

Ru 助剂对 Co/SiO₂ 催化剂费托合成反应性能的影响高海燕^{1,2}, 相宏伟¹, 李永旺¹¹ 中国科学院山西煤炭化学研究所煤转化国家重点实验室, 山西太原 030001² 江南大学化学与材料工程学院, 江苏无锡 214122

摘要: 考察了 Ru 助剂 (0.17%~9.96%) 对 Co/SiO₂ 催化剂结构及其费托合成反应性能的影响. 结果表明, Ru 助剂可降低 Co/SiO₂ 催化剂的还原温度, 从而提高其还原度. 光电子能谱和扩展 X 吸收射线精细结构研究表明, 即使 Ru 含量高达 9.96%, 在 Co/SiO₂ 催化剂焙烧过程中也未观察到 Ru 物种与 Co 物种作用形成的化合物. 还原后催化剂中 Ru 趋向于与 Co 物种紧密接触且分散在催化剂表面. H₂ 程序升温脱附结果表明, 随着 Ru 含量的增加, 位于反应温度附近的 H₂ 脱附峰面积增加, 即此时催化剂吸附 H₂ 能力提高, 因此反应活性单调增加, 但存在最佳 Ru 含量, 此时 C₅₊ 选择性最高.

关键词: 钴催化剂; 二氧化硅; 钌助剂; 费托合成

中图分类号: TQ139.2

文献标识码: A

Effect of Ru Promoter on Fischer-Tropsch Synthesis
Performance of Co/SiO₂ CatalystGAO Haiyan^{1,2,*}, XIANG Hongwei^{1,*}, LI Yongwang¹¹ State Key Laboratory of Coal Conversion, Institute of Coal Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Taiyuan 030001, Shanxi, China² School of Chemical and Material Engineering, Jiangnan University, Wuxi 214122, Jiangsu, China

Abstract: The effects of Ru content (0.17%~9.96%) on Co/SiO₂ catalyst structure and Fischer-Tropsch synthesis were studied. It was found that Ru could decrease the reduction temperature of the Co/SiO₂ catalyst and increase its reduction degree. X-ray photoelectron spectroscopy and extended X-ray absorption fine structure investigations showed that, even if the Ru content was as high as 9.96%, no obvious compound was formed between the Ru and Co species during the calcination of the Co/SiO₂ catalyst. For the reduced catalyst, the metallic Ru was contacted closely with Co species and tended to disperse on the surface of the catalyst. With the increase in Ru content, H₂ desorption corresponding to Fischer-Tropsch synthesis reaction temperature showed a monotonous increase in intensity, and the reactivity increased. When a suitable ruthenium content was introduced, the selectivity for C₅₊ hydrocarbons was improved.

Key words: cobalt catalyst; silica; ruthenium promoter; Fischer-Tropsch synthesis

担载型钴基催化剂广泛应用于由天然气或煤经合成气转化为重质烃的反应 (F-T 合成) 中, 所得重质烃经加氢裂解可制得优质的环保型柴油^[1,2]. Ru 常用作钴催化剂的助剂. 一般认为, 少量 Ru 的加入有利于提高 F-T 合成产物中的重质烃选择性. Iglesia 等^[3] 在 Co/SiO₂ 催化剂中加入少量的 Ru 助剂 (Ru/Co 原子比 < 0.008), 发现 F-T 反应中 CO 转化率和 C₅₊ 选择性均有提高. 一些专利也指出, Ru 助剂可以提高担

载在 ThO₂ 和 La₂O₃-Al₂O₃ 上的催化剂的 CO 转化率和 C₅₊ 选择性^[4,5]. 但 Tsubaki 等^[6] 在 Co/SiO₂ 催化剂中加入少量的 Ru 助剂 (Ru/Co 原子比为 0.02) 时, 却只发现 CO 转化率提高, 而 C₅₊ 选择性没有变化.

以上研究中添加的 Ru 量较低 (小于 2.0%), 因此有些现象容易被忽略. 为了进一步了解 Ru 助剂对钴催化剂性能的影响, 本文制备了较高 Ru 含量 (0.17%~9.96%) 的 Co-Ru/SiO₂ 催化剂, 并采用程序升

收稿日期: 2009-08-20.

