

# ZrO<sub>2</sub> 助剂对钴基费托催化剂性能的影响

熊亮,于广欣,孙玉平,肖钢  
(中海油研究总院,北京 100028)

**摘要:**采用真空浸渍法制备 Co/AC 费托合成催化剂,通过 XRD、TPR、CO-TPD 等表征手段考察了不同质量分数的助剂对 Co/AC 催化剂改性影响。结果表明,添加 ZrO<sub>2</sub> 助剂提高了活性组分金属 Co 的分散度,提高了催化剂的活性但并没有改变产物中烃及醇的链增长率。随着 Zr 质量分数的提高,产物中醇类的选择性有明显降低。

**关键词:** ZrO<sub>2</sub>; 助剂; 费托合成; 钴基

中图分类号: O643

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2015)08-0091-03

## Effect of ZrO<sub>2</sub> promoter on catalytic performance of cobalt catalysts for Fischer-Tropsch synthesis

XIONG Liang, YU Guang-xin, SUN Yu-pin, XIAO Gang  
(CNOOC Research Institute, Beijing 100028, China)

**Abstract:** Activated carbon supported cobalt Fischer-Tropsch Synthesis catalyst is prepared by vacuum impregnation method. The effect of ZrO<sub>2</sub> promoter on the performance of synthesis is investigated by means of XRD, TPR and CO-TPD. The results show that the addition of ZrO<sub>2</sub> enhances the dispersion of Co and the activity of catalyst, but the chain growth rate of hydrocarbon and alcohol did not change. With the increase of the content of ZrO<sub>2</sub>, the selectivity of alcohols decreases obviously.

**Key words:** zirconia; promoter; Fischer-Tropsch synthesis; cobalt-based

费托合成(Fischer-Tropsch process)又称 F-T 合成<sup>[1]</sup>,是以合成气(一氧化碳和氢气的混合气体)为原料,在催化剂和适当条件下合成以液态的烃或碳氢化合物为主的工艺过程。在现代煤化工中,利用费托合成可以将煤间接转化为不含硫的优质洁净的液体产物,主要生成物是直链烷烃,适合作为柴油燃料<sup>[2-3]</sup>。除了主产物烷烃以外,费托反应还会有少量的烯烃、醇类和其他含氧烃等副产物生成。1952年,第1座采用费托技术的工厂南非萨索尔公司(SASOL)开启<sup>[4]</sup>,利用煤和天然气为原料生产各种合成石油产品,包括该国家的大多数柴油。

常用的费托合成催化剂主要分为铁基催化剂和钴基催化剂。钴基费托合成催化剂具有高活性、高直链饱和和重质烃选择性以及低水煤气变换反应等特点<sup>[5-6]</sup>,符合 CO<sub>2</sub> 减排的国际趋势。在实际应用中,常在钴基费托催化剂中添加一些助剂以调整其催化性能,从而提高其产物的选择性。

## 1 催化剂制备

### 1.1 催化剂载体确定

活性炭的化学组成以碳元素为主,一般具有较大的比表面积、丰富的孔结构、特殊的电子性能以及特有的耐酸耐碱等特点,常用作负载型金属催化剂

的载体。活性炭作为 F-T 催化剂载体的使用中发现,其具有独特的费托合成性能<sup>[7]</sup>,笔者确定以活性炭为钴基费托催化剂载体。

### 1.2 催化剂制备

将原始椰壳炭和杏核炭进行研磨处理,筛分出 20~40 目的组分,进行稀 HNO<sub>3</sub> 和去离子水充分洗涤,并在 393 K 下干燥 6 h,得到比表面积约为 400 m<sup>2</sup>/g,平均孔径约为 300 nm,孔容为 0.8 mL/g 的 AC 载体。

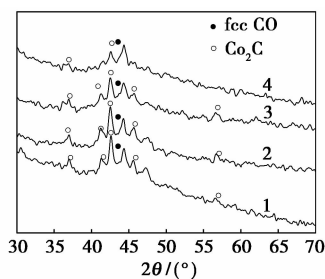
利用真空浸渍法将 Co 和 Zr 的可溶性盐溶液浸渍在 AC 载体上,阴干或在较低温度下干燥后,催化剂前驱物在 355 K 空气气氛中干燥,最后在 633 K 氩气或氮气气氛中焙烧。催化剂使用前于 673 K、0.1 MPa 下,用含 10% 氢气混合气空速 1 000 h<sup>-1</sup> 活化处理 6 h,得到以 ZrO<sub>2</sub> 为助剂的 15Co/AC 催化剂。采用相同方法制备出 ZrO<sub>2</sub> 质量分数不同的 15Co/AC 费托催化剂。

## 2 ZrO<sub>2</sub> 助剂对 15Co/AC 催化剂的改性

### 2.1 ZrO<sub>2</sub> 对 15Co/AC 催化剂晶相结构的影响

Co-Zr/AC 催化剂反应后的 XRD 谱图如图 1 所示。

由图 1 可以看出,在 Co-Zr/AC 催化剂中存在



1—15Co/AC; 2—15Co-1Zr/AC;  
3—15Co-2Zr/AC; 4—15Co-4Zr/AC

图 1 Co-Zr/AC 催化剂反应后的 XRD 谱

着 fcc 晶相的金属 Co 和较强的碳化钴的衍射峰。Zr 的加入使 Co 晶相衍射峰半峰宽 (FWHM) 增宽, 由 Scherr 公式计算 Zr 负载量分别为 0%、1%、2%、4% 的 Co/AC 催化剂上 Co 晶粒大小依次为 16、15、13 nm 和 12 nm, 可见晶粒度随 Zr 质量分数的升高而逐渐降低, 这说明 Zr 的存在抑制了钴的聚集, 提高了金属钴的分散度。同时, 15Co-1Zr/AC 催化剂上碳化钴的衍射峰强度与 15Co/AC 相近, 随着 Zr 质量分数的进一步提高, 碳化钴的衍射峰强度逐渐减弱, 说明过量 Zr 的加入抑制了碳化钴的形成。

## 2.2 ZrO<sub>2</sub> 对 15Co/AC 催化剂 CO 化学吸附结果

不同质量分数 Zr 催化剂的 CO 化学吸附结果如表 1 所示。由表 1 可见, Zr 的加入, CO 的吸附量增大, 相应的催化剂的分散度也增加, 金属 Co 晶粒变小, 这与前面 XRD 的表征结果基本一致。

表 1 Co-Zr/AC 催化剂 CO 化学吸附测量结果

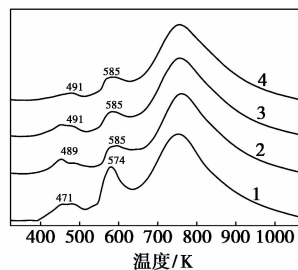
催化剂	CO 吸收量 <sup>①</sup> / ( $\mu\text{mol g}^{-1}$ cat. STP)	Co 分散度 <sup>②</sup> / %	晶粒/ nm
15Co/AC	162.1	7.7	13.0
15Co-1Zr/AC	174.3	10.0	10.0
15Co-2Zr/AC	178.0	10.6	9.4
15Co-4Zr/AC	171.7	10.3	9.7

注: ①基于 CO 化学吸附; ②基于 CO/Co(s) = 1:1。

## 2.3 ZrO<sub>2</sub> 对 15Co/AC 催化剂还原性能的影响

不同质量分数 Zr 的 Co-Zr/AC 催化剂的 TPR 曲线如图 2 所示。由图 2 中可以看出, Zr 助剂的加入, Co 氧化物的耗氢峰向高温移动。其原因是 Zr 的存在, 提高了 Co 氧化物在活性炭表面的分散度, 使得 Co 氧化物粒度变小, 而小颗粒的氧化物难以还原, 也可能是因为 Co-Zr 之间存在相互作用使得钴的氧化物难还原。随着 Zr 质量分数的增加, 还原峰面积变小, 催化剂上 Co 的还原度降低, 以 Ag<sub>2</sub>O 标准物的耗氢峰为基准, 计算出 15Co-1Zr/AC、

