

SiO₂/HZSM-5 对钴基催化剂 费托合成汽油烃类的影响

李宇萍^{1,2,3}, 王铁军^{1,2}, 吴创之^{1,2}, 李新军^{1,2}, 吕永兴^{1,2,3}

(1. 中国科学院可再生能源与天然气水合物重点实验室, 广东 广州 510640;
2. 中国科学院广州能源研究所, 广东 广州 510640; 3. 中国科学院研究生院, 北京 100039)

摘要:以硅胶和 HZSM-5 分子筛为载体制备了钴基催化剂, 在固定床上进行费托合成反应。考察了中孔硅胶和微孔 HZSM-5 的结合形式及载体和钴粒子间相互作用等对汽油类碳氢化合物合成的影响。结果表明催化剂具有一定的微孔和中孔结构对汽油类碳氢化合物合成有利, 当硅胶中孔孔径适当时, HZSM-5 均匀分布在大比表面硅胶上, 使得催化剂同时具有中孔和微孔结构, 具有较强的 CO 加氢反应能力和二次反应能力。实验中 CO 转换率达到 83%, 汽油类碳氢化合物选择性高达 55%, 其中异构烷烃选择性在 10% 以上。

关键词: 硅胶; HZSM-5; 钴基催化剂; 费托合成

中图分类号: TQ426.65

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2008)02-0042-04

Influence of SiO₂/HZSM-5 supports on gasoline-range hydrocarbons synthesis with cobalt-based catalysts

LI Yu-ping^{1,2,3}, WANG Tie-jun^{1,2}, WU Chuang-zhi^{1,2}, LI Xin-jun^{1,2}, LU Yong-xing^{1,2,3}

(1. Key Laboratory of Renewable Energy and Gas Hydrate, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China;
2. Guangzhou Institute of Energy Conversion, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China;
3. Graduate School, Chinese Academy of Science, Beijing 100039, China)

Abstract: Fischer-Tropsch synthesis (FTS) has been carried out in a fixed-bed reactor with cobalt-based catalysts supported with meso-pore SiO₂, micro-pore HZSM-5 zeolite and their hybrids. The effects of key factors including the meso-, micro-pore structures and interaction between the supports and cobalt particles on FTS activity are mainly investigated. The results indicate that FTS reaction is a structure sensitive process and the catalyst with suitable meso- and micro-pore structure is good for gasoline-range hydrocarbons production. When the pore structure is suitable, HZSM-5 will spread equably on the surface of the SiO₂ support, this makes the catalyst have both meso- and micro-pore structure and show high CO hydrogenation and secondary reacting performance. The CO hydrogenation rate can be 83% and the selectivity of gasoline-range hydrocarbons be as high as 55% including more than 10% of isoparaffins in this study.

Key words: SiO₂; HZSM-5; cobalt-base catalyst; F-T synthesis

费托合成(简称 FT 合成)是煤、生物质等气化转化制取液体燃料的重要途径^[1]。但其产物分布受 Anderson-Schultz-Flory (ASF) 分布限制, 并易发生水煤气变换, 甲烷、重质石蜡、CO₂ 选择性高^[2]。为高效获得汽油, 特别是异构烷烃类产物, 催化剂的研制与开发是关键步骤。近代研究发现载体材料的特殊孔道结构对碳氢化合物有择形催化作用^[3], 酸性 HZSM-5 分子筛的双交联十元孔道结构对合成高辛

烷值汽油具有优异催化特性^[4]。但其微孔结构限制了产物扩散, 芳烃类产物含量高^[5], 酸性中心和活性金属生成的难还原物种, 降低了金属利用率。关于 Ce^[6]、Ru^[7]、Pd^[8] 等费托活性金属与载体硅胶^[9]、Al₂O₃^[10]、TiO₂ 等间结合方法已有大量研究, 双孔模式^[11]、多功能胶囊体^[12] 等催化剂制备方法也被探讨。尽管上述研究认为载体材料对费托反应物、中间产物有空间择形选择效应, 但截至目前, 反应中载