联系人: 高海燕. Tel: (0510)85917763; 13382888939; E-mail: gaohaiyan68@163.com

相宏伟. Tel: 13613518048; E-mail: hwxiang@sxicc.ac.cn

基金来源: 国家自然科学基金重大项目 (20590361).

温还原 (TPR)、光电子能谱 (XPS)、扩展 X 吸收射线精细结构 (EXAFS) 和程序升温脱附 (TPD) 等技术, 考察了 Ru 助剂对 Co/SiO₂ 催化剂结构及其 F-T 反应性能的影响。

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

将硝酸钴 (AR) 于 723 K 下焙烧 4 h, 即得 Co₃O₄ 粉末。用 150 ml 一定浓度的 NH₄NO₃ 溶液处理 100 g 商业硅胶 (B 型粗孔硅胶, 青岛海洋化工集团公司), 在 363 K 下加热回流 2 h 后, 固液分离, 并用去离子水洗涤, 然后在 373 K 下干燥 12 h, 粉碎过筛, 取 20~40 目的改性硅胶备用。用一定浓度的硝酸钴溶液等体积浸渍改性硅胶, 放置 12 h, 在红外灯下烘干, 723 K 焙烧 4 h, 即制得 Co/SiO₂ 氧化态催化剂。元素分析测得 Co 含量为 18%。

将一定量的硝酸钴溶液与不同硝酸钌含量的溶液混合均匀, 然后加入 20~40 目的改性硅胶载体, 等体积浸渍 24 h, 在 373 K 干燥 4 h, 再于 623 K 焙烧 4 h, 制得不同 Ru 含量的 Ru-Co/SiO₂ 催化剂。

1.2 催化剂的表征

EXAFS 实验在中国科学院高能物理研究所正负电子对撞机 (BEPC) 同步辐射实验室的 4W1B 光束线上进行。储存环电子能量为 2.2 GeV, 流强为 20~50 mA, 用 Si(111) 双晶单色器。调节单色器第二晶体的投角, 使损失 50% 的光强以消除高次谐波。在实验室能量范围内, 能量分辨率高于 2 eV。以 Co₃O₄ 和金属 Co 为标样, 以透射法测试样品的 Co-K 边 EXAFS 谱。从标样对应配位壳层中提取标准振幅和相移函数进行曲线拟合后得到样品结构参数。测试前将样品研磨为 300 目以上的细粉。

TPR 测试在自制的 U 形石英反应管中进行, 催化剂装量 50 mg, 载气为 5% H₂-95% N₂ 混合气, N₂ 吹扫温度 373 K, TCD 检测, 线性升温速率 6 K/min。

XPS 分析在 Perkin-Elmer PHI-5300 ESCA system 型 X 射线光电子能谱仪上进行。Mg K_α (1 253.6 eV) 射线源, X 射线枪在 12.5 kV × 20 mA 功率下工作, 全扫描时通能为 89.450 eV, 窄扫描时通能为 35.750 eV。数据的采集和处理在配套的 PE-7500 专用计算机上进行。根据标准电子结合能数据进行荷电校正, 并对各元素进行分峰拟合。

TPD 实验在自制的 U 形石英反应管中进行, 催化剂装量 200 mg, 先用纯 H₂ 在 673 K 还原 6 h, 然后在该温度下用 N₂ 吹扫 1 h。在 N₂ 吹扫下降至室温后, 切换为纯 H₂, 在 303 K 吸附 1 h 后切换为 N₂, 吹扫 10 h 以上除净 H₂, 然后用 N₂ 作载气程序升温, 升温速率 6 K/min, TCD 检测。

1.3 催化剂的活性评价

用固定床反应器 (内径 12 mm) 评价催化剂费托合成反应性能, 催化剂粒度 20~40 目, 装载量 5 ml; 反应前催化剂先在纯氢, GHSV = 500 h⁻¹, *p* = 0.20 MPa 条件下程序升温至 673 K 还原 16 h。反应条件: H₂/CO 摩尔比 = 2.0, *T* = 473~493 K, *p* = 2.0 MPa, GHSV = 500 h⁻¹。费托合成固体产物用加热带控制在 448 K 左右, 热阱系统收集, 液相产物用混合冰水冷却收集; 催化剂反应物料基本平衡, 产物分析方法和费托合成物理量定义见文献[7]。

