

钴基催化剂在费-托反应过程中的失活行为

石利红^{1,2}, 李晓峰³, 李德宝², 孙予罕²¹山西大学化学化工学院, 山西太原 030006²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 030001³太原幼儿师范学校基础理科, 山西太原 030027

摘要: 考察了 Co/SiO₂, Co/Ru/SiO₂ 和疏水改性 Co/Ru/SiO₂ 催化剂在费-托合成过程中的稳定性. 结果发现, 随着反应的进行, 三种催化剂都呈现一定程度的失活, 它们稳定性高低顺序为: 疏水改性 Co/Ru/SiO₂ > Co/SiO₂ > Co/Ru/SiO₂. Co/SiO₂ 催化剂的失活是由于催化剂上 Co 晶粒的长大和硅酸钴物种的生成, 而 Co/Ru/SiO₂ 和疏水改性 Co/Ru/SiO₂ 的失活则是由于催化剂上 Co 晶粒的长大所致. 由于 Co/Ru/SiO₂ 催化剂的 Co 晶粒比 Co/SiO₂ 催化剂的小得多, 在反应过程中更容易长大, 所以 Co/Ru/SiO₂ 催化剂稳定性更差; 而疏水改性 Co/Ru/SiO₂ 催化剂表面的疏水性既抑制了硅酸钴物种的形成, 又使 Co 晶粒长大较慢, 因此其稳定性最高.

关键词: 钴; 钌; 费-托合成; 疏水改性; 失活

中图分类号: O643 **文献标识码:** A

Deactivation of Cobalt-Based Catalysts for Fischer-Tropsch Synthesis

SHI Lihong^{1,2*}, LI Xiaofeng³, LI Debao², SUN Yuhuan²¹School of Chemistry and Chemical Engineering, Shanxi University, Taiyuan 030006, Shanxi, China²State Key Laboratory of Coal Conversion, Institute of Coal Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Taiyuan 030001, Shanxi, China³Taiyuan Infant Normal School, Taiyuan 030027, Shanxi, China

Abstract: Stability tests of Co/SiO₂, Co/Ru/SiO₂, and hydrophobically-organically modified Co/Ru/SiO₂ (Co/Ru/SiO₂-S) for Fischer-Tropsch synthesis were carried out. As the time on stream went on, CO conversion decreased in all the cases. The growth of cobalt crystallite and the formation of cobalt silicates species were the reasons for Co/SiO₂ deactivation, while the deactivation of Co/Ru/SiO₂ and Co/Ru/SiO₂-S was only attributed to the growth of cobalt crystallite. The stability of the catalysts was in order of Co/Ru/SiO₂-S > Co/SiO₂ > Co/Ru/SiO₂. Compared with Co/SiO₂, the faster deactivation rate for Co/Ru/SiO₂ was ascribed to the agglomeration of smaller metal clusters, which were more unstable than the larger metal clusters and therefore more susceptible to sintering processes. Co/Ru/SiO₂-S showed the best stability because of no formation of cobalt silicates species and the slow growth of cobalt crystallite.

Key words: cobalt; ruthenium; Fischer-Tropsch synthesis; hydrophobically-organic modification; deactivation

在费-托合成催化体系中, 钴基催化剂因其低水煤气变换活性、高重质饱和烃选择性及较高的颗粒强度等优点而备受关注. 然而, 钴比较昂贵, 使得频繁更换催化剂很不现实, 所以在工业固定床应用中, 深入研究钴基催化剂的失活机理, 从而使催化剂稳定性提高, 使用成本降低, 技术竞争力增加^[1].

研究表明, 钴基费-托合成催化剂失活的原因主

要有催化剂烧结^[2~7]、单质钴的氧化^[8~11]、积炭^[12~18]、以及钴物种和载体相互作用生成难还原的化合物等^[19~27].

费-托催化剂在预处理和反应过程中, 会出现活性相晶粒长大, 催化剂比表面积下降, 活性位减少, 而水热环境会加速该过程. 因此, 在催化剂制备过程中应尽量降低处理温度或添加助剂减少原子的移

收稿日期: 2010-06-11.