收稿日期: 2007-10-11

基金项目: 国家自然科学基金资助(50506030); 国家“973”项目(2007CB210207); 中国科学院知识创新工程重要方向项目(KGCX2-YW-306)资助

作者简介: 李宇萍(1979-), 女, 博士生; 王铁军(1972-), 男, 副研究员, 主要从事生物质气化、重整、合成液体技术与工艺的研究, 通讯联系人, 020-87057751, wangtj@ms.giec.ac.cn; 吴创之(1965-), 男, 研究员, 博士生导师, 主要从事生物质等离子体气化、水蒸气汽化制氢、生物质气合成液体技术与工艺的研究。

体的具体作用机理还不是很明确。笔者用2种中孔孔径 SiO₂ (9 nm 和 40 nm) 和微孔 HZSM-5 为载体材料制备出钴基催化剂, 通过调节载体控制催化剂空间结构, 并与催化性能关联, 说明 SiO₂ 与 HZSM-5 及金属粒子间相互作用对费托合成汽油范围烃类的影响。

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

以 Co(NO₃)₂ 水溶液为原料, 采用初始浸渍法制备 20% (质量分数) 钴基催化剂。实验中采用 2 种孔径 SiO₂, SG-1 (BET 比表面积 101 m²/g, 比容积 0.58 mL/g, 粒径 40 nm) 和 SG-2 (BET 比表面积 354 m²/g, 比容积 0.93 mL/g, 粒径 9 nm) 及 HZSM-5 (BET 比表面积 416 m²/g, 比容积 0.21 mL/g, 粒径 0.5 nm) 为载体材料。当以 SiO₂/HZSM-5 为载体时, SiO₂ 和 HZSM-5 的质量比为 4:1。催化剂在 393 K 干燥 12 h 后, 以 2 K/min 的升温速度升温到 673 K, 并在此温度下焙烧 1 h。所得催化剂经压片、过 20~40 目筛备用。

1.2 催化剂的反应性能评价

催化剂评价在 $\Phi = 8$ mm 的固定床反应器上进行, 原料气中 H₂ 和 CO 摩尔比为 2, 含有 5.0% N₂ 为内标气, 2.5% CO₂ 以抑制水煤气变换反应。实验中 1.0 g 催化剂在 400℃ 下用 V(H₂):V(N₂) = 5:95 混合气还原 8 h, 冷却至 453 K 切换成合成气, 缓慢升温至反应温度。合成气流速采用 Brooks 5850E 质量流量计控制。操作条件为: T = 523 K, P = 2.0 MPa, W/F = 12 g(催化剂)·h/mol。反应数据在达到稳定态后采集。CO、CO₂、CH₄ 和 N₂ 用碳分子筛柱和 TCD 检测, 气态烃用 Porapak Q 柱和 FID 检测, 油样和蜡样用 SE-30 毛细管柱和 FID 检测。

1.3 催化剂表征

催化剂比表面积及孔结构测试在 Micromeritics ASAP 2010 型物理吸附仪上进行, 中孔孔径分布和孔容采用 BJH 模型, 微孔采用 HK 模型。X 射线衍射仪 (XRD) 采用 Rigaku D/max-rC 型, CuK α 光源 ($\lambda = 0.154$ nm), Ni 滤波器, 管电流 50 mA, 管电压 40

kV, 扫描速率 0.02 (°)/s。Co₃O₄ 晶粒大小通过其 $2\theta = 44.7^\circ$ 处晶面特征衍射峰线宽化法计算。

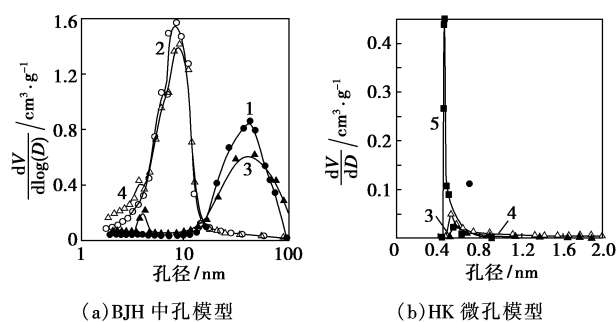
2 结果与讨论

2.1 催化剂的孔结构性能

分别以 SiO₂ 或 HZSM-5 为载体及 SiO₂/HZSM-5 为载体制备了 5 种催化剂, 其孔结构数据见表 1, 孔径分布见图 1。当钴负载在单一载体 SG-1、SG-2 和 HZSM-5 上时, 比表面积、孔体积和孔径均减小。由于 HZSM-5 具有微孔结构和大比表面积, 以 SiO₂/HZSM-5 制备的催化剂 Co/SG-1/HZSM-5 和 Co/SG-2/HZSM-5 与 Co/SG-1 和 Co/SG-2 相比, 比表面积、微孔比表面积和微孔体积均增加。从 Co/SG-1/HZSM-5 的 BJH 中孔分布图 (图 1a) 看出, 除了在 35 nm 左右与 Co/SG-1 具有类似孔结构外, 在 4 nm 处另有一种孔径分布。而在 Co/SG-2/HZSM-5 上, 4 nm 处仅有一个肩峰。

表 1 SiO₂/HZSM-5 对催化剂孔结构的影响

催化剂	比表面积/ m ² ·g ⁻¹	微孔比表面积/ m ² ·g ⁻¹	中孔孔容/ cm ³ ·g ⁻¹	微孔体积/ cm ³ ·g ⁻¹	中孔孔径/ nm
Co/SG-1	95	—	0.40	—	35.2
Co/SG-2	300	—	0.63	—	7.5
Co/HZSM-5	216	172.7	—	0.08	—
Co/SG-1/HZSM-5	113	63	0.30	0.03	4, 30.2
Co/SG-2/HZSM-5	356	76	0.60	0.03	6.8



1—Co/SG-1; 2—Co/SG-2; 3—Co/SG-1/HZSM-5;
4—Co/SG-2/HZSM-5; 5—Co/HZSM-5

图 1 催化剂的孔径分布图

(上接第 42 页)

- [7] 唐金玉, 江焕峰, 邓国华. Sonogashina 偶联法合成芳基末端炔的工艺改进[J]. 精细化工, 2007, 24(3): 90-92.
- [8] Seiko Epson Corp.. Tolane derivatives, liquid crystal compositions containing the derivatives and liquid crystal display devices using the com-

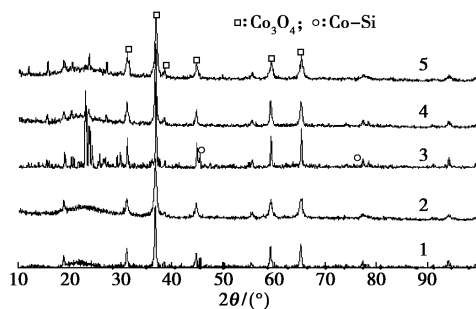
positions: US, 5356558[P]. 1994-10-18.

- [9] Hoffmann La Roche. Fluorinated toluene: US, 5582767[P]. 1996-12-10.
- [10] Hoffmann La Roche. Acetylenes: US, 4528114[P]. 1985-07-09.
- [11] 刘林, 刘智勇, 余俊梅, 等. 取代苯乙炔的简便合成方法[J]. 化学试剂, 1996, 18(6): 370-371. ■

这种明显的差别仅可能从 SiO₂ 不同孔结构方面解释:①催化剂浸渍、焙烧过程中,分布在 SiO₂ 表面 HZSM-5 酸中心和 SiO₂ 表面的羟基发生脱水反应,聚集为 HZSM-5 大颗粒,这些大颗粒形成孔径为 4 nm 的孔;②具有较大孔径和较小比表面积 SG-1 比 SG-2 更易发生载体间脱水和聚集作用。当 HZSM-5 加入到 SG-1 中后,Co/SG-1/HZSM-5 孔体积、中孔比表面积分别从 0.40 m³/g、95 m²/g 减少到 0.30 m³/g、50 m²/g。从减少的比表面积和孔体积可以推断出部分 SG-1 中孔被聚集的 HZSM-5 大颗粒堵塞。而具有较大比表面积的 SG-2 可以均匀分散 HZSM-5 颗粒,几乎无 HZSM-5 大颗粒形成,因此 Co/SG-2/HZSM-5 的 BJH 图在 4 nm 处仅出现一个肩峰,并且其比表面积稍稍减小,中孔体积与 Co/SG-2 相比几乎不变,微孔体积增加,这些现象均证明了上述观点。

2.2 催化剂的 XRD 表征

从图 2 XRD 衍射谱图看出,Co₃O₄ 为催化活性反应前驱体。表 1 中计算得到的 Co₃O₄ 颗粒大小说明载体类型影响了 Co₃O₄ 颗粒分散度。具有大比表面积的 SG-2 得到小粒径 Co₃O₄。但是大比表面积载体并不一定会带来金属离子的高度分散,如 HZSM-5 具有最大比表面积,但 Co/HZSM-5 催化剂的 Co₃O₄ 颗粒最大。Van Steen 等^[13]发现当以酸性材料为载体,其表面酸中心形成的大量独立硅羟基,容易与钴盐的配位水发生键合作用,促进难还原钴硅化物生成,Co/HZSM-5 的 XRD 谱图看出有钴硅化物形成。这种结构抑制了钴粒子在 HZSM-5 的分散性,并使比表面积降低了近一半。而以 SiO₂/HZSM-5 为载体时, SiO₂ 相对削弱了 HZSM-5 与金属粒子间的相互作用,使得 SG-1/HZSM-5 和 SG-2/HZSM-5 的 Co₃O₄ 颗粒分别比 Co/SG-1 和 Co/SG-2 较小。Co/HZSM-5、Co/SG-1/HZSM-5 和 Co/SG-2/



1—Co/SG-1; 2—Co/SG-2; 3—Co/HZSM-5;
4—Co/SG-1/HZSM-5; 5—Co/SG-2/HZSM-5

图 2 催化剂的 XRD 图

HZSM-5 在微孔分子筛衍射区域 20°~30°的衍射线证实了 3 种催化剂中均有微孔结构的存在。后两者衍射强度的降低说明了 HZSM-5 分布在 SG-1 和 SG-2 表面或进入其孔道,形成复合结构,这也证实了上述新孔形成的推论。SiO₂、HZSM-5 及金属粒子之间的相互作用形成的催化剂具有不同孔结构和 Co₃O₄ 分布形式,共同影响到催化性能。

2.3 催化剂的催化性能

催化剂评价实验结果见表 2。反应 8 h 后 5 种催化剂的 CO 转化率基本保持不变。Co/SG-1 的 Co₃O₄ 颗粒比 Co/SG-2 大,容易被还原为 Co⁰,因而 CO 转化率较高。虽然 Co/HZSM-5 的 Co₃O₄ 颗粒比 Co/SG-1 的大,但其表面上形成的钴硅化物不易被还原,降低了活性金属数量,其转换率比 Co/SG-1 低。当以 SG-1/HZSM-5 为载体时,CO 转化率降低。虽然加入 HZSM-5 使催化剂比表面增加,Co₃O₄ 颗粒变小,但在上文提到的 SG-1 孔道内形成的团聚 HZSM-5 堵塞了部分中孔孔道,使得传质阻力增大,Co₃O₄ 不易还原,降低了催化活性。而大比表面积 SG-2 上分布 HZSM-5 形成的 Co/SG-2/HZSM-5 削弱了 HZSM-5 与金属的相互作用,并且大量的中孔有利于传质速率提高,提高了催化活性。