2 结果与讨论

2.1 Ru 负载量对 Co/SiO₂ 催化剂还原度的影响

不同 Ru 负载量的 Co/SiO₂ 催化剂的 TPR 谱见图 1。可以看出, Ru/SiO₂ 催化剂在 513 K 以下即全部被还原。Co/SiO₂ 催化剂中 Co 物种的还原按照 Co₃O₄ → CoO → Co 分步进行, 还原峰峰值分别位于 617 和 733 K, 同时在 960 K 附近有一个峰, 对应于焙烧或还原过程中生成的难还原物种的还原^[8]。

加入 Ru 助剂后, 钴物种的还原仍分为两步。随着 Ru 负载量的增加, 催化剂前两个还原峰逐渐向低温偏移, 同时高温还原峰消失, 表明 Ru 的添加促进

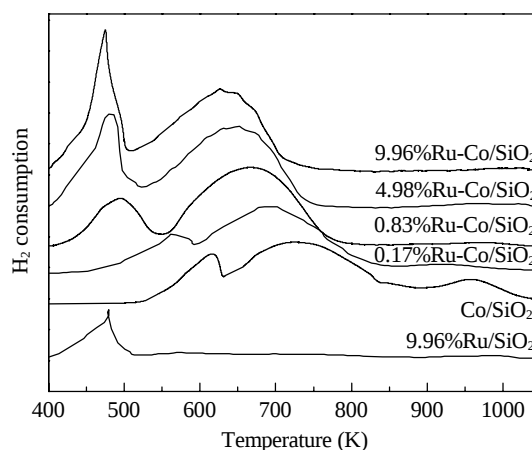


图 1 不同 Ru-Co/SiO₂ 催化剂的 TPR 谱

Fig. 1. TPR profiles of different Ru-Co/SiO₂ catalyst samples.

了钴催化剂的还原. 没有出现单独的 Ru 前驱体的还原峰, 表明单质 Ru 的出现与 Co₃O₄ 的还原几乎是同步的, 低温还原峰对应于 Ru 前驱体的还原及 Co₃O₄ 到 CoO 的还原, 高温峰对应于 CoO 到 Co 的还原. 由于 Co 物种的还原和它与载体相互作用生成新的化合物是相互竞争的, 但钴物种与载体发生作用需在较高温度下才能进行^[9], 所以低温下还原大大减少了形成新的 Co 物种的机会, 从而使得含 Ru 催化剂的 Co 还原度大大提高. 如表 1 所示, 少量 Ru 的加入即可提高 Co/SiO₂ 催化剂的还原度, 当 Ru 含量提高到 4.98% 以上, Co/SiO₂ 催化剂的还原度无明显变化.

表 1 不同 Ru-Co/SiO₂ 催化剂的还原度
Table 1 Reduction extent of Ru-Co/SiO₂ catalyst samples

Sample	Area (arb.)	Reducibility (%)
Co ₃ O ₄	141881.0	100
Co/SiO ₂	102154.3	72
9.96%Ru/SiO ₂	40563.0	—
0.17%Ru-Co/SiO ₂	121153.3	84
0.83%Ru-Co/SiO ₂	125095.3	90
4.98%Ru-Co/SiO ₂	133667.1	94
9.96%Ru-Co/SiO ₂	132245.6	93

Reduction conditions: pure H₂, 673 K, 6 h.

2.2 Ru-Co/SiO₂ 催化剂的表面性质

由于催化剂表面组成对其性能影响很大, 因此本文采用 XPS 技术研究了还原前后催化剂表面的 Ru/Co 比, 结果列于表 2. 可以看出, 还原后, Ru-Co/SiO₂ 催化剂表面 Ru/Co 比均明显大于还原前, 这表明在还原过程中, 催化剂中的 Ru 趋于向表面富集. 这是由于在还原过程中 Ru 物种首先被还原为金属, 而金属 Ru 的升华热较低, 因此容易富集于样品表面.