联系人: 石利红. Tel/Fax: (0351)7018512; E-mail: shilihong@sxu.edu.cn

基金来源: 国家重点基础研究发展计划 (973 计划, 2005CB221402).

动,降低催化剂烧结速率.研究发现, Mg, Pt, Ru 或 Re 等助剂的添加可以增加 Co 分散度,减小 Co 颗粒尺寸^[2-6].然而,在反应过程中,Co 颗粒越小,越容易烧结,所以助剂的添加可能使催化剂失活更快,而烧结导致的失活是很难再生的^[7].

研究还发现,催化剂的失活可能还与活性钴的再氧化有关.这是由于反应副产物水是一种氧化剂,可导致表面 Co 纳米颗粒的氧化.近年来,有关水对费-托合成的影响不断见诸报道^[8-11].研究发现,催化剂失活与单质 Co 再氧化有关,且再氧化程度与水分压和原料气中 H₂ 比例有关^[11].在常压下,低水分压及不存在 H₂ 时,催化剂表面会发生完全再氧化,但 H₂ 的存在会抑制催化剂表面的氧化;当压力升至 2.0 MPa 时,催化剂的再氧化程度增加.但是,一般认为催化剂中体相 Co 不会被再氧化,然而,载体对金属和金属氧化簇的影响会引起催化剂表面相行为对体相行为的偏离,从而导致金属 Co 的不稳定而再氧化.

费-托反应产生的重质烃可能会聚集阻塞微孔,从而覆盖了表面活性位.这些烃类包括聚合无定形碳、焦炭或类石墨物种,它们的形成,即积炭是导致钴基费-托合成催化剂失活的主要原因^[12-15].这些积炭在高于实际反应温度时难于被 H₂ 消除^[14],但通过氧化则可除去从而恢复活性^[16].Iglesia 等^[17,18]将 Ru 添加到 Co/SiO₂ 和 Co/TiO₂ 催化剂上,可抑制积炭而延缓催化剂失活.

另外,预处理和反应过程中钴基催化剂中活性物种还会与载体发生相互作用而导致失活.Kogelbauer 等^[19]发现,在 Co/SiO₂ 催化剂上,水的存在导致了硅酸钴的生成.Chen 等^[20]认为,Co/ZrO₂/SiO₂ 催化剂失活的主要原因是高水分压下钴硅之间形成非费-托活性的水合硅酸钴物种.Zhou 等^[21]也发现,Co/SiO₂ 催化剂失活是由于活性金属钴转变为非活性的硅酸钴,且高氢分压会加剧硅酸钴的形成.难还原钴物种的生成是由于钴离子迁移到载体体相中或载体阳离子扩散到表面^[22-24].ZrO₂ 的添加明显抑制了 Co/SiO₂ 催化剂上硅酸钴或水合硅酸钴物种的生成^[25-27].这是由于 ZrO₂ 作为一种结构助剂使催化剂表面 Co 原子增加,在催化剂上形成了一种可促进 CO 解离从而提高金属 Co 活性的 Co-Zr 活性面.Co-Zr 界面的形成减少了钴硅接触面,从而避免

了钴硅相互作用物种的生成.

本文以 Co/SiO₂ 催化剂为模型催化剂,考察了助剂和疏水改性对钴催化剂失活的影响.

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

称取一定量 SiO₂ 载体 ($A_{\text{BET}} = 182 \text{ m}^2/\text{g}$, $V_p = 0.90 \text{ cm}^3/\text{g}$, Pore size = 19.8 nm),按催化剂中 Co 的质量分数为 10% 配制硝酸钴溶液,等体积浸渍载体,于 120 °C 干燥后于 400 °C 焙烧,即可制备得到 Co/SiO₂ 催化剂.