表 2 催化剂的催化性能

性能	Co/ SG-1	Co/ SG-2	Co/ HZSM-5	Co/SG-1/ HZSM-5	Co/SG-2/ HZSM-5
CO 转化率/%	86.7	41.4	60.2	53.7	83.9
CO ₂ 选择性/%	7.32	7.78	1.87	7.57	2.14
C ₁₋₄ 选择性/%					
正构烃	38.07	18.04	30.01	31.26	32.59
异构烃	—	—	0.86	—	0.29
烯烃	—	—	0.63	0.37	0.71
C ₅₋₁₂ 选择性/%					
正构烃	33.34	34.06	15.57	34.18	41.53
异构烃	3.76	1.47	14.25	5.03	11.55
烯烃	—	—	1.51	0.70	2.30
C ₁₂₊ 选择性/%					
正构烃	13.95	34.73	29.85	16.57	6.98
异构烃	3.56	3.66	4.88	4.16	1.83

HZSM-5 作为载体时水煤气变换反应被抑制,生成 CO₂ 的量少。钴基催化剂比铁基催化剂具有强加氢能力,当碳数高于 12 时,几乎无烯烃产生;有研究认为大孔载体有利于碳链增长和重质烃合成^[14]。

虽然 Co/SG-1 比 Co/SG-2 孔径大,但 C₁₂₊ 烃选择性不高,这可归结为 Co/SG-1 的高活性增加了催化剂表面碳源,加速了 Co⁰ 表面上初级和次级裂解反应速率、中间产物脱附速率,因此 Co/SG-1 的气态烃类选择性最高。Co/SiO₂ 催化剂上得到的产物大部分为直链烷烃,而以 HZSM-5 为载体时,其特有的 0.5 nm 微孔结构和酸性中心促进异构化和加氢裂解反应发生,改变费托合成机理,汽油范围内异构烃选择性最高达 14.25%。尽管 Co/SG-1/HZSM-5 具有中孔和微孔结构,但减少的中孔数量和比表面积使其表现出与 Co/SG-1 类似产物选择性分布。Co/SG-2/HZSM-5 对汽油组分选择性则高达 55%,其中异构烃选择性在 10% 以上,柴油、石蜡等重质烃的选择性低于 10%。这是催化剂中共存的中孔和微孔结构共同作用结果。前者有利于产物扩散和分布,后者有利于金属粒子分散及费托合成次级加氢和次级裂解反应发生。尽管 Co/SG-2/HZSM-5 在汽油组分范围内,异构烷烃选择性比 Co/HZSM-5 低,但由于其高活性,因此可作为一种优良的费托合成汽油烃类催化剂。

3 结语

尽管催化活性主要有活性金属决定,但载体的空间效应耦合,及载体与金属粒子间相互作用共同影响了费托反应过程。载体大的比表面积会带来金属粒子的高度分散,但酸性抑制了金属粒子分散。当 SG-1/HZSM-5 共为载体时,由于 SG-1 的低比表面积及 HZSM-5 酸中心和硅胶硅羟基的强烈相互作用,在 SG-1 表面 HZSM-5 颗粒团聚为大颗粒,并形成新的中孔结构。这些新形成的 HZSM-5 大颗粒会堵塞部分 SG-1 中孔,导致费托合成活性降低。而均匀分布在高比表面积上的 HZSM-5,酸性会大大降低,并保持了 SG-2 中孔结构。这种中孔和微孔结构共存的催化剂 Co/SG-2/HZSM-5,耦合了中孔结构有利于传质及微孔结构改善汽油类碳氢化合物选择性的优点,其 CO 转化率达到 83%,汽油类碳氢