表 2 不同 Ru-Co/SiO₂ 催化剂表面的 Ru/Co 原子比

Table 2 The Ru/Co atom ratio on the surface of different Ru-Co/SiO₂ catalyst samples

Sample	Before reduction		After reduction	
	Bulk	Surface	Bulk	Surface
0.83%Ru-Co/SiO ₂	0.03	0.22	0.03	0.69
4.98%Ru-Co/SiO ₂	0.20	0.51	0.20	1.06
9.96%Ru-Co/SiO ₂	0.40	0.79	0.40	1.56

2.3 Ru 负载量对 Co/SiO₂ 催化剂 EXAFS 谱的影响

根据文献[3], 单质 Co 在 XRD 谱中的特征值为 $d = 2.05, 1.77$ 和 1.07 ; 单质 Ru 的特征值为 $d = 2.06, 2.34$ 和 2.14 . CoO 的特征峰为 $d = 2.13, 2.46$ 和 1.51 . 由于

Ru-Co/SiO₂ 的 XRD 谱中金属 Co 和 Ru 的 d 值很接近, 所以 Ru 的存在影响了 Co 的 XRD 谱. 为了考察 Ru 助剂对 Co/SiO₂ 中 Co 原子周边配位原子的影响, 本文测定了 Ru-Co/SiO₂ 的 EXAFS 谱. 实验得到的吸收曲线经过快速傅里叶变换后得径向结构函数 (RSF), 图中未作相移修正.

Ru 助剂对 Co/SiO₂ 催化剂 RSF 的影响见图 2. 可以看出, 加入 Ru 后, 各样品均在 0.151 nm 处出现 Co-O 配位峰, 在 0.248 和 0.302 nm 处出现 Co-Co 配位峰, 与未加助剂的催化剂的峰位置基本一致, 表明催化剂中的钴物种以 Co₃O₄ 形式存在. 加入 Ru 助剂后, 各催化剂的第二配位层发生了变化. Co/SiO₂ 催化剂在 0.480 nm 处出现第二壳层 Co-O 配位峰, 随着 Ru 助剂的加入, 第二壳层 Co-O 配位峰的位置前移至 0.467 nm 处. 即使 Ru 含量增加到 9.96% , 也没有观察到 Co-Ru 相互作用形成的化合物. 表明 Ru 对钴物种的影响主要是通过电子效应发生作用.

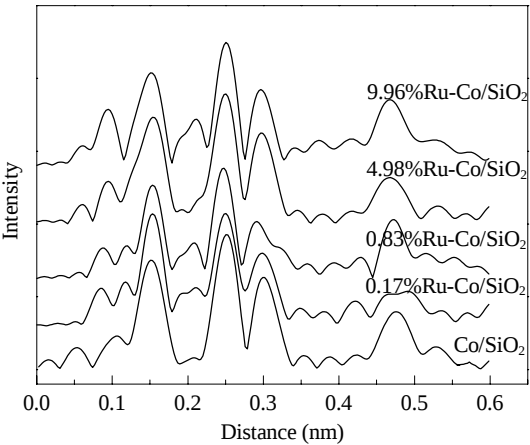


图 2 氧化态 Ru-Co/SiO₂ 催化剂的 Co K 边 EXAFS 谱
Fig. 2. Co K-edge EXAFS spectra of Ru-Co/SiO₂ catalyst samples.

以 Co₃O₄ 为标样, 对 Ru-Co/SiO₂ 催化剂的 EXAFS 谱进行理论拟合, 得到中心原子与邻近原子间的距离及配位数, 结果见表 3. 可以看出, 随着 Ru 的加入, Co 第一配位层上的 Co-O 配位距离减小, 且配位数也随之减小. 这是因为 Ru 的电负性 (2.2) 大于 Co 的电负性 (1.9), Ru 的存在使 Co 的电子云密度减小, 从而有利于 Co-O 间的靠近. 由于空间位阻, 配位距离减小会导致配位数减少.