15Co-2Zr/AC、15Co-4Zr/AC 催化剂的还原度分别为 68%、66%、65%, 均低于 15Co/AC 的还原度 (83%)。

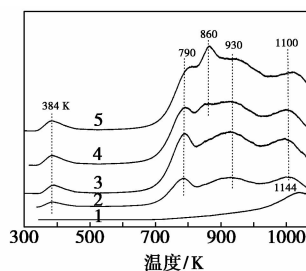


1—15Co/AC; 2—15Co-1Zr/AC;  
3—15Co-2Zr/AC; 4—15Co-4Zr/AC

图 2 不同质量分数 Zr 的 Co-Zr/AC 催化剂的 TPR 曲线

## 2.4 ZrO<sub>2</sub> 对 15Co/AC 催化剂 CO-TPD 研究

载体及不同质量分数 Zr 的 Co-Zr/AC 催化剂在 CO-TPD 过程中的 CO 脱附谱图如图 3 所示。由图 3 可以看出, 随着 Zr 质量分数的增加, 归属于 Co<sup>2+</sup> 吸附的 CO 在 384 K 附近的脱附峰强度略有增加, 而归属于 Co<sup>0</sup> 吸附的 CO 脱附峰强度急剧增加, 这是因为 Zr 的加入, 提高了金属的分散度, 从而增大了 CO 的吸附量, 相应地, CO 的脱附量也增加。值得注意的是, 在 15Co-2Zr/AC 和 15Co-4Zr/AC 上, 在 860 K 出现了新的 CO 脱附峰, 这是由于在高质量分数 Zr 的催化剂上, CO 的吸附状态发生了变化。



1—AC; 2—15Co/AC; 3—15Co-1Zr/AC;  
4—15Co-2Zr/AC; 5—15Co-4Zr/AC

图 3 Co-Zr/AC 催化剂在 CO-TPD 实验中的 CO 脱附

## 2.5 ZrO<sub>2</sub> 助剂对 15Co/AC 催化剂催化性能的影响

助剂 Zr 质量分数的变化对 15Co/AC 催化剂 CO 加氢性能的影响如表 2 所示。由表 2 可以看出, 在 495 K 反应时, 在 15Co/AC 催化剂中加入 1% 的 Zr 后, CO 的转化率由 31.1% 上升到 40.4%, 而产物的选择性变化不大; 随着 Zr 质量分数的增加, CO 的

转化率急剧增加,在 15Co-2Zr/AC 上 CO 的转化率高达 61.9%,但产物中醇的选择性降低,HC<sub>5</sub><sup>+</sup> 的选择性提高;继续增加 Zr 的质量分数,CO 的转化率不再升高,反而下降,醇的选择性仍维持较低的数值。在 500 K 反应时,同一催化剂上 CO 的转化率均较 495 K 有所提高,但 Zr 质量分数对转化率和选择性的影响规律相同。

表 2 不同质量分数 Zr 的 15Co/AC 催化剂 CO 加氢反应性能

催化剂	转化率(CO)/ %	产口选择性(C)/%			
		HC <sub>1-4</sub>	CO <sub>2</sub>	HC <sub>5</sub> <sup>+</sup>	ROH
15Co/AC <sup>①</sup>	31.1	34.7	3.3	41.4	20.6
15Co-1Zr/AC <sup>①</sup>	40.4	36.7	2.3	40.6	20.4
15Co-2Zr/AC <sup>①</sup>	61.9	35.8	3.6	43.7	16.7
15Co-4Zr/AC <sup>①</sup>	61.8	31.0	3.5	48.0	17.4
15Co-1Zr/AC <sup>②</sup>	48.7	31.5	2.7	43.8	21.6
15Co-2Zr/AC <sup>②</sup>	74.9	33.4	8.8	45.3	12.1
15Co-4Zr/AC <sup>②</sup>	65.3	28.9	5.9	50.6	14.7

①反应条件: $V(\text{H}_2)/V(\text{CO}) = 2, p = 3.0 \text{ MPa}, GHSV = 500 \text{ h}^{-1}, T = 495 \text{ K}$ ;②反应条件: $V(\text{H}_2)/V(\text{CO}) = 2, p = 3.0 \text{ MPa}, GHSV = 500 \text{ h}^{-1}, T = 500 \text{ K}$ 。

对于醇分布而言,Zr 的加入,甲醇质量分数稍有降低,但对整个醇分布的影响不大。也就是说,少量 Zr 的加入,提高了催化剂的活性,没有改变产物的选择性;但过量 Zr 的加入,在提高催化剂活性的同时,大大降低了醇的选择性。由此可以认为,活性的提高是由于催化剂上金属分散度的提高,而过量 Zr 降低了醇的选择性,这是由于随着 Zr 质量分数的增加,催化剂的加氢能力增强,使得产物向生成烃的方向转移。