化合物选择性高达 55%,其中异构烃类约 10%。并且降低了 CO₂ 选择性,提升了碳利用率。

参考文献

- [1] Zwart Robin W R, Boerrigter H, van der Drift A. The impact of biomass pretreatment on the feasibility of overseas biomass conversion to Fischer-Tropsch products[J]. *Energy & Fuels*, 2006, 20(5): 2192 - 2197.
- [2] 应卫勇,曹发海,房鼎业. 碳-化工主要产品生产技术[D]. 北京: 化学工业出版社, 2004.
- [3] Jothimurugesan K, Gangwal S K. Titania-supported bimetallic catalysts combined with HZSM-5 for Fischer-Tropsch synthesis [J]. *Ind Eng Chem Res*, 1998, 37(4): 1181 - 1188.
- [4] Ngamcharussrivichai C, Liu X H, Li X H, et al. An active and selective production of gasoline-range hydrocarbons over bifunctional Co-based catalysts[J]. *Fuel*, 2007, 86(1/2): 50 - 59.
- [5] Bessell S. Support effects in cobalt-based Fischer-Tropsch catalysis[J]. *Applied Catalysis A*, 1993, 96(2): 253 - 268.
- [6] 李强,沈师孔. Co-CeO₂/SiO₂ 催化剂上的费-托反应性能[J]. *催化学报*, 2002, 23(6): 513 - 516.
- [7] 程萌,房克功,陈建刚,等. 由亲水和疏水硅胶制备的 Co/Ru/SiO₂ 催化剂的表征及催化性能研究[J]. *燃料化学学报*, 2006, 34(3): 343 - 347.
- [8] 宋继瑞,夏增敏,文利雄,等. 以空心 SiO₂ 为载体的蛋壳型贵金属 Pd 催化剂的制备及表征[J]. *北京化工大学学报: 自然科学版*, 2006, 33(4): 1 - 4.
- [9] Li X H, Asami K, Luo M F, et al. Direct synthesis of middle iso-paraffins from synthesis gas[J]. *Catalysis Today*, 2003, 84(1/2): 59 - 65.
- [10] 朱柘权,房克功,张俊岭,等. 费-托合成 Co/ZrO₂-Al₂O₃ 催化剂反应性能的研究[J]. *燃料化学学报*, 2005, 33(3): 320 - 323.
- [11] Shinoda M, Zhang Y, Yoneyama Y, et al. New bimodal pore catalysts for Fischer-Tropsch synthesis [J]. *Fuel Processing Technology*, 2004, 86(1): 73 - 85.
- [12] He J J, Liu Z L, Yoneyama Y, et al. Multiple-functional capsule catalysts: A tailor-made confined reaction environment for the direct synthesis of middle isoparaffins from syngas[J]. *Chemistry-A European Journal*, 2006, 12(32): 8296 - 8304.
- [13] van Steen E, Sewell G S, Makhothe R A, et al. TPR study on the preparation of Impregnated Co/SiO₂ catalysts[J]. *J Catalyst*, 1996, 162(2): 220 - 229.
- [14] Zhang Y, Koike M, Tsubaki N. Preparation of alumina-Silica bimodal pore catalysts for Fischer-Tropsch synthesis[J]. *Catalysis Letters*, 2005, 99(3/4): 193 - 198. ■

《现代化工》“海外纵横”栏目征稿启事

《现代化工》“海外纵横”主要介绍国外某一国家或地区热点科研领域的开发应用状况、开发方向,或某一行业的发展现状、发展方向和问题探讨,以及有突出表现的国外公司的科研动态和研发经验等。为了突出重点报道内容,加强该栏目建设,2007 年我刊“海外纵横”栏目拟征集以下领域的稿件:新材料(纳米材料、功能材料等)、替代能源、微反应

工程、生物技术 in 工业生产中的应用、环保与节能、可再生资源的开发及其他领域。

有意投稿的作者,请于“海外纵横”栏目编辑童志勇联系,以确定合适的主题和格式。

联系电话:010-64444105-839, E-mail: tongzy@chem-info.gov.cn. (《现代化工》编辑部)