Ru 对还原后的 Co/SiO₂ 催化剂 RSF 的影响见图 3. 可以看出, 各催化剂还原后均有明显的金属 Co 峰

表 3 氧化态 Ru-Co/SiO₂ 催化剂中 Co 原子的配位参数Table 3 Parameters of cobalt in Ru-Co/SiO₂ catalysts derived from the EXAFS data

Sample	First shell				Second shell			
	Bond	R/nm	N	σ^2	Bond	R/nm	N	σ^2
Co/SiO ₂	Co-O	0.192	5.30	0.0000	Co-Co	0.285	3.96	0.0004
0.17%Ru-Co/SiO ₂	Co-O	0.191	5.27	0.0008	Co-Co	0.285	3.97	0.0002
0.83%Ru-Co/SiO ₂	Co-O	0.191	5.18	0.0006	Co-Co	0.285	3.98	0.0001
4.98%Ru-Co/SiO ₂	Co-O	0.188	5.11	0.0002	Co-Co	0.285	4.10	0.0000
9.96%Ru-Co/SiO ₂	Co-O	0.187	5.02	0.0002	Co-Co	0.285	3.77	0.0002

R: Bond distance; N: Coordination number; σ^2 : Debye-Waller factor.

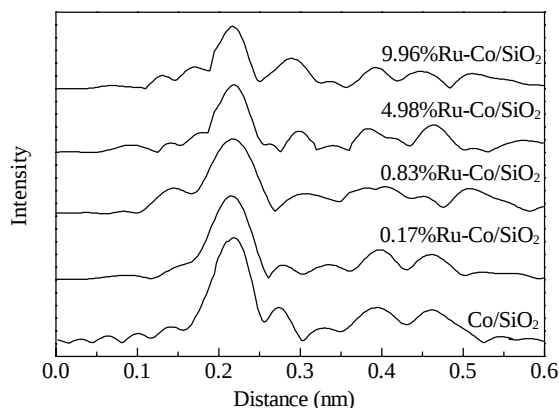
图 3 还原态 Ru-Co/SiO₂ 催化剂的 CoK 边 EXAFS 谱

Fig. 3. Co K-edge EXAFS spectra of Ru-Co/SiO₂ catalysts after reduction.

($R = 0.217$ nm, 对应于金属 Co 中 Co-Co 配位). 随着 Ru 的加入, 还原后其 EXAFS 谱中金属 Co 峰的振幅强度明显减小. 由 TPR 结果可知, Ru 的加入会促进 Co/SiO₂ 催化剂的还原, 所以金属 Co 峰振幅强度的减小只能用还原后金属 Co 的分散度增加来解释. 这是由于生成的金属 Co 被 Ru 所分割, 使金属 Co 周围的 Co 原子减少. 还可以看出, 还原后的 Ru-Co/SiO₂ 催化剂在 0.296 nm 处出现新的配位峰, 且随着 Ru 含量的增加而逐渐增强. 由于加入 Ru 后, 催化剂还原度增加, 因而此峰不可能是 Co 与 O 原子的配位峰, 而很可能是 Co-Ru 间的配位峰. Iglesia 等^[3]通过对 Ru-Co/TiO₂ 催化剂中 Ru K 边的 RSF 分析, 认为该催化剂在 473 K 以上温度焙烧后, 还原后的催化剂中 Ru 大部分以 Ru-Co₁₂ 的形式存在. 所以此峰可认为是 Co-Ru 间的配位峰.

由前面可知, 还原后 Ru 趋向于富集在催化剂表面, 且大部分以 Ru-Co₁₂ 的形式存在, 因此可以认为 Ru 在催化剂表面上高度分散. 由于 EXAFS 结果是对元素周围配位情况的平均统计, 在表面附近, 与 Ru 邻近的金属 Co 中 Co-Ru 键增多, 而体相中的 Co-Ru

键则相对减少. 结合前面结果可以认为, 在还原后的 Ru-Co/SiO₂ 催化剂中, 大部分 Ru 分散在催化剂表面, 少部分在体相中与金属 Co 颗粒结合, 且金属 Ru 在催化剂表面的分散度很高, 很少发生 Ru-Ru 聚集的现象.

以金属 Co 为标样, 对还原后的 Ru-Co/SiO₂ 催化剂的 EXAFS 谱进行理论拟合, 得到中心原子与邻近原子间的距离及配位数, 结果见表 4. 由表可知, Ru 的加入使还原后生成的金属 Co 的第一配位层配位数略有降低, 而对配位距离没有明显的影响, 这表明生成的金属 Co 的平均颗粒尺寸略有下降.