称取一定量 SiO₂ 载体,按催化剂中 Co 和 Ru 的质量分数分别为 10% 和 0.4% 配制硝酸钴和硝酸钌溶液,等体积浸渍载体,在 120 °C 干燥后于 400 °C 焙烧,即得 Co/Ru/SiO₂ 催化剂.

称取 10.0 g 已于 200 °C 真空干燥过的 Co/Ru/SiO₂ 催化剂放入一干燥的锥形瓶中,并向其中加入 40 ml 甲苯,超声波振荡 15 min,搅拌下慢慢地滴加 4 ml 三甲氯硅烷(TMCS),继续振荡片刻,然后将上述反应体系放进超声波清洁仪中,在高频下超声振荡 2 h,抽滤,甲苯和丙酮抽提,于 50 °C 真空干燥 20 h,即制得表面疏水改性的 Co/Ru/SiO₂-S 催化剂.

1.2 催化剂的表征

采用 Micromeritics 2000 型自动物理吸附仪测定催化剂的比表面积、孔容及孔径.X 射线衍射(XRD)测试在日立 D/max- γ A 型 X 射线衍射仪上进行,Cu 靶,Ni 滤片,电压 40 kV,电流 20 mA. H₂ 程序升温还原(H₂-TPR)测试在自制装置上进行,催化剂用量为 25 mg,还原气为 5% H₂-95% N₂,气体流速为 60 ml/min,以 10 °C/min 从 60 °C 升至 960 °C, TCD 检测耗氢量.X 射线光电子能谱(XPS)表征在 Perkin-Elmer PHI-5300 ESCA system X 射线光电子能谱仪上进行.使用 Mg K _{α} 靶,最大功率为 250 W,本底真空低于 5×10^{-9} Pa.采用污染碳的 C 1s 峰结合能值(284.6 eV)为定标标准,扣除荷电效应.数据采集和处理在配套 PE-7500 专用计算机上进行.

1.3 催化剂的活性评价

费-托反应在内径 10 mm 的固定床反应器上进行.催化剂装填量 1.5 ml.在 2.0 MPa、空速为 1 000 h⁻¹ 和 H₂/CO 比为 2 的条件下,将系统缓慢升温至反应温度,反应达到稳态(约 12 h)后取样分析.

在反应结束时, 在合成气气氛中将温度降至 160 °C, 然后将催化剂取出并用磁铁将其分离出. 本文采用两种方法去除催化剂表面的蜡: (1) 在二甲苯中进行回流抽提处理, 然后置于真空干燥箱中 50 °C 处理 12 h; (2) 在马弗炉中于 400 °C 焙烧 4 h. 为了比较, 同法焙烧处理新鲜催化剂.

