性面上的 Co₃O₄ 颗粒。所以, 100℃ 合成的 ZnO 所负载的钴催化剂在还原后, 具有高的金属 Co 分散度, 不仅提高了催化剂的反应活性, 还增加了 C₅₊ 烃选择性。

参考文献

[1] Ning W, Koizumi N, Yamada M. Researching Fe catalyst suitable for CO₂-containing syngas for Fischer-Tropsch synthesis[J]. *Energy Fuels*, 2009, 23: 4696 - 4700.

[2] 孙予罕, 陈建刚, 王俊刚, 等. 费托合成钴基催化剂的研究进展[J]. *催化学报*, 2010, 31: 919 - 927.

[3] Iglesia E. Design, synthesis, and use of cobalt-based Fischer-Tropsch synthesis catalysts[J]. *Applied Catalysis A: General*, 1997, 161: 59 - 78.

[4] 高海燕, 相宏伟, 李永旺. Ru 助剂对 Co/SiO₂ 催化剂费托合成反应性能的影响[J]. *催化学报*, 2010, 31: 307 - 312.

[5] 朱海燕, 周朝华, 马兰, 等. SBA-15 的孔壁碳膜修饰对钴基催化剂结构与催化性能的影响[J]. *催化学报*, 2011, 31: 1370 - 1375.

[6] Hilmen A M, Schanke D, Hanssen K F, et al. Study of the effect of water on alumina supported cobalt Fischer-Tropsch catalysts[J]. *Applied Catalysis A: General*, 1999, 186: 169 - 188.

[7] Morals F, Groot F M F, Glatzel P, et al. In situ X-ray absorption of Co/Mn/TiO₂ catalysts for Fischer-Tropsch synthesis[J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2004, 108: 16201 - 16207.

[8] Kraum M, Baerns M. Fischer-Tropsch synthesis; The influence of various cobalt compounds applied in the preparation of supported cobalt catalysts on their performance[J]. *Applied Catalysis A: General*, 1999, 186: 189 - 200.

[9] 焦桂萍, 丁云杰, 朱何俊, 等. 活性炭负载钴基催化剂上合成气制混合醇[J]. *催化学报*, 2009, 30: 825 - 829.

[10] Pan Z D, Bukur D B. Fischer-Tropsch synthesis on Co/ZnO catalyst-Effect of pretreatment procedure[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2011, 404: 74 - 80.

[11] 田双, 柳云骥, 余南南, 等. ZnO 合成及其在油品脱硫中的应用的研究进展[J]. *石油化工*, 2012, 41: 965 - 973.

[12] 王小琴, 宁文生, 刘文涵. 制备方法对费托合成 Co/ZnO 催化剂的影响[J]. *理化检验(化学分册)*, 2011, 47 增刊: 291 - 293.

[13] Wang X, Ning W, Hu L, et al. Influences of Al₂O₃ on the structure and reactive performance of Co/ZnO catalyst[J]. *Catalysis Communication*, 2012, 24: 61 - 64.

[14] 陈涛, 杨守斌, 邱琬茗, 等. 还原温度对 Co/ZnO 催化剂的 F-T 合成性能影响[J]. *工业催化*, 2012, 20(11): 6 - 8.

[15] Liu C C, Li J L, Zhang Y H, et al. Fischer-Tropsch synthesis over cobalt catalysts supported on nanostructured alumina with various morphologies[J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2012, 363 - 364: 335 - 342.

[16] Wang Z L. Zinc oxide nanostructures: Growth, properties and applications[J]. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2004, 16: R829 - R858.

[17] Wöll C. The chemistry and physics of zinc oxide surfaces[J]. *Progress in Surface Science*, 2007, 82: 55 - 120.

[18] Baruah S, Dutta J. Hydrothermal growth of ZnO nanostructure[J]. *Science and Technology of Advanced Material*, 2009, 10: 013001.

[19] Wang X, Cai W, Lin Y, et al. Mass production of micro/nanostructured porous ZnO plates and their strong structurally enhanced and selective adsorption performance for environmental remediation[J]. *Journal of Material Chemistry*, 2010, 20: 8582 - 8590.

[20] Li G R, Hu T, Pan G L, et al. Morphology-function relationship of ZnO: Polar planes, oxygen vacancies, and activity[J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2008, 112: 11859 - 11864.

[21] Jang E S, Won J H, Hwang S J, et al. Fine tuning of the face orientation of ZnO crystals to optimize their photocatalytic activity[J]. *Advanced Material*, 2006, 18: 3309 - 3312.

[22] Cui Q Y, Yu K, Zhang N, et al. Porous ZnO nanobelts evolved from layered basic zinc acetate nanobelts[J]. *Applied Surface Science*, 2008, 254: 3517 - 3521.

[23] Jang E S, Won J H, Kim Y W, et al. Synthesis of porous and non-porous ZnO nanobelt, multipod, and hierarchical nanostructure from Zn-HDS[J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2010, 183: 1835 - 1840.

[24] Lei A H, Qu B H, Zhou W C, et al. Facile synthesis and enhanced photocatalytic activity of hierarchical porous ZnO microspheres[J]. *Materials Letters*, 2012, 66: 72 - 75.

[25] Sing K S W, Everett D H, Haul R A W, et al. Reporting physisorption data for gas/solid system with special reference to the determination surface area and porosity[J]. *Pure and Applied Chemistry*, 1985, 57: 603 - 619.

[26] Li J L, Coville N J. The effect of boron on the catalyst reducibility and activity of Co/TiO₂ Fischer-Tropsch catalysts[J]. *Applied Catalysis A: General*, 1999, 181: 201 - 208. ■