表 4 还原态 Ru-Co/SiO₂ 催化剂中 Co 原子的配位参数Table 4 Parameters of cobalt in reduced Ru-Co/SiO₂ catalysts derived from the EXAFS data

Sample	First shell			
	Bond	R/nm	N	σ^2
Co/SiO ₂	Co-Co	0.250	10.31	0.0001
0.17%Ru-Co/SiO ₂	Co-Co	0.253	10.18	0.0001
0.83%Ru-Co/SiO ₂	Co-Co	0.253	10.16	0.0000
4.98%Ru-Co/SiO ₂	Co-Co	0.256	10.10	0.0000
9.96%Ru-Co/SiO ₂	Co-Co	0.257	10.08	0.0000

2.4 Ru 负载量对 Co/SiO₂ 催化剂 TPD 谱的影响

不同 Ru-Co/SiO₂ 催化剂的 H₂-TPD 谱见图 4. 可以看出, 在 Co/SiO₂ 催化剂上, 323~393 K 处的 H₂ 脱附对应于完整晶面上高配位 Co 中心, 体现了金属的本征特征; 413 K 附近的 H₂ 脱附对应于还原过程中因载体的诱导效应而形成的 Co 活性中心, 523 K 以后的 H₂ 脱附对应于低配位 Co 中心.

加入少量 (0.17%) 的 Ru 助剂即可使对应于完整晶面上 Co 中心的脱附强度明显减弱, 说明 Ru 占据并掩盖了 Co 活性中心, 同时表明 Ru 与 Co 紧密接触. 张永青等^[10]研究 Co-Ru/ZrO₂-SiO₂ 催化剂时也得出同样的结论. 随着 Ru 含量的增加, 对应于 413 K 附近的 H₂ 脱附峰强度增加, 这是由于 Ru 对 Co 晶面的

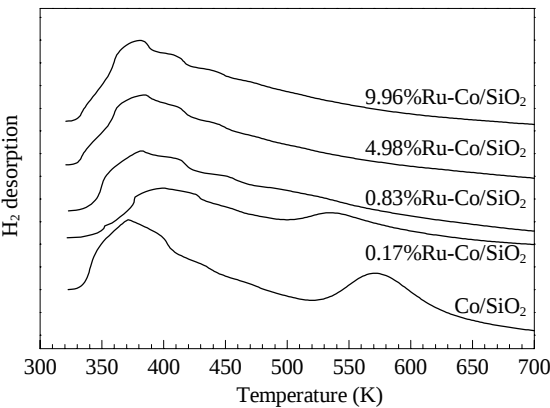


图 4 Ru-Co/SiO₂ 催化剂的 H₂-TPD 谱
Fig. 4. H₂-TPD profiles of Ru-Co/SiO₂ catalyst samples.

修饰作用, H₂ 脱附峰强度的增加也包含了 Ru 晶面的贡献. 由于这部分脱附的 H₂ 直接参与反应, 所以各催化剂吸附性能的差异导致了 F-T 反应性能的不同.

随着 Ru 含量的增加, 573 K 附近的 H₂ 脱附峰强度减小并向低温移动. Iglesia 等^[11]认为, 氢脱附峰位置与活性金属的电子云密度有关, 金属电子云密度越高, 相应脱附峰温度越高. 说明 Ru 的存在使金属 Co 的电子云密度略有下降而带上微量正电荷. 这是因为还原后 Ru 物种以金属形式存在, 由于 Ru 电负性大于 Co, 所以金属 Co 带上微量的正电荷.

2.5 Ru 负载量对 Co/SiO₂ 催化剂 F-T 反应性能的影响

Ru 含量对 Co/SiO₂ 催化剂 F-T 反应性能的影响见表 5. 可以看出, 催化剂活性随 Ru 含量的增加而提高. 从产物烃分布来看, 加入 Ru 助剂后, 产物中烯烃比降低. 少量 Ru 的加入可以提高产物中 C₅₊ 选择性及链增长几率, 但是 Ru 含量过高会导致产物中 C₅₊ 选择性降低.

Ru 含量对 Co/SiO₂ 催化剂 F-T 产物碳数分布的影响见图 5. 由图可见, F-T 产物碳数分布均遵从 Schulz-Flory 分布规律. 少量 Ru 的加入可以提高产物的 C₅₊ 选择性及链增长几率. 由于 Ru 助剂可以提高 Co/SiO₂ 催化剂的还原度, 因此在较多的活性位数目下, 由于扩散效应的影响, 反应初级产物 α -烯烃的再吸附能力增强, 从而提高了 C₅₊ 选择性. Khoo-bier^[12]发现, 带微量正电荷的金属物种有利于 CO 插入, 使长链产物增多. 由图 4 可知, Ru 的加入使金属 Co 带上微量的正电荷, 因此长链产物选择性提高.