2 结果与讨论

2.1 不同钴催化剂的费-托合成反应性能

图 1 为不同催化剂上费-托反应性能随时间的变化. 由图可见, 随反应的进行, 三种催化剂均有不同程度的失活, 但是产物选择性的变化不明显, 说明

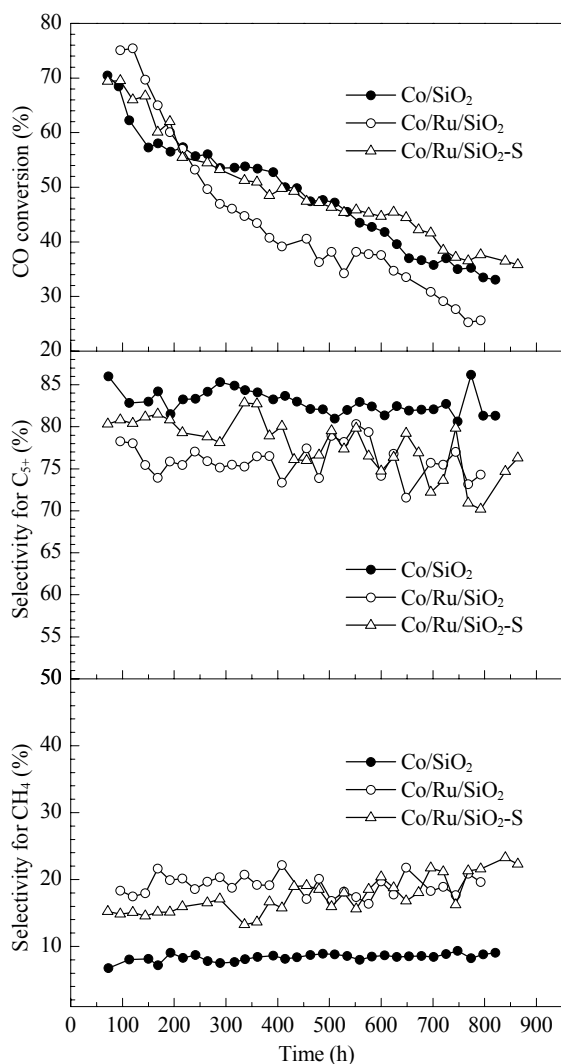


图 1 不同钴基催化剂的费-托合成反应性能

Fig. 1. The performance of different cobalt-based catalysts in Fischer-Tropsch synthesis. Reaction conditions: 230 °C, 2.0 MPa, GHSV = 1000 h⁻¹ for Co/SiO₂ and Co/Ru/SiO₂; 225 °C, 2.0 MPa, GHSV = 1000 h⁻¹ for Co/Ru/SiO₂-S (Hydrophobically-organic modified).

各钴基催化剂的选择性都不随其活性的下降而变化. 各催化剂稳定性高低顺序为: Co/Ru/SiO₂-S > Co/SiO₂ > Co/Ru/SiO₂.

2.2 反应过程中催化剂上发生的结构变化

2.2.1 催化剂的织构性质

表 1 为新鲜的和反应后催化剂经处理后的织构性质. 可以看出, 反应后, 催化剂比表面积下降, 孔径几乎不变, 而孔径增加. 这可能是由于催化剂上发生了重结晶过程.

表 1 钴基催化剂的物化性质

Table 1 The physicochemical properties of the catalysts

Catalyst	$A_{\text{BET}}^{\text{a}}$ / (m ² /g)	Pore volume ^a (cm ³ /g)	Pore size ^a (nm)	Metallic cobalt size ^b (nm)
Co/SiO ₂	160	0.9	24.3	13.5
Co/SiO ₂ -spent	148	0.9	26.1	15.0
Co/Ru/SiO ₂	149	0.8	24.0	amorphous
Co/Ru/SiO ₂ -spent	123	0.8	29.0	18.5
Co/Ru/SiO ₂ -S	129	0.8	27.0	amorphous
Co/Ru/SiO ₂ -S-spent	110	0.8	30.2	12.4

^aThe calcined catalyst. ^bThe fresh catalyst was reduced and the spent catalyst was solvent-extracted; Calculated from XRD using the Scherrer equation.

2.2.2 催化剂的 XRD 表征

图 2 为各种催化剂的 XRD 谱. 由图可见, 新鲜催化剂中 Co 物种以 Co₃O₄ 形式存在; 经还原和反应后催化剂经抽提处理后, 催化剂中 Co 物种以金属 Co 形式存在. 由谢乐方程算得各催化剂中金属 Co 的粒径列于表 1. 可以看出, 对于新鲜催化剂, Co/Ru/SiO₂ 和 Co/Ru/SiO₂-S 中 Co 晶粒尺寸要比 Co/SiO₂ 的小, 这是由于 Ru 和 Co 是通过等体积共浸渍的方式负载到催化剂表面上, Ru 的存在促进了 Co 在催化剂表面的分散, 使得 Co 晶粒减小. 反应后催化剂中并未检测到诸如可导致催化剂失活的氧化态钴或硅酸钴等物种^[11,20,28-30]. 这可能是由于在反应过程中并未生成这两种物种, 或由于其粒径较小而超出 XRD 检测极限. 由表 1 可见, 随着费托反应的进行, 催化剂上的 Co 晶粒长大, 其中 Co/Ru/SiO₂ 中 Co 晶粒变化最大, 由反应前的无定形增加到 18.5 nm, 而 Co/SiO₂ 中 Co 晶粒变化最小, 由 13.5 nm 增大到 15.0 nm. 可见, Co/Ru/SiO₂ 在反应过程中 Co 晶粒更容易长大, 这是由于 Co 呈高分散状态, 催化剂有发达的表面, 含有多种结构缺陷的