Zr 质量分数对 15Co/AC 催化剂液相产物分布的影响如表 3 所示。由表 3 可以看出,随着 Zr 质量

表 3 Co-Zr/AC 催化剂液相产物分布

Zr 负载量	液相产品分布质量分数/%					
	MeOH	C <sub>2-5</sub> OH	C <sub>6-18</sub> OH	Olefin	Paraffin	ROH
15Co/AC <sup>①</sup>	4.4	23.0	16.8	3.4	52.4	44.2
15Co-1Zr/AC <sup>①</sup>	3.9	19.0	17.3	8.4	51.4	40.2
15Co-2Zr/AC <sup>①</sup>	1.9	16.5	14.5	4.9	62.1	33.0
15Co-4Zr/AC <sup>①</sup>	2.0	15.3	14.6	3.8	64.3	31.8
15Co-1Zr/AC <sup>②</sup>	3.9	18.7	16.9	11.9	48.6	39.5
15Co-2Zr/AC <sup>②</sup>	1.3	13.4	11.9	2.4	71.0	26.6
15Co-4Zr/AC <sup>②</sup>	1.3	13.5	10.4	4.1	70.7	25.2

注:①反应条件: $V(\text{H}_2)/V(\text{CO}) = 2, p = 3.0 \text{ MPa}, GHSV = 500 \text{ h}^{-1}, T = 495 \text{ K}$ ;②反应条件: $V(\text{H}_2)/V(\text{CO}) = 2, p = 3.0 \text{ MPa}, GHSV = 500 \text{ h}^{-1}, T = 500 \text{ K}$ 。

分数的增加,液相产物中醇的质量分数降低,当 Zr 质量分数为 2% 时,液相中烃类质量分数是醇质量分数的 2 倍左右,由此可见,过量 Zr 的加入,对催化剂选择性合成醇极为不利。

## 2.6 ZrO<sub>2</sub> 助剂对 15Co/AC 催化剂链增长能力的影响

Zr 助剂对 15Co/AC 催化剂上产物链增长几率的影响如表 4 所示。从表 4 可以看出,Zr 助剂添加以后,15Co/AC 催化剂上醇和烃的链增长几率仍几乎相同,这说明 Co-Zr/AC 催化剂上没有新的生成醇的活性位,Zr 不改变活性位的性质,Zr 仅仅起结构助剂的作用。

表 4 不同 Zr 质量分数 Co-Zr/AC 催化剂上产物链增长几率

催化剂 Zr 质量分数	醇链增长几率	烃链增长几率
0Zr	0.71	0.71
1Zr	0.71	0.73
2Zr	0.71	0.72
4Zr	0.71	0.74

## 3 结论

ZrO<sub>2</sub> 为助剂,活性炭为载体的 Co 基催化剂具有以下一些基本性能:

(1)Zr 的加入提高了 15Co/AC 催化剂上金属的分散度,大大提高了 15Co/AC 催化剂的活性。15Co/AC 催化剂中加入 1% Zr,醇的选择性变化不大,当加入过量的 Zr 以后,醇的选择性大大降低。

(2)对 15Co/AC 而言,Zr 的加入没有改变醇的链增长几率,对烃的链增长几率影响也不大,即 Zr 的加入,没有改善 15Co/AC 催化剂的链增长几率。

## 参考文献

- [1] 代小平,余长春.费-托合成油制液烃研究进展[J].化学进展,2000,12(3):268-270.
- [2] 相宏伟,唐宏青,李永旺.煤化工工艺技术评述[J].燃料化学学报,2001,29(4):290-297.
- [3] 姚强,陈超.洁净煤技术[M].北京:化学工业出版社,2004:28-130.
- [4] 王野,康金灿,张庆红.费托合成催化剂的研究进展[J].石油化工,2009,38(12):1255-1263.
- [5] 孙予罕,陈建刚,王俊刚.费托合成钴基催化剂的研究进展[J].催化学报,2010,31(8):919-927.
- [6] 肖翠微,苗鹏,王乃继.Fischer-Tropsch 合成催化剂的研究进展[J].煤质技术,2008,1:53-56.
- [7] 熊建民.合成气制液体燃料 F-T 合成 Co/AC 催化剂的研究[D].大连:中国科学院大连化学物理研究所,2005. ■