但是过量 Ru 的加入导致产物中 C₅₊ 选择性降低. 这主要有几个原因. 首先, 随着 Ru 含量的增加, 对应于 F-T 合成反应温度下的 H₂ 吸附能力增强, 从而使反应的活性增加, 但是过高的加氢活性会导致 CH₄

表 5 Ru-Co/SiO₂ 催化剂的催化 F-T 反应性能
Table 5 Catalytic performance of Ru-Co/SiO₂ catalysts for F-T synthesis

Sample	Temperature (K)	CO conversion (%)	Hydrocarbon distribution (%)					C ₂₋₄ ⁰ /C ₂₋₄ ⁰
			C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅₊	
Co/SiO ₂	463	61.9	12.0	1.1	4.2	2.7	80.0	0.55
	473	87.0	10.5	1.0	3.4	1.9	83.2	0.28
	483	92.1	11.7	1.9	2.6	1.8	82.0	0.25
	493	94.7	17.9	2.5	4.2	2.0	73.4	0.16
0.17%Ru-Co/SiO ₂	463	75.8	8.8	1.1	2.2	1.4	86.5	0.23
	473	90.5	8.8	1.1	2.4	1.6	86.1	0.25
	483	93.8	10.6	1.3	2.3	1.4	84.4	0.20
	493	96.5	14.2	1.6	2.0	1.8	80.4	0.08
0.83%Ru-Co/ SiO ₂	463	74.8	9.5	1.1	3.5	2.9	83.0	0.29
	473	92.1	9.8	1.9	2.0	2.4	83.9	0.21
	483	94.4	11.6	1.2	2.9	2.3	82.0	0.05
	493	96.0	18.1	1.6	2.1	2.3	75.9	0.09
4.98%Ru-Co/SiO ₂	463	79.7	11.2	1.2	3.0	2.8	81.8	0.35
	473	92.5	12.5	1.2	2.8	1.8	81.7	0.27
	483	95.8	15.5	1.5	3.3	2.2	77.5	0.12
	493	98.4	22.8	2.9	4.1	2.6	67.6	0.05

Reaction conditions: H₂/CO volume ratio = 2, 500 h⁻¹, 2.0 MPa, 24 h.

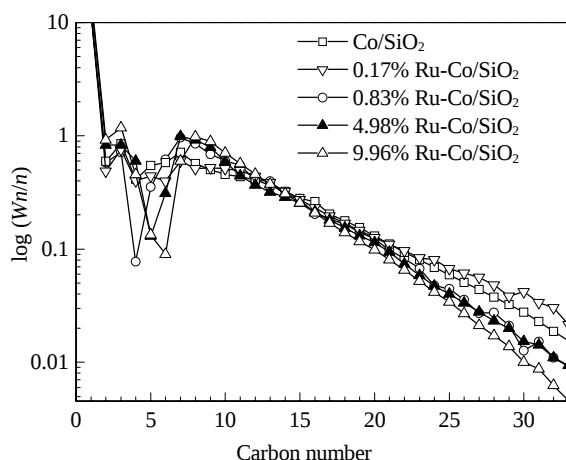


图5 Ru含量对Co/SiO₂催化剂F-T合成产物分布的影响

Fig. 5. Variation of molar fraction with carbon number for Ru-Co/SiO₂ catalysts. Reaction conditions: 483 K, 2 MPa, H₂/CO = 2, GHSV = 500 h⁻¹.

选择性过高. 其次, Ru本身也具有F-T活性, 由于Ru的加氢活性比Co高, 所以Ru可以在较低的温度下合成重质烃. 但在本文反应温度下, 由于加氢活性过高, 易生成大量的CH₄. Iglesia等^[11]发现, 在493 K和0.8 MPa条件下, 正己烷在Ru催化剂上加氢裂解的速率是Co催化剂上的10倍, 所以过量的Ru似会使F-T合成中产生的长链烃加氢裂解, 从而使终产物的链增长几率减小. Goodwin^[13]也发现, 在Ru催化剂上, 高温(503 K)时烃产物易作为反应中间物进一步裂解成甲烷. XPS结果表明, 还原后生成的金属Ru趋向于分布在催化剂表面. 所以Ru对催化剂反应性能的影响不可忽视. 实际上, 催化行为不仅由催化剂的总体组成和体相组成决定, 还由催化剂表面的原子组成所决定. 这是由于表面原子具有配位不完整状态, 因此更具有吸附特性. 研究认为^[14], 在F-T反应中, 增长着的碳链是平躺在金属晶粒表面上的, 因此要获得高碳烃, 就要求金属晶粒有足够大的尺寸. 由于还原后生成的金属Ru位于催化剂表面, 分割了金属Co的表面, 所以降低了产物的链增长几率. 由此可见, Ru作为Co催化剂助剂时, 较少量的Ru即可提高Co催化剂的F-T反应活性和C₅₊选择性, 过量Ru虽然可以提高Co催化剂活性, 但产物中C₅₊选择性降低.

3 结论

少量Ru助剂即可显著提高Co/SiO₂催化剂的还原度, 当Ru含量提高到4.98%以上时, Co/SiO₂催化剂的还原度没有明显变化. 这可能是由于还原后Ru趋向于与Co物种紧密接触和分散于外部, 因此位于催化剂体相中的Co物种难以和金属Ru紧密接触而未得到充分还原. 即使Ru含量高达9.96%, 在Co/SiO₂催化剂焙烧过程中也未发现Ru物种与Co物种相互作用生成的化合物. 随着Ru含量的增加, 对应于F-T合成反应温度附近的H₂脱附强度单调增加, 即催化剂吸附H₂能力增加, 因此反应活性单调增加. 但Ru含量过高时, 虽然催化剂活性增加, 但产物中C₅₊选择性下降. 因此Ru含量存在最佳值.

致谢 本文的EXAFS测量得到了中国科学院高能物理研究所同步辐射国家实验室的胡天斗、谢亚宁、巨新等同志的协助, 作者谨致谢忱.

参 考 文 献

- 1 Chu W, Chemavskii P A, Gengembre L, Pankina G A, Fongarland P, Yhodakov A Y. *J Catal*, 2007, **252**: 215
- 2 Tavasoli A, Abbaslou R M M, Trepanier M, Dalai A K. *Appl Catal A*, 2008, **345**: 134
- 3 Iglesia E, Soled S L, Fiato R A, Via G H. *J Catal*, 1993, **143**: 345
- 4 Iglesia E, Soled S, Fiato R A. US 4 794 099. 1988
- 5 Beuther H, Kibby C L, Kobylinski T P, Pamell R B. US 4 413 064. 1983
- 6 Tsubaki N, Sun S, Fujimoto K. *J Catal*, 2001, **199**: 236
- 7 杨文书, 高海燕, 相宏伟, 银董红, 杨勇, 杨继礼, 徐元源, 李永旺. 化学学报(Yang W Sh, Gao H Y, Xiang H W, Yin D H, Yang Y, Yang J L, Xu Y Y, Li Y W. *Acta Chim Sin*), 2001, **59**: 1870
- 8 高海燕, 杨文书, 相宏伟, 李永旺, 孙予罕, 刘涛, 谢亚宁, 张静. 催化学报(Gao H Y, Yang W Sh, Xiang H W, Li Y W, Sun Y H, Liu T, Xie Y N, Zhang J. *Chin J Catal*), 2002, **23**: 430
- 9 Li P, Liu J, Nag N, Crozier P A. *Appl Catal A*, 2006, **307**: 212
- 10 张永青, 钟炳, 王琴. 催化学报(Zhang Y Q, Zhong B, Wang Q. *Chin J Catal*), 1997, **18**: 513
- 11 Iglesia E, Soled S L, Fiato R A. *J Catal*, 1992, **137**: 212
- 12 Khoobier S. *J Phys Chem*, 1964, **68**: 411
- 13 Goodwin J G. *Prep ACS, Div Petrol Chem*, 1991, **36**: 156
- 14 Queau R, Labroue D, Poiblanc R. *J Catal*, 1981, **69**: 249