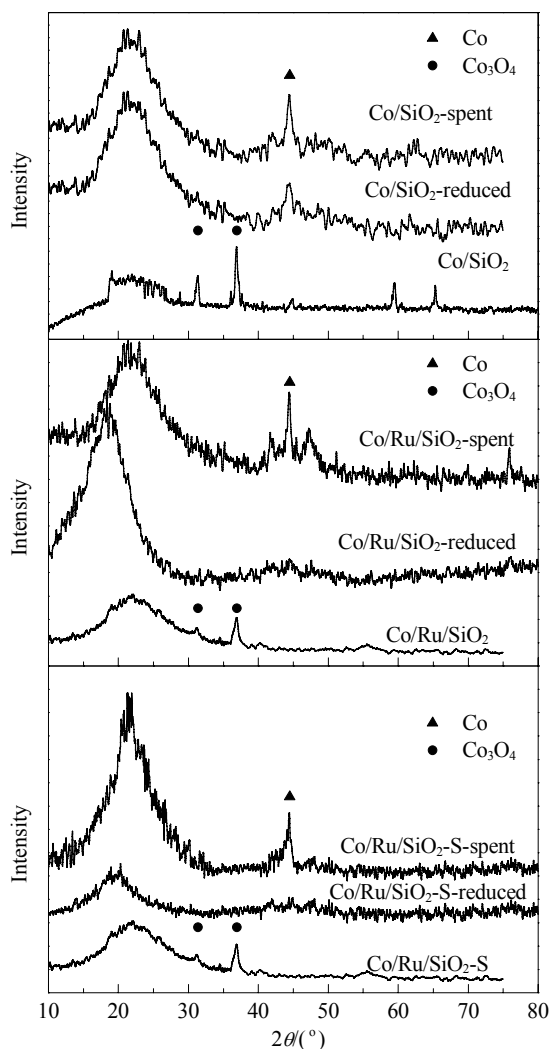


图2 新鲜催化剂和反应后催化剂的 XRD 谱
Fig. 2. XRD patterns of the fresh and spent catalysts.

微晶, 因此它们的许多性质偏离热力学平衡. 在低温下, 这种不平衡状态能保持很长时间. 当温度升高时, 固体结构单元流动性增加, 体系倾向于转变为更稳定的状态, 导致钴晶粒的长大. 而 Co/Ru/SiO₂-S 表面具有疏水性, 反应过程中产生的水很快疏离催化剂表面. Jacobs 等^[30]指出, 在费-托反应过程中生成的水, 能够将金属钴氧化, 而原料气又将氧化态钴还原, 这样形成氧化-还原循环, 最终会导致催化剂的烧结. 因此, Co/Ru/SiO₂-S 催化剂的钴晶粒长大程度比 Co/Ru/SiO₂ 的小.

2.2.3 H₂-TPR 结果

图3为催化剂焙烧后的 H₂-TPR 谱. 由图可见, 对于新鲜催化剂, Co/SiO₂ 有两个还原峰, 对应于 Co₃O₄ 的分步还原, 即 Co₃O₄ → CoO (279 °C) 和

