

文章编号: 0253-2409(2005)04-0506-03

浸渍溶液 pH 值对 Co/TiO₂ 催化剂 F-T 反应性能的影响

朱柘权^{1,2}, 房克功¹, 陈建刚¹, 孙予罕¹

(1. 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 030001; 2. 中国科学院研究生院, 北京 100039)

关键词: F-T 合成; Co/TiO₂; pH 值

中图分类号: O643 文献标识码: A

Fischer-Tropsch 合成(简称 F-T 合成)是煤和天然气转化制取液体燃料的重要途径,催化剂的研制与开发是该过程实现工业化的关键步骤^[1,2]。钴基催化剂以其较高的加氢反应活性、较高的长链烃选择性和较低的水煤气变换活性而成为 F-T 合成中最有前途的催化体系之一^[3~6]。钴基催化剂的制备通常采用浸渍法。除了能够提高催化剂的比表面积和分散度,载体可以与金属发生相互作用而改变活性金属组分的结构组成、电子状态等,从而影响催化剂的催化反应性能。TiO₂ 作为 F-T 合成的载体近年来受到普遍的关注。文献[7,8]是针对 TiO₂ 载体的低表面有针对性地添加无机氧化物黏接剂,提高金属钴的负载量,从而改进催化剂的反应性能,或者是添加助剂及第二金属组分以提高催化剂分散与还原性能。本文通过调节浸渍液 pH 值控制钴钛的相互作用并与催化剂反应性能关联,以期对催化剂制备条件的选择提供参考。

1 实验部分

1.1 催化剂制备 催化剂采用等体积浸渍法制备。配制一定浓度的硝酸钴溶液,用硝酸、尿素调节溶液 pH 值。pH 值的测定采用上海雷磁仪器厂生产的 pH S-3C 型 pH 计,使用前先利用 pH 值为 4 和 10 的标准溶液校正,测量误差不大于 0.2。pH 值的测定均在室温下进行。将 pH 值依次为 0.5、2.8、4.3 和 6.0 的硝酸钴溶液分别加入到等体积的二氧化钛载体中,浸渍、烘干,400 °C 焙烧 6 h,得质量分数为 10% 的 Co/TiO₂ 催化剂,分别记为 S1、S2、S3 和 S4。

1.2 催化剂表征 XRD 测试采用日立 D/max-γA 250 型 X 射线衍射仪, Cu Kα 光源(λ = 0.154 nm), Ni 滤波器,管电流 100 mA,管电压 40 kV,扫描步

长为 0.02°。Co₃O₄ 的晶粒大小通过其(311)晶面特征衍射峰线宽化法计算。XPS 测试在 PHI-5300/ESCA 型能谱仪上进行。以 Al Kα 射线为激发源,能量为 3.0 kV,发射电流为 25 mA;以污染碳的 C 1s 结合能值(285.0 eV)为标准,校正电子结合能。TPR 装样量 100 mg,还原气为 5% H₂-N₂ 混合气,还原气体流量 40 mL/min,升温速率为 10 °C/min。催化剂的还原度在 TG-151 热重仪上测定。样品在 400 °C 纯 H₂(40 mL/min)原位还原 4 h,接着用高纯 Ar(40 mL/min)吹扫样品 1 h,在 Ar 气流中降温至 25 °C 下吸收 5% O₂-Ar 混合气,根据样品增重获得催化剂的还原度。氢化学吸附(H₂-chemisorption)在 Pulse Chemisorb 2700 型吸附仪上进行。20 目~40 目的样品在 40 mL/min 氢气流中 400 °C 原位还原 4 h,接着用 40 mL/min Ar 吹扫 30 min,在 Ar 气流中降至室温后吸附氢气,用热导检测氢吸附量,金属分散度按 Co:H = 1:1 吸附比例来计算。

1.3 催化剂催化性能评价 催化剂评价在加压固定床反应器(φ 10 mm × 500 mm)中进行,催化剂装填量为 1.5 mL。催化剂在常压和纯氢气氛下 400 °C 还原 6 h,待反应器温度降至 50 °C 后切换合成气,缓慢升温至反应温度,液相和固相产物分别采用冷-热阱系统收集,反应数据在系统达到稳态至少 24 h 后采集。CO、CO₂、CH₄、H₂ 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 OV-101 毛细管柱和 FID 检测。

2 催化剂表征

2.1 催化剂的晶相分析 TiO₂ 主要有锐钛矿,金红石和板钛矿 3 种物相。制备催化剂物相组成见图 1。根据公式^[9] $X_A = [1 + 1.26(I_R/I_A)]^{-1}$,计算锐

收稿日期: 2004-12-07; 修回日期: 2005-04-27。

基金项目: 国家重点基础研究发展规划(973 计划, G1999022402)。

联系作者: 陈建刚, Tel: 0351-4121877, E-mail: chenjg@sxicc.ac.cn。

作者简介: 朱柘权(1977-), 男, 河南郑州人, 硕士, 物理化学专业。

钛矿在混合物中的比例 X_A , I_R 和 I_A 分别代表了金红石的(110)晶面和锐钛矿(101)晶面的衍射峰强度。本研究中氧化钛载体皆为 100% 的金红石相。由图 1 可知,所有催化剂的 XRD 图中都存在钴物相的衍射峰,随着浸渍溶液 pH 值的升高,Co₃O₄ 的特征衍射峰强度降低。利用 Scherrer 公式估算的结果表明,催化剂 S1~S4 表面的 Co₃O₄ 粒径为 31.5 nm、27.7 nm、27.1 nm、20.7 nm,说明 Co₃O₄ 的分散程度和溶液的 pH 值有关。

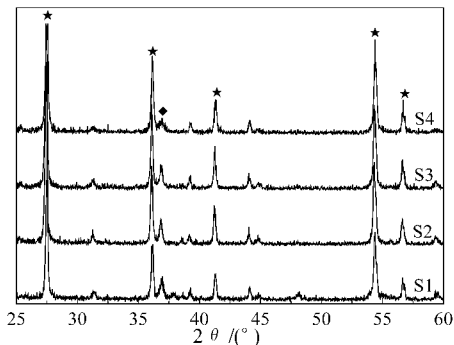


图 1 催化剂的 XRD 谱图

Fig. 1 XRD patterns of the catalysts

◆ Co₃O₄; ★ TiO₂(Rutile)

2.2 催化剂的还原行为 TPR 图谱(见图 2)表明催化剂 S1 和 S2 存在 Co₃O₄ 的分步还原,即:Co₃O₄→CoO(峰 α)和 CoO→Co(峰 β),催化剂 S2 的还原峰皆向高温区移动,说明在 S2 中钴钛之间的相互作用增强,导致 CoO→Co 的还原较难。随着浸渍溶液的 pH 值的增大,样品 S3 和 S4 的还原峰由高而尖锐的还原峰变为分布较为弥散的还原峰,特别是浸渍溶液 pH 大于二氧化钛的等电点(IEP)值所得到的样品 S4,它有一个较宽的拖尾峰,可能是由于钴

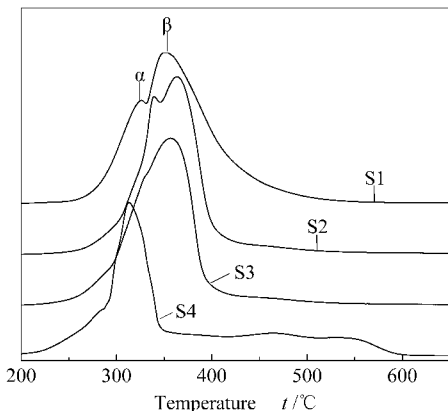


图 2 催化剂的 TPR 图谱

Figure 2 TPR profiles of the catalysts

和钛作用生成了典型的不可还原催化剂相 CoTiO₃^[10],表明钴钛的相互作用较强。通过表 1 还可知,催化剂 S4 的分散度最好,但是还原度最低,仅有 40.3%;而 S1 还原度则达到了 92.2%。表明载体上负载的钴颗粒形成一定尺寸利于其还原。

表 1 催化剂的还原度和金属分散度

Table 1 Reduction degree and metal dispersion of the catalysts

Catalyst	Reduced temperature	Reduction degree	H ₂ uptake	Cobalt dispersion
	T/K	w/%	m/(μmol·g ⁻¹)	w/%
S1	673	92.2	26.0	1.24
S2	673	66.7	31.1	2.19
S3	673	54.4	34.2	2.44
S4	673	40.3	45.7	4.97

2.3 催化剂的 XPS 由表 2 中数据可以看出,4 种钴催化剂的表面 Co 2p_{3/2} 电子结合能以 S1、S2、S3、S4 的顺序升高,且 S4 的电子结合能要明显高于 Co₃O₄ 的电子结合能 780.1 eV。S4 催化剂中金属钴与二氧化钛载体的相互作用较强,可能生成了较难还原的钴物种。并且 S4 焙烧后催化剂表面 Co/Ti 原子比最高,也可说明钴氧化物能够很好地分散在催化剂 S4 表面,S1 催化剂表面 Co/Ti 原子比最低,说明 S1 分散钴氧化物的能力最低。

表 2 Co/TiO₂ 催化剂 XPS 结果

Table 2 XPS results of Co/TiO₂ catalysts

Catalyst	Co 2p binding energy E/eV	Chemical state of surface atom	Surface atomic ratio (Co/Ti)
S1	779.2	Co ³⁺ , Co ²⁺	0.109
S2	779.5	Co ³⁺ , Co ²⁺	0.144
S3	779.9	Co ³⁺ , Co ²⁺	0.171
S4	780.8	Co ³⁺ , Co ²⁺	0.341

2.4 催化剂的反应性能 催化剂活性测试结果见表 3。催化剂的反应活性和重质烃选择性随浸渍溶液 pH 值的升高都有所降低,浸渍溶液 pH 值小于 6 时这种变化趋势较慢,对浸渍溶液 pH 值为 6 的催化剂而言其反应活性和选择性大幅度降低。

表 3 Co/TiO₂ 催化剂的 F-T 合成反应性能

Table 3 Performances of catalysts

Co/TiO ₂ catalyst	x _{CO} /%	s _{CH₄} /%	s _{C₅₊} /%
S1	66.5	11.0	81.1
S2	46.6	14.9	75.3
S3	42.0	15.3	74.6
S4	18.0	28.1	44.5

reaction conditions : p = 2 MPa , GHSV = 1 500 h⁻¹ , H₂/CO (mol ratio) = 2/1 , T = 503 K

当浸渍溶液 pH 值为 0.5 时,由于低于二氧化钛的等电点(IEP = 5.8)^[11],所得二氧化钛载体表面具有酸性,很难通过静电作用吸附 Co²⁺ 离子。这就削弱了钴钛间的相互作用,弱吸附的 Co²⁺ 离子在载体上的分布随干燥焙烧过程的进行而聚集成颗粒,有利于提高催化剂的还原度,降低甲烷选择性,提高

C₅₊ 选择性。当浸渍溶液 pH 值为 6 时,超过二氧化钛的等电点,二氧化钛表面带有负电荷,易与 Co²⁺ 离子发生表面反应,生成难还原物种,Co²⁺ 离子被锚定在载体的表面,不随干燥焙烧过程的进行而变化。由此得到的催化剂具有较高的分散度,钴钛间易发生较强的相互作用,活性和选择性较差。

参考文献:

- [1] 田磊,吴保山,杨勇,白亮,张志新,相宏伟,李永旺,刘源. 廉价铁基催化剂 F-T 合成反应性能初探[J]. 燃料化学学报,2003,31(1):12-16. (TIAN Lei, WU Bao-shan, YANG Yong, BAI Liang, ZHANG Zhi-xin, XIANG Hong-wei, LI Yong-wang, LIU Yuan. A preliminary study on performance of inexpensive iron-based catalysts for Fischer-Tropsch synthesis[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2003, 31(1):12-16.)
- [2] 朱柘权,房克功,张峻岭,赵红霞,陈建刚,孙予罕. 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. (ZHU Zhe-quan, FANG Ke-gong, ZHANG Jun-ling, ZHAO Hong-xia, CHEN Jian-gang, SUN Yu-han. Study on reaction performance of Co/ZrO₂-Al₂O₃ catalysts for Fischer-Tropsch synthesis[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2005, 33(3):320-323.)
- [3] IGLESIA E. Design, synthesis, and use of cobalt-based Fischer-Tropsch synthesis catalysts[J]. Appl Catal A, 1997, 161(12):59-78.
- [4] JACOBS G, DAS T K, ZHANG Y, LI J, RACOLLET G, DAVIS B H. Fischer-Tropsch synthesis: Support, loading, and promoter effects on the reducibility of cobalt catalysts[J]. Appl Catal A, 2002, 233(1-2):263-281.
- [5] SUN S, TSUBAKI N, FUJIMOTO K. The reaction performances and characterization of Fischer-Tropsch synthesis Co/SiO₂ catalysts prepared from mixed cobalt salts[J]. Appl Catal A, 2000, 202(1):121-131.
- [6] ZHANG J, CHEN J, REN J, SUN Y. Chemical treatment of γ -Al₂O₃ and its influence on the properties of Co-based catalysts for Fischer-Tropsch synthesis[J]. Appl Catal A, 2003, 243(1):121-133.
- [7] IGLESIA E, SOLED S, PIATO R A. SiO₂-promoted cobalt catalyst on a support of TiO₂ for converting synthesis gas to heavy hydrocarbons [P]. US Patent :4 794 099, 1988.
- [8] MAULDIN C H. Cobalt catalysts for the conversion of methanol to hydrocarbons and for Fischer-Tropsch synthesis [P]. US Patent :4 568 663, 1986.
- [9] SPURR R A, MYERS H. Quantitative analysis of anatase-rutile mixtures with an X-ray diffractometer [J]. Anal Chem, 1957, 29(5):760-762.
- [10] STEEN E V, SEWELL G S, MAKHOTHE R A, MICKLETHWAITE C, MANSTEIN H, DELANGE M, OCONNOR C T. TPR study on the preparation of impregnated Co/SiO₂ catalysts [J]. J Catal, 1996, 162(2):220-229.
- [11] DUNN W W, AIKAWA Y, BARD A J. Characterization of particulate titanium dioxide photocatalysts by photoelectroretic and electrochemical measurements [J]. J Am Chem Soc, 1981, 103(12):3456-3459.

Effect of pH value of impregnating solution on the performance of Co/TiO₂ catalyst for Fischer-Tropsch synthesis

ZHU Zhe-quan^{1,2}, FANG Ke-gong¹, CHEN Jian-gang¹, SUN Yu-han¹

(1. State Key Laboratory of Coal Conversion, Institute of Coal Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Taiyuan 030001, China;
2. Graduate School of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China)

Abstract: A series of Co/TiO₂ catalysts were prepared by incipient wetness impregnation. The pH value of the impregnation solution was adjusted by using nitric acid and urea. The XRD, TPR and XPS characterization results indicate that the change of the pH value of the impregnation solution is correlated with the crystal particle size of cobalt oxide species (Co₃O₄), dispersion behavior and metal-support interaction. When the pH value of the solution is higher than the IEP (ion equipotential point) of titania, the larger Co₃O₄ particle size could be obtained on the surface of the catalyst. High pH value favors the adsorption and dispersion of active cobalt species over the titanium dioxide, and facilitