

费托合成钴催化剂载体改性研究进展

李加波, 林 泉

(北京低碳清洁能源研究所, 北京 102209)

摘要:载体和钴物种之间的相互作用对费托钴催化剂分散度和还原度具有重要影响,载体改性可以调节载体与钴物种之间的相互作用。简要介绍了费托合成钴催化剂载体改性技术及其对载体与钴物种相互作用的影响,结果表明:改性载体和钴物种之间相互作用增加时,分散度升高,还原度降低;改性载体和钴物种之间互相作用降低时,则分散度降低,还原度升高;通过多载体掺杂改性、无机助剂改性及载体表面有机改性可有效调节载体和钴物种之间的相互作用,使得催化剂具有适中的还原度和分散度,从而提高催化剂的活性。

关键词:煤间接液化;天然气合成油;费托合成;钴催化剂;载体改性;分散度;还原度

中图分类号:TQ203 文献标志码:A 文章编号:1006-6772(2015)01-0065-04

Supporter modification of Fischer-Tropsch cobalt catalyst

LI Jiabo, LIN Quan

(National Institute of Clean-and-Low-Carbon Energy, Beijing 102209, China)

Abstract: In order to strengthen the interaction between supporter and cobalt catalyst, meanwhile, enhance the reducing capacity of catalyst, the supporter was modified. The modification technologies and their influence on the interaction between supporter and cobalt catalyst were introduced. The results showed that, when the interaction was enhanced, the dispersity of catalyst was strengthened and the reducing capacity was weakened. The above two properties of catalyst changed in the opposite trend when the interaction was lowered. By multi-supporter doped modification, inorganic additives and supporter surface organic modification technologies, the interaction between the supporter and cobalt species could be effectively regulated.

Key words: direct coal liquefaction; gas synthetic oil; Fischer-Tropsch synthesis; cobalt catalyst; supporter modification; dispersity; reducing capacity

0 引 言

随着世界经济的高速发展和原油资源的日益短缺,作为煤间接液化及天然气合成油(GTL)技术核心部分的费托合成引起了广泛关注。而我国煤炭资源丰富,以煤为原料生产合成气,经费托合成生产烃类产品是解决我国能源供应不足,实现能源多元化的重要途径之一,对于我国能源安全及资源有效利用具有深远的意义^[1]。费托合成的催化剂分为铁催化剂和钴催化剂,其中钴催化剂具有高活性、高重质烃选择性、低水煤气变换等优点,因而成为费托合

成催化剂的研究热点^[2]。由于金属钴费托合成活性高、价格高,为降低成本,提高钴的利用率,具有工业应用价值的钴催化剂一般为负载型。费托合成钴催化剂的活性、选择性和寿命等受载体与助剂性质、催化剂制备与还原方法等多种因素制约,而载体是其中的关键因素。费托合成钴催化剂常用的、具有工业应用价值的载体主要是 SiO₂、Al₂O₃、TiO₂,其中 TiO₂、Al₂O₃和钴物种之间的作用力大于 SiO₂和钴物种之间的作用力^[3-5]。载体和钴物种之间的相互作用决定了费托合成钴催化剂的分散度和还原度,为获得适中的分散度和还原度,通常需要通过载体改

收稿日期:2014-08-27;责任编辑:孙淑君 DOI:10.13226/j.issn.1006-6772.2015.01.015

基金项目:神华集团科技创新项目(ST930012SH11)

作者简介:李加波(1982—),男,山东沂水人,工程师,博士,现从事费托合成钴催化剂研发工作。E-mail:lijiaobo@nicenergy.com

引用格式:李加波,林 泉.费托合成钴催化剂载体改性研究进展[J].洁净煤技术,2015,21(1):65-68.

LI Jiabo, LIN Quan. Supporter modification of Fischer-Tropsch cobalt catalyst[J]. Clean Coal Technology, 2015, 21(1): 65-68.

性技术对载体和钴物种之间的作用力进行调节,笔者对费托合成钴催化剂载体改性技术及其对载体与钴物种相互作用的影响进行论述。

1 多载体掺杂改性

费托合成钴基催化剂常用的载体有 SiO_2 、 Al_2O_3 、 TiO_2 等, SiO_2 和钴之间的作用力较弱, TiO_2 和 Al_2O_3 与钴物种之间的作用力较强,将对钴物种具有高度分散能力的强相互作用载体 (Al_2O_3 、 TiO_2) 与对钴物种具有高还原度的弱相互作用载体 (SiO_2 等) 相结合,充分利用 2 种载体的优点,将有利于调整钴物种的还原度与分散度,进而优化催化剂费托合成反应性能。

Sun 等^[6]用氧化硅对载体氧化铝进行改性,并作为载体制备钴负载量为 10% 的催化剂。由于钴和氧化铝之间的强互相作用, $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的钴晶体尺寸小,催化剂的还原度为 70%;氧化铝经过氧化硅改性后,载体和氧化钴之间的相互作用减弱,随着氧化硅负载量的增加,氧化钴颗粒粒径增加,相应的分散度降低,还原度则从 77% 升高到 94%。催化剂评价结果看出,在压力为 1.0 MPa,温度为 513 K,氢碳比为 2,气剂比为 5 ($\text{g} \cdot \text{h}$)/mol 条件下,改性前催化剂的 CO 转化率仅为 54%, CH_4 选择性 11.7%,而用 10% 的 SiO_2 改性载体氧化铝后,催化剂的 CO 转化率则提高到 69.8%,并且 CH_4 选择性降低到 9.0%。Alan 等^[7]也发现和氧化硅(氧化铝质量的 5%)掺杂的氧化铝载体提高了钴的还原度,阻止了难以还原的铝酸钴的形成,提供的金属钴活性位大,费托反应速率提高。

孙晓瑜等^[8]用氧化铝改性载体 SiO_2 ,然后溶液浸渍制备钴催化剂。结果表明: Al_2O_3 的添加导致催化剂比表面积稍有下降,但对孔径分布无明显影响;随着 Al_2O_3 负载量的增加,载体表面钴粒子粒径变小,分散度提高,同时还还原度逐步降低; Al_2O_3 改性后催化剂表面 CO 吸附峰位发生蓝移,并且桥式 CO 吸附峰强度明显增大,说明 Al_2O_3 改性后钴催化剂具有更高的表面活性。

穆仕芳等^[9-10]用浸渍二氧化钛的方法来改性氧化硅载体。在 Co/SiO_2 催化剂中引入 TiO_2 以后, Co_3O_4 晶粒尺寸由 17.2 nm 降到 8.5 nm,催化剂钴分散度由 7.4% 提高到 15.1%。载体中 TiO_2 引入以后,还原度从 95% 下降到 61%,也说明了钴与载体之间的相互作用明显加强。载体中 TiO_2 的引入明

显提高了催化剂的费托合成反应活性,在氢碳比为 2,空速为 1000 h^{-1} ,压力为 2.0 MPa,温度为 220 $^{\circ}\text{C}$ 的条件下,CO 转化率从 36.50% 提高到 62.95%, CH_4 选择性从 27.19% 下降到 14.04%, C_5^+ 烃的选择性从 66.40% 上升到 82.13%,在提高 C_5^+ 的选择性的同时有效地抑制了 CH_4 的生成。费托反应活性与催化剂上金属钴的表面积相关,引入二氧化钛后,调整了钴与 SiO_2 之间的相互作用,使钴物种实现了适宜的还原度与分散度,进而提高了催化剂的费托合成反应活性。Hinchiranan 等^[11]将二氧化钛引入 SiO_2 载体,调节了载体和钴之间的相互作用,提高了负载在载体上的钴的分散度,同时保持相对较高的还原度;载体改性后桥式吸附状态的 CO 增加,更容易解离成碳和氧,两者共同作用提高了催化剂的活性。

2 无机助剂改性载体

在钴催化剂制备中,为提高催化剂活性,一般需要加入少量的贵金属助剂如 Pt、Re、Ru 等,这些助剂能通过氢气溢流机制提高催化剂还原度,从而提高催化剂活性。而金属氧化物如氧化锆^[12-14]和稀土金属氧化物^[15-16]也是费托催化剂的助剂,可以改善催化剂的还原度、分散度以及催化剂活性。金属氧化物不仅可以作为助剂使用,同时也可以用来改性常规载体。

Koizumia 等^[17]分别采用液相沉积法对载体氧化硅表面进行氧化锆化学改性,然后再浸渍制备钴含量分别为 5% 和 20% 的催化剂 $\text{Co}/\text{ZrO}_x/\text{SiO}_2$ 。在温度 503 K,压力 1.1 MPa,氢碳比为 1.88,气剂比为 1.25 ($\text{g} \cdot \text{h}$)/mol 反应条件下, $\text{Co}(20\%)/\text{SiO}_2$ 催化剂的 CO 转化率为 22%,含有 4% 氧化锆的 $\text{Co}(20\%)/\text{ZrO}_x(4\%)/\text{SiO}_2$ 催化剂的 CO 转化率则为 46%,活性为改性前的 2.1 倍。同时催化剂 $\text{Co}(20\%)/\text{SiO}_2$ 的 TOF 仅为 123 h^{-1} ,而 $\text{Co}(20\%)/\text{ZrO}_x(4.5\%)/\text{SiO}_2$ 催化剂的 TOF 则为 199 h^{-1} ,可见载体经过氧化锆表面改性后催化剂的活性显著提高。漫反射红外光谱法(DRIFT)表征发现改性后的催化剂中钴物种和催化剂中的 Si—OH 和 Zr—OH 之间存在特殊的相互作用,这种相互作用能阻碍钴物种的团聚长大,形成较小的 Co_3O_4 颗粒,提高钴的分散度,同时还还原度没有太大损失,使得催化剂金属钴活性位数量显著提高,从而提高了催化剂活性。文献[12]中也提到,锆改性的氧化硅载体制备的双孔催

化剂的 CO 桥式吸附峰最强,从而也有利于催化剂活性的提高。

Li 等^[18]以氧化锆对载体 γ -氧化铝进行改性,然后制备催化剂 Co-Ru/ γ -Al₂O₃,结果显示,在温度 503 K、氢碳比 2、压力 1.5 MPa、空速 800 h⁻¹的条件下,催化剂 Co (15%) Ru (0.4%)/ZrO₂ (8%)/Al₂O₃ 的 CO 转化率为 93.27%, C₅⁺ 选择性为 82.56%,而催化剂 Co (15%) Ru (0.4%)/Al₂O₃ 的 CO 转化率为 81.28%, C₅⁺ 选择性为 76.39%。氧化锆对载体氧化铝的改性,修补了 γ -氧化铝的晶体点阵缺陷,阻碍了难还原的铝酸钴的形成,同时降低了钴和载体的相互作用,使得钴和氧化锆形成弱相互作用的 Co-ZrO₂ 物种,此物种在低温下容易被还原;表征还显示氧化锆的加入增加了 CO 桥式吸附的强度,有利于 CO 的解离和催化剂活性的提高。Xiong 等^[19]先通过浸渍、焙烧制备氧化锆改性的载体 Al₂O₃,再等体积浸渍法负载制备钴含量为 15% 的催化剂。表征显示氧化锆高度分散在载体表面。通过 XPS 表征看出,随着锆负载量的增加,催化剂上的尖晶石型的铝酸钴 CoAl₂O₄ 相降低,说明加入的锆确实阻止了铝酸钴的生成。随着锆含量的增加, H₂ 吸附的量也增加, C₅⁺ 选择性提高, CH₄ 选择性的降低,这可归由于金属钴活性位数量的增加和还原度的提高。

3 载体表面有机改性

SiO₂ 表面有硅羟基,通过有机改性改变其表面的硅羟基浓度,可以改变载体和钴物种之间的作用力,改变钴的还原度和分散度,从而改变催化剂的活性。

石利红等^[20]利用硅烷化作用分别制得了甲基、二甲基和三甲基改性的 SiO₂ 载体,采用等体积浸渍法制备了质量分数为 5% 的一系列负载型钴催化剂,考察了有机改性对催化剂费托合成催化性能的影响。结果表明 SiO₂ 经有机基团改性后, SiO₂ 表面硅羟基浓度高低为 SiO₂>(CH₃)₃-SiO₂>(CH₃)₂-SiO₂>CH₃-SiO₂;表面硅羟基浓度减小,抑制了钴和载体之间的相互作用,四氧化三钴颗粒尺寸增加,依次分别为 12、13、15、16 nm,同时表面硅羟基浓度的降低促进了催化剂的还原,还原度分别为 60%、80%、95%、100%,从而提高了催化剂的活性,降低了 CH₄ 选择性,催化剂活性随着表面硅羟基浓度的减小而提高。在压力 2.0 MPa、空速 1000 h⁻¹、氢碳

比 2、温度 240 °C 下,其 CO 转化率分别为 21.4%、34.3%、45.7%、51.8%, CH₄ 选择性分别为 36.5%、19.8%、13.7%、10.5%。

介孔分子筛 SBA-15 的主要成分也是 SiO₂, Jia 等^[21]通过载体 SBA-15 表面的 Si-OH 和 1,1,1,3,3,3-Hexamethyldisilazane (HMDS) 进行无水气相反应,对载体进行硅烷化改性,然后将 20% 的钴负载到载体上面,制备得到的催化剂在焙烧和 673 K H₂ 还原后,仍然有稳定的憎水基团-Si(CH₃)₃。催化剂评价结果显示,在温度 513 K、压力 2.0 MPa、氢碳比 2、空速 1000 h⁻¹ 的条件下,改性后的催化剂 CO 转化率为 77.15%,而改性前的转化率仅为 60.82%。由于憎水载体上催化剂的还原度提高,载体表面有机改性后表现出了较好的催化活性。闪媛媛等^[22]也对载体 SBA-15 进行了有机改性,结果显示有机改性后金属钴和载体的相互作用降低,催化剂还原度和活性提高。

4 结 语

载体和钴物种之间的相互作用对费托钴催化剂分散度和还原度具有重要影响,载体改性可以调节载体与钴物种之间的相互作用。改性载体和钴物种之间相互作用增加时,分散度升高,还原度降低;改性载体和钴物种之间互相作用降低时,则分散度降低,还原度升高;通过多载体掺杂改性、无机助剂改性及载体表面有机改性可有效调节载体和钴物种之间的相互作用,使得催化剂具有适中的还原度和分散度,从而提高催化剂的活性。

参考文献:

- [1] 蒋立翔.煤液化—绿色的煤炭深加工技术[J].洁净煤技术,2008,14(5):30-33.
- [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(8):919-927.
- [3] 李剑锋,侯学锋,代小平,等.不同载体和前驱体对钴基催化剂浆相费托合成性能的影响[J].中国石油大学学报:自然科学版,2004,28(5):94-98.
- [4] 李金林,完友军,张煜华,等.不同载体负载的钴基费托合成催化剂的还原过程研究[J].中南民族大学学报:自然科学版,2007,26(2):1-6.
- [5] Oh J K, Bac J W, Park S J, et al. Slurry-phase Fischer-Tropsch synthesis using Co/ γ -Al₂O₃, Co/SiO₂ and Co/TiO₂: effect of support on catalyst aggregation[J]. Catalysis Letters, 2009, 130(3): 403-409.
- [6] Sun X, Zhang X, Zhang Y, et al. Reversible promotional effect of

- SiO₂ modification to Co/Al₂O₃ catalyst for Fischer-Tropsch synthesis[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2010, 377(1): 134-139.
- [7] Alan J M, Anne G C, Khodakova A Y, *et al.* Cobalt supported on alumina and silica-doped alumina; catalyst structure and catalytic performance in Fischer Tropsch synthesis [J]. *The Journal Comptes Rendus Chimie*, 2009, 12(6): 660-667.
- [8] 孙晓瑜, 张 焱, 鲍 骏, 等. Al₂O₃ 改性 Co/SiO₂ 费托合成催化剂的制备及结构表征[J]. *中国石油大学学报: 自然科学版*, 2009, 33(5): 148-155.
- [9] 穆仕芳, 李德宝, 侯 博, 等. 载体制备方法对 Co/TiO₂/SiO₂ 催化剂结构及费托合成反应性能的影响[J]. *天然气化工*, 2009, 34(4): 7-11.
- [10] Mu S, Li D, Hou B, *et al.* Influence of support preparation methods on structure and catalytic activity of Co/TiO₂-SiO₂ for Fischer-Tropsch synthesis[J]. *Catalysis Letters*, 2009, 133(3): 341-345.
- [11] Hinchiranan S, Zhang Y, Nagamori S, *et al.* TiO₂ promoted Co/SiO₂ catalysts for Fischer-Tropsch synthesis[J]. *Fuel Processing Technology*, 2008, 89(4): 455-459.
- [12] Zhang Y, Shinoda M, Tsubaki N. Development of bimodal cobalt catalysts for Fischer-Tropsch synthesis [J]. *Catalysis Today*, 2004, 93(95): 55-63.
- [13] 李金林, 谢 卫. 二氧化锆助剂对碳纳米管负载钴基催化剂费-托合成催化性能的影响[J]. *中南民族大学学报: 自然科学版*, 2011, 30(2): 1-5.
- [14] 王月伦, 陈建刚, 侯 博, 等. 锆助剂对钴基费托合成催化剂反应性能的影响[J]. *石油化工*, 2008, 37(S): 342-344.
- [15] Zeng S, Du Y, Su H, *et al.* Promotion effect of single or mixed rare earths on cobalt-based catalysts for Fischer-Tropsch synthesis [J]. *Catalysis Communications*, 2011, 13(1): 6-9.
- [16] Dai X, Yu C. Characterization and catalytic performance of CeO₂-Co/SiO₂ catalyst for Fischer-Tropsch synthesis using nitrogen-diluted synthesis gas over a laboratory scale fixed-bed reactor [J]. *Journal of Natural Gas Chemistry*, 2008, 17(1): 17-23.
- [17] Koizumia N, Sekib H, Hayasakaa Y, *et al.* Application of liquid phase deposition method for preparation of Co/ZrO_x/SiO₂ catalyst with enhanced Fischer-Tropsch synthesis activity: importance of Co-Zr interaction [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2011, 398(2): 168-178.
- [18] Li C, Wang P, Ying W, *et al.* Co-Ru/γ-Al₂O₃ catalyst modified with ZrO₂ for Fischer-Tropsch synthesis [J]. *Petroleum Science and Technology*, 2011, 29(15): 1546-1554.
- [19] Xiong H, Zhang Y, Liew K, *et al.* Catalytic performance of zirconium-modified Co/Al₂O₃ for Fischer-Tropsch synthesis [J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2005, 231(2): 145-151.
- [20] 石利红, 李德宝, 侯 博, 等. 有机改性二氧化硅及其负载钴催化剂的费托合成反应性能[J]. *催化学报*, 2007, 28(11): 999-1002.
- [21] Jia L H, Jia L T, Li D, *et al.* Silylated Co/SBA-15 catalysts for Fischer-Tropsch synthesis [J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2011, 184(3): 488-493.
- [22] 闪媛媛, 刘光荣, 李金林. SBA-15 的硅烷化对钴基催化剂费托合成性能的影响[J]. *催化学报*, 2009, 30(11): 1091-1095.

(上接第 64 页)

强保水剂表面呈现蜂窝状结构; 褐煤磺化腐植酸与高吸水性树脂分子链接枝到一起, 是化学键合型褐煤磺化腐植酸保水剂。

2) 褐煤磺化褐煤腐植酸保水剂的最佳制备工艺条件为: 交联剂 MBA 为 0.0144 g、丙烯酰胺 AM 为 0.1294 g、引发剂 KPS 为 0.0231 g、褐煤磺化腐植酸 SHA 为 0.1838 g、NaOH 为 1.1667 g、丙烯酸 AA 为 0.3276 g、温度为 85 ℃。最佳工艺条件下制备的褐煤磺化褐煤腐植酸保水剂, 其吸水倍率为 2834 g/g, 吸盐水倍率为 135 g/g。

参考文献:

- [1] 董洪峰, 云增杰, 曹勇飞. 我国褐煤的综合利用途径及前景展望 [J]. *煤炭技术*, 2008, 27(9): 122-124.
- [2] 童 毅, 陈 坤, 杨睿彬. 腐植酸在环境生态领域中的应用进展 [J]. *腐植酸*, 2014(1): 9-13.
- [3] 张 钊, 周霞萍, 王 杰. 复合碱型腐植酸型煤黏结剂的特性研究 [J]. *洁净煤技术*, 2011, 17(1): 37-40, 50.
- [4] 王 颖, 贾建波, 李风海, 等. 褐煤腐植酸的抽提及其对褐煤吸水性能的影响 [J]. *化学工程*, 2014, 42(2): 61-64.
- [5] 邹新禧. 超强吸水剂 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2002.
- [6] 黄占斌. 农用保水剂应用原理与技术 [M]. 北京: 中国农业科技出版社, 2005.
- [7] 王立华, 王永利, 赵晓胜, 等. 高吸水性树脂的制备及性能研究 [J]. *煤炭技术*, 2013, 32(4): 205-208.
- [8] 吴红运, 高丽娟, 杨小莹, 等. 褐煤腐植酸磺化改性工艺及表征 [J]. *洁净煤技术*, 2014, 20(6): 42-45.
- [9] 张光华, 刘 龙, 李俊国, 等. 磺化腐植酸接枝改性共聚物合成及性能研究 [J]. *煤炭转化*, 2013, 36(2): 92-96.
- [10] 秦 磊, 王 超, 张 龙. 磺化腐植酸-聚丙烯酸类交联吸水树脂的合成新工艺及性能 [J]. *塑料工业*, 2012, 40(2): 13-16, 63.
- [11] 马敬昆, 蒋淑雨, 蒋庆哲, 等. 改性腐植酸盐-丙烯酰胺-丙烯酸复合吸水树脂制备及性能研究 [J]. *环境工程学报*, 2010, 4(7): 1675-1680.
- [12] 田玉川, 司马义·努尔拉. 丙烯酸-磺化腐植酸吸水树脂的合成 [J]. *合成树脂及塑料*, 2013, 30(6): 68-74.
- [13] 孟凡童, 高丽娟, 陈国燕, 等. 正交设计法研究腐植酸磺化工艺 [J]. *化学工程与装备*, 2014(6): 23-24.
- [14] Shaviv A. Advances in controlled-release fertilizers [J]. *Advances in Agronomy*, 2001, 71: 1-49.
- [15] Gao Lijuan, Wang Shiqiang, Zhao Xuefei. Synthesis and characterization of agricultural controllable humic acid superabsorbent [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2013, 25(S1): 69-76.