

# 费托合成“蛋壳”型钴基催化剂的制备及表征

肖翠微<sup>1,2</sup>, 史士东<sup>1</sup>, 王乃继<sup>1</sup>, 何海军<sup>1</sup>, 纪任山<sup>1</sup>

(1. 煤炭科学研究总院, 北京 100013; 2. 中国矿业大学, 北京 100083)

**摘要:**采用无定形  $\text{SiO}_2$  为载体, 制备出蛋壳型 F-T 合成催化剂, 考察了钴基催化剂的结构和还原性能。结果表明催化剂的反应活性在很大程度上取决于氧化钴的量。在温度  $250^\circ\text{C}$ , 压力  $2\text{MPa}$ , 空速  $500\text{ h}^{-1}$  条件下, “蛋壳”型催化剂上 CO 转化率为  $33.8\% \sim 65.6\%$ ,  $\text{C}_{5+}$  选择性为  $75.3\% \sim 82.7\%$ 。

**关键词:**费托合成; 钴基催化剂; 蛋壳形

中图分类号: TQ54

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2007)09-0032-03

## Preparation and characterization of eggshell cobalt-based catalysts for Fischer-Tropsch synthesis

XIAO Cui-wei<sup>1,2</sup>, SHI Shi-dong<sup>1</sup>, WANG Nai-ji<sup>1</sup>, HE Hai-jun<sup>1</sup>, JI Ren-shan<sup>1</sup>

(1. China Coal Research Institute, Beijing 100013, China;

2. China University of Mining & Technology, Beijing 100083, China)

**Abstract:** Cobalt-based eggshell catalysts for F-T synthesis were prepared with formless  $\text{SiO}_2$  as supporter, and the structure and reduction properties of the catalysts were characterized. The results show that the catalysts' reacting activity greatly depends on the amount of oxide cobalt. The CO conversion rate can be  $33.8\% \sim 65.6\%$ , and the selectivity for  $\text{C}_{5+}$  hydrocarbon can be  $75.3\% \sim 82.7\%$  at the condition of  $250^\circ\text{C}$  and  $2\text{MPa}$  with airspeed of  $500\text{ h}^{-1}$ .

**Key words:** Fischer-Tropsch synthesis; cobalt-based catalyst; eggshell

费托(F-T)合成是以煤炭气化产生的合成气为原料生产各种烃类及含氧有机化合物的最主要的煤液化方法<sup>[1]</sup>。钴基催化剂以高活性/高重质烃选择性等特点成为 F-T 合成的重要催化剂体系, 其制备一般采用浸渍法。Co/ $\text{SiO}_2$  催化剂以其较高的分散度和较弱的金属与载体间的相互作用而得到人们的重视, 而蛋壳型催化剂的活性组分位于催化剂颗粒的近外表面, 可避免内扩散的影响, 使 F-T 合成反应速率提高, 增加  $\text{C}_{5+}$  的选择性等<sup>[2-5]</sup>。笔者以无定形硅胶为载体, 采用溶液浸渍和慢速干燥的方法制备出一种“蛋壳”型 F-T 合成催化剂, 并对催化剂的结构和性能进行了研究。

## 1 实验部分

### 1.1 催化剂制备和表征

采用初始湿法浸渍负载型钴基催化剂。取一定量载体硅胶(平均孔径  $32\text{ nm}$ , 粒度  $60 \sim 80$  目)滴加蒸馏水至初润, 记下消耗水的体积, 然后按要求的钴

含量计算出醋酸钴(分析纯)浸渍液的浓度。另取一定量载体, 以醋酸钴(分析纯)溶液浸渍至初润, 静置  $24\text{ h}$ , 然后于  $293\text{ K}$  空气干燥  $24\text{ h}$ , 最后于  $623\text{ K}$  焙烧  $6\text{ h}$  制得催化剂。