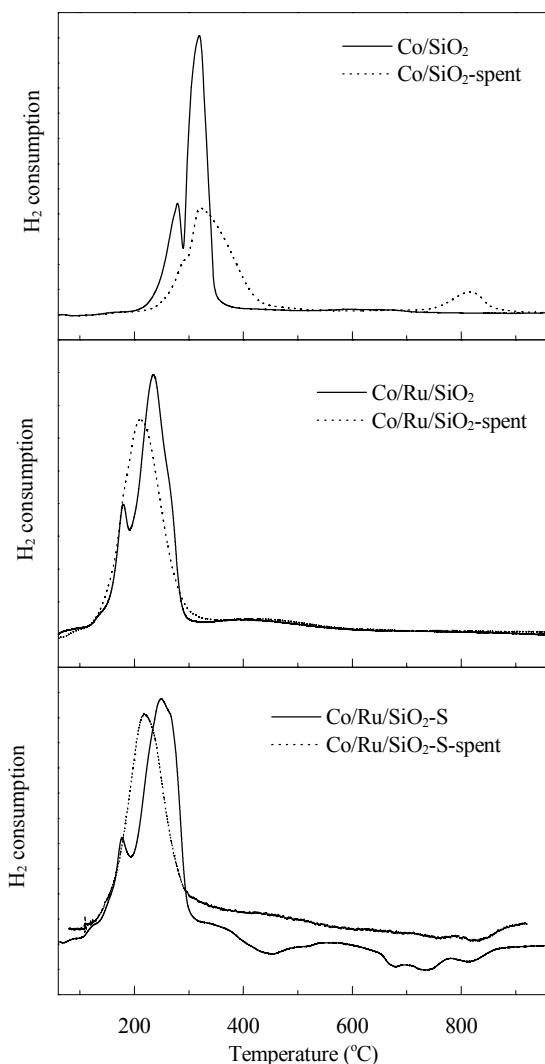


图3 新鲜催化剂和反应后催化剂的 H₂-TPR 谱
Fig. 3. H₂-TPR profiles of the fresh and spent catalysts.

CoO → Co (318 °C)^[31]; 而 Ru 的加入使得这两个还原峰向低温方向移动; Co/Ru/SiO₂-S 还原峰的位置和强度与 Co/Ru/SiO₂ 的相似, 另外还在 387~900 °C 出现负峰, 这是由于疏水基团热分解放出的 H₂ 所致. 反应后的 Co/SiO₂-spent 催化剂上出现了明显的硅酸钴物种的还原峰 (800 °C 附近)^[32,33], 而 Co/Ru/SiO₂-spent 和 Co/Ru/SiO₂-S-spent 催化剂上则没有.

2.2.4 XPS 结果

图4为焙烧后催化剂 Co 2p 的 XPS 谱. 可以看出, 新鲜催化剂表面出现强的 Co 2p_{3/2} 谱峰 (780.5 eV) 和较弱的振动卫星峰 (787 eV), 归属为 Co₃O₄ 尖晶石物种的典型特征峰^[34], 说明在新鲜催化剂中 Co 主要以 Co₃O₄ 的形式存在. 而反应后 Co/SiO₂ 催化剂 Co 2p_{3/2} 谱峰移至 782 eV, 表明有硅酸钴物种生

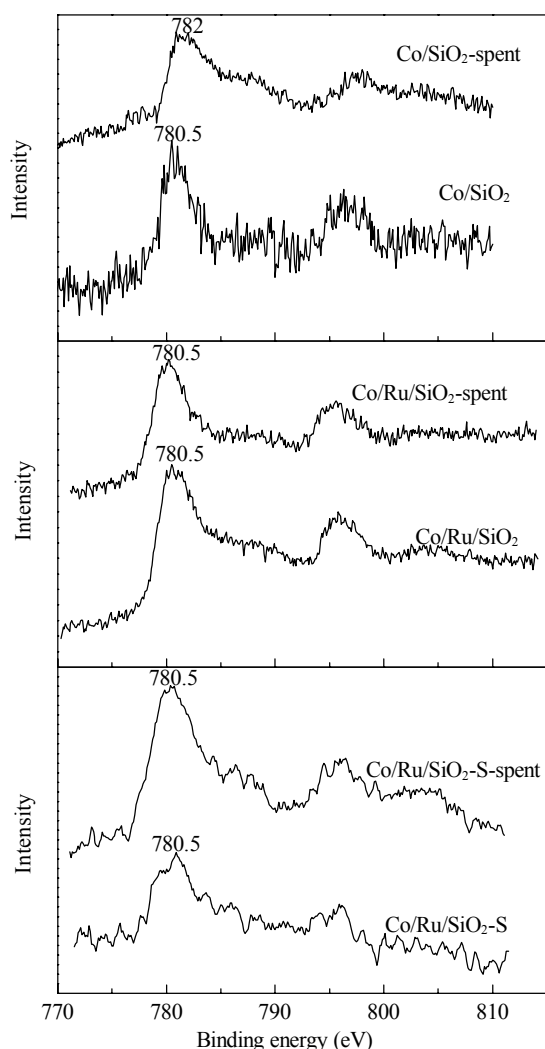


图 4 新鲜催化剂和反应后催化剂的 Co 2p 谱

Fig. 4. Co 2p core-level spectra of the fresh and spent catalysts.

成^[35,36]. 在硅酸钴物种中, Co 以二价钴的形式存在于对称八面体位^[35]. 反应后的 Co/Ru/SiO₂ 和 Co/Ru/SiO₂-S 催化剂的 Co 2p_{3/2} 谱峰依然在 780.5 eV, 说明反应后这两个催化剂中并未生成硅酸钴物种. 这与 H₂-TPR 结果一致. Kogelbauer 等^[19]认为硅酸钴物种的生成必须存在水蒸气和金属钴, Co/SiO₂ 催化剂可能在反应过程中, 使活性组分金属 Co 与 SiO₂ 载体在水蒸气的作用下生成了硅酸钴物种, 从而导致催化剂失活, 这也是 Co/SiO₂ 催化剂的失活原因之一. 而 Co/Ru/SiO₂ 和 Co/Ru/SiO₂-S 催化剂中助剂 Ru 的存在抑制了硅酸钴物种的生成.

3 结论

Co/SiO₂ 催化剂的失活是由于 Co 晶粒的长大

和硅酸钴物种的生成所致. 而 Ru 的加入可抑制反应过程中硅酸钴物种的生成, 但又使得钴晶粒减小而致使容易烧结, 因此, Co/Ru/SiO₂ 催化剂稳定性更差. 水的存在可导致相互作用物种的形成以及催化剂的烧结, 从而导致催化剂失活. Co/Ru/SiO₂-S 催化剂表面由于具有疏水性, 反应生成的水及时离开催化剂表面, 因此抑制了硅酸钴物种的生成, 且同时使得 Co 晶粒长大较慢, 因而稳定性最高.