催化剂的表征使用 X 射线衍射(XRD)、扫描电镜(TEM)、X 射线能谱(EDS), 比表面及孔结构测试使用 BET 法, 并进行程序升温还原(TPR)测试。

### 1.2 催化剂的反应性能评价

F-T 合成在  $\Phi 10\text{ mm}$  的不锈钢固定床反应器中进行, 催化剂装填体积为  $2\text{ mL}$ 。催化剂用纯氢气程序升温至  $693 \sim 723\text{ K}$  还原, 降温后通入合成气, 反应条件为:  $1 \sim 2.0\text{ MPa}$ ,  $453 \sim 493\text{ K}$ ,  $\text{H}_2/\text{CO}$  体积比  $2$ 、空速  $500/\text{h}$ 。反应流出物分别由热阱、冷阱收集, 不凝气体经计量后放空。采用 SP3420 型气相色谱仪对气相产物进行在线分析, 分子筛  $13\text{X}$  填充柱, GDX-104 填充柱、TCD 检测器, 柱温为  $50 \sim 120^\circ\text{C}$ ; 液相中的油相产物用 OV-101 毛细柱、FID 检测器分析; 水相用 GDX-103 填充柱、TCD 检测器分析, 蜡类

收稿日期: 2007-05-10

作者简介: 肖翠微(1973-), 女, 博士生, 工程师, 主要从事费托合成催化剂及煤炭转化的研究; 史士东(1946-), 男, 研究员, 博士生导师, 主要从事煤直接液化的研究工作, 通讯联系人, 010-84262382。

产物,以  $\text{CS}_2$  溶解后,用 OV-101 毛细柱、FID 检测器分析。

## 2 结果与讨论

### 2.1 催化剂的形貌表征

干燥速率(慢速干燥和快速干燥)对负载型催化剂活性组分分布存在影响<sup>[6-7]</sup>。图 1 是无定形  $\text{SiO}_2$  载体和催化剂样品的 SEM 照片,氧化钴粒子呈不规则形状,每个大颗粒均由数个小颗粒团聚而成,其中 15% (质量分数,下同)  $\text{Co}/\text{SiO}_2$  的颗粒尺寸最大,这可能是由于制备过程中该催化剂的浸渍液浓度最大,使结晶粒子较大;而 20%  $\text{Co}/\text{SiO}_2$  催化剂采取低浓度的浸渍液两次浸渍制备而成,结晶粒子较小。10%  $\text{Co}/\text{SiO}_2$  的催化剂氧化物颗粒较小,在直观上与硅胶粒子的区别不明显。对图 1(b) 中矩形区域进行 X 射线能谱测试(有明显的 Pt 元素的峰,这是扫描电镜制样过程中样品喷金引起的)。根据能谱测试结果计算的各组分含量,得出催化剂表面上钴元素和氧元素的浓度较大,说明金属钴主要集中在载体颗粒的近外表面区域内。

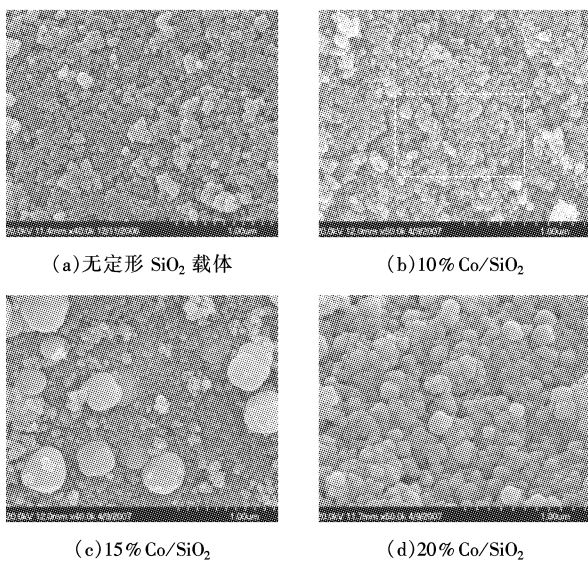


图 1  $\text{SiO}_2$  载体和催化剂样品的 SEM 照片

### 2.2 催化剂的活性组分分布

为了进一步研究催化剂的活性组分分布特点,将催化剂用环氧树脂包埋后切片,用配置 EDAX-9100 型 X 射线能谱仪的 S-4700 型扫描电镜对样品进行剖面组分分析,催化剂剖面的扫描电镜照片如图 2 所示。沿催化剂半径方向(图 2 中直线所示方向)从外向内进行元素分布分析,结果显示环氧树脂层的部分碳元素浓度比较集中,同时钴元素在该区域内有个高峰,而在其他区域内的含量明显降低,几

乎为零,说明金属钴主要集中在硅胶载体的外表面区域内,厚度为  $3\ \mu\text{m}$  左右。 $\text{SiO}_2$  载体区域内只显示硅元素和氧元素。可以断定该催化剂为活性组分主要分布在载体近外表面的不均匀分布型催化剂。

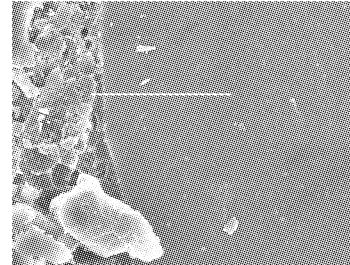
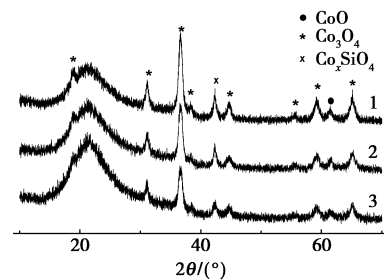


图 2 催化剂剖面的 SEM 照片

### 2.3 催化剂的体相表征

图 3 为不同质量分数(10%、15%、20%)  $\text{Co}/\text{SiO}_2$  催化剂焙烧后的 XRD 谱图。可以看出钴物种主要是以  $\text{Co}_3\text{O}_4$  的形式存在的,且随着 Co 质量分数的增加, $\text{Co}_3\text{O}_4$  的晶相特征更为明显,另外谱图中出现了明显的  $\text{CoO}$  晶体的衍射峰,且峰强度也随着钴物种负载量的增加而增加。采用 Scherer 公式可计算出  $\text{Co}_3\text{O}_4$  的晶粒尺寸分别为 22.5、23.6、24.8 nm。催化剂中出现了  $\text{Co}_2\text{SiO}_4$  晶相的衍射峰,这可能是由于乙酸钴溶液中乙酸根与硅胶载体之间的作用较强,使得金属钴离子的分散度增加,并且部分金属钴离子在煅烧过程中与载体硅胶作用生成了较难还原的  $\text{Co}_2\text{SiO}_4$ 。



1—20%  $\text{Co}/\text{SiO}_2$ ; 2—15%  $\text{Co}/\text{SiO}_2$ ; 3—10%  $\text{Co}/\text{SiO}_2$

图 3 催化剂样品的 XRD 谱

### 2.4 催化剂比表面积及孔结构表征

表 1 列出的是不同钴含量的氧化态催化剂及载体的比表面积及孔结构数据。催化剂样品的比表面积比载体的比表面积有所减少;负载金属的量发生变化时,比表面积随着负载金属量的增加而有所降低。从平均孔径和孔体积的数据来看,与载体相比催化剂样品的平均孔径有增大趋势,孔体积有所下降,这可能是因为部分微孔被堵塞,使得平均孔径增加,催化剂比表面积下降和孔体积下降。负载金属

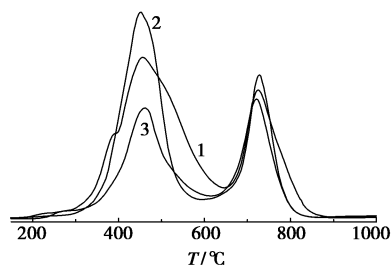
量增大时,这种现象更明显<sup>[8]</sup>。

表 1 催化剂的物理结构参数

样品	BET 比表面积/ $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	孔径/nm	孔容/ $\text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$
载体 $\text{SiO}_2$	113.4	32.1	0.91
10% $\text{Co}/\text{SiO}_2$	104.6	34.2	0.89
15% $\text{Co}/\text{SiO}_2$	96.8	36.9	0.89
20% $\text{Co}/\text{SiO}_2$	99.7	33.2	0.83

## 2.5 催化剂的还原性能表征

图 4 是不同质量分数  $\text{Co}/\text{SiO}_2$  催化剂的 TPR 图,在 250℃ 左右出现的可能是未分解的乙酸钴被还原的耗氢峰<sup>[9]</sup>,在 450℃ 左右出现的是  $\text{Co}^{2+} \rightarrow \text{Co}^0$  还原的耗氢峰<sup>[8]</sup>,当 Co 负载量达 20% 时,左肩上 399℃ 对应的  $\text{Co}^{3+} \rightarrow \text{Co}^{2+}$  耗氢峰,这与 XRD 中看到的 Co 负载量越大,  $\text{Co}_3\text{O}_4$  的晶相特征更为明显的结论是相一致的。图 4 中 700 ~ 800℃ 出现的耗氢峰归属为  $\text{Co}_2\text{SiO}_4$  还原的耗氢峰<sup>[10]</sup>。从图中可以看出,随着钴负载量增加,  $\text{Co}_2\text{SiO}_4$  耗氢峰的比例明显降低;从耗氢峰面积来看,随着钴负载量的增加,  $\text{Co}_2\text{SiO}_4$  的耗氢量从 45% 降低到 33%,说明钴负载量越大,与硅胶发生作用生成的  $\text{Co}_2\text{SiO}_4$  相对数量明显降低。这可能是由于干燥过程中  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  离子逐渐向载体的近外表面迁移,  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  浓度较大时,在载体外表面上形成多层分布,其与硅胶表面接触的面积相对减少,因此生成的  $\text{Co}_2\text{SiO}_4$  数量也相对减少。根据 TPR 结果,本研究选择的还原条件为 450℃ (太高容易造成催化剂的烧结现象),纯氢还原 16 h。如何有效地减少  $\text{Co}_2\text{SiO}_4$  的生成还需进一步研究。



1—20%  $\text{Co}/\text{SiO}_2$ ; 2—15%  $\text{Co}/\text{SiO}_2$ ; 3—10%  $\text{Co}/\text{SiO}_2$

图 4 催化剂样品的 TPR 曲线

## 2.6 催化剂反应性能的评价

对几种催化剂样品在温度为 250℃、压力为 2

MPa、空速为 500/h 的条件下进行活性对比。结果表明,随着 Co 质量分数的增加,CO 和  $\text{H}_2$  的转化率随之增大,反应尾气中没有乙烯,丁烯和戊烯比例随金属钴负载量的增加而小有增加,而丙烯的比例随金属钴负载量的增加而降低,这可能是由于在催化剂上金属颗粒分散较均匀,随着金属钴数量的增加,可利用的钴数量增多,催化活性增加,使得体系内反应速度加快,而使小分子的烯烃进一步反应生成相应的烷烃或碳链更长的化合物。

而催化剂的选择性实验显示,催化剂上负载的活性金属的数量越多,催化剂的活性和  $\text{C}_{5+}$  选择性越高,而甲烷选择性越低。随着金属钴负载量的增加,产品中  $\text{C}_{11\sim 19}$  产物的比例有较大幅度增加,而其他产品的比例都有下降的趋势。

在温度 250℃、压力 2 MPa、空速 500/h 条件下,“蛋壳”型催化剂上 CO 转化率为 33.8% ~ 65.6%,  $\text{C}_{5+}$  选择性为 75.3% ~ 82.7%。

## 参考文献

- [1] 舒歌平,史士东,李克健.煤炭液化技术[M].北京:煤炭工业出版社,2003.
- [2] Glesia E, Soled S L, Baumgartner J E, et al. Synthesis and catalytic properties of eggshell cobalt catalysts for the Fischer-Tropsch synthesis [J]. J Catal, 1995, 153: 108 - 122.
- [3] 高海燕,相宏伟,李永旺.钴基催化剂合成成长链烃的选择性控制[J].煤炭转化,2002,25(3):21 - 31.
- [4] Peluso E, Galarraga C, de Lasa H. Eggshell catalyst in Fischer-Tropsch synthesis Intrinsic reaction kinetics [J]. Chem Eng Sci, 2001, 56: 1239 - 1245.
- [5] Galarraga C, Peluso E, de Lasa H. Eggshell catalysts for Fischer-Tropsch Synthesis Modeling catalyst impregnation [J]. Chem Eng Sci, 2001, 82: 13 - 20.
- [6] 德尔蒙 B,等.制备非均相催化剂的科学基础[M].北京:化学工业出版社,1985.
- [7] 陈信华.制备方法对钨基催化剂表面性质及其加氢性能影响[J].石油化工,1992,21(8):557 - 562.
- [8] 侯学锋,余长春,代小平.固定床费托合成  $\text{Co}/\text{SiO}_2$  催化剂研究[J].石油与天然气化工,2004,33:47 - 52.
- [9] Girardon J-S, Lermontov A S, Gengembre L, et al. Effect of cobalt precursor and pretreatment conditions on the structure and catalytic performance of cobalt silica-supported Fischer-Tropsch catalysts [J]. Journal of Catalysis, 2005, 230: 339 - 352.
- [10] 周玮,陈健刚,孙予罕.费托合成中  $\text{Co}/\text{ZrO}_2/\text{SiO}$  催化剂的失活行为[J].催化学报,2004,25(6):467 - 470. ■