参 考 文 献

- 1 Tsakoumis N E, Rønning M, Borg Ø, Rytter E, Holmen A. *Catal Today*, 2010, **154**: 162
- 2 Jager B, Espinoza R. *Catal Today*, 1995, **23**: 17
- 3 Casci J L, Lok C M, Shannon M D. *Catal Today*, 2009, **145**: 38
- 4 Jacobs G, Zhang Y, Das T K, Li J, Patterson P M, Davis B H. *Stud Surf Sci Catal*, 2001, **139**: 415
- 5 Jacobs G, Patterson P M, Zhang Y, Das T, Li J, Davis B H. *Appl Catal A*, 2002, **233**: 215
- 6 Das T K, Jacobs G, Patterson P M, Conner W A, Li J, Davis B H. *Fuel*, 2003, **82**: 805
- 7 Tavasoli A, Abbaslou R M M, Dalai A K. *Appl Catal A*, 2008, **346**: 58
- 8 Li J L, Davis B H. *Stud Surf Sci Catal*, 2004, **147**: 307
- 9 van de Loosdrecht J, Balzhinimaev B, Dalmon J A, Niemantsverdriet J W, Tsybulya S V, Saib A M, van Berg P J, Visagie J L. *Catal Today*, 2007, **123**: 293
- 10 Dalai A K, Davis B H. *Appl Catal A*, 2008, **348**: 1
- 11 Schanke D, Hilmen A M, Bergene E, Kinnari K, Rytter E, Adnanes E, Holmen A. *Catal Lett*, 1995, **34**: 269
- 12 Bartholomew C H. *Appl Catal A*, 2001, **212**: 17
- 13 Bartholomew C H. *Catal Rev-Sci Eng*, 1982, **24**: 67
- 14 Moodley D J, van de Loosdrecht J, Saib A M, Overett M J, Datye A K, Niemantsverdriet J W. *Appl Catal A*, 2009, **354**: 102
- 15 Fort Freide J J H M, Gamlin T D, Hensman J R, Nay B, Sharp C. *J Nat Gas Chem*, 2004, **13**: 1
- 16 Saib A M, Moodley D J, Ciobică I M, Hauman M M, Sigwebela B H, Weststrate C J, Niemantsverdriet J W, van de Loosdrecht J. *Catal Today*, 2010, **154**: 271
- 17 Iglesia E, Soled S L, Fiato R A, Via G H. *Stud Surf Sci Catal*, 1994, **81**: 433
- 18 Iglesia E, Soled S L, Fiato R A, Via G H. *J Catal*, 1993, **143**: 345
- 19 Kogelbauer A, Weber J C, Goodwin J G. *Catal Lett*, 1995, **34**: 259
- 20 Chen J G, Xiang H W, Gao H Y, Sun Y H. *React Kinet Catal Lett*, 2001, **73**: 169
- 21 Zhou W, Chen J G, Fang K G, Sun Y H. *Fuel Process Technol*, 2006, **87**: 609
- 22 Zhang Y, Wei D, Hammache S, Goodwin J G. *J Catal*, 1999, **188**: 281

- 23 Jacobs G, Das T K, Patterson P M, Li J, Sanchez L, Davis B H. *Appl Catal A*, 2003, **247**: 335
- 24 Chu W, Chernavskii P A, Gengembre L, Pantina G A, Fongarland P, Khodakov A Y. *J Catal*, 2007, **252**: 215
- 25 周玮, 房克功, 陈建刚, 孙予罕. 燃料化学学报 (Zhou W, Fang K G, Chen J G, Sun Y H. *J Fuel Chem Technol*), 2006, **34**: 461
- 26 Ali S, Chen B, Goodwin J G. *J Catal*, 1995, **157**: 35
- 27 陈建刚, 相宏伟, 王秀芝, 孙予罕, 刘涛, 胡天斗, 谢亚宁. 催化学报(Chen J G, Xiang H W, Wang X Zh, Sun Y H, Liu T, Hu T D, Xie Y N. *Chin J Catal*), 2000, **21**: 359
- 28 Chen J G, Wang X Zh, Xiang H W, Sun Y H. *Stud Surf Sci Catal*, 2001, **136**: 525
- 29 Espinoza R L, Steynberg A P, Jager B, Vosloo A C. *Appl Catal A*, 1999, **186**: 13
- 30 Jacobs G, Patterson P M, Das T K, Luo M S, Davis B H. *Appl Catal A*, 2004, **270**: 65
- 31 Schanke D, Vada S, Blekkan E A, Hilmen A M, Holmen A. *J Catal*, 1995, **156**: 85
- 32 周玮, 陈建刚, 孙予罕. 催化学报 (Zhou W, Chen J G, Sun Y H. *Chin J Catal*), 2004, **25**: 467
- 33 Rodrigues E L, Bueno J M C. *Appl Catal A*, 2002, **232**: 147
- 34 Okamoto Y, Nagata K, Adachi T, Imanaka T, Inamura K, Takyu T. *J Phys Chem*, 1991, **95**: 310
- 35 Backman L B, Rautiainen A, Lindblad M, Jylha O, Krause A O I. *Appl Catal A*, 2001, **208**: 223
- 36 Martínez A, López C, Márquez F, Díaz I. *J Catal*, 2003, **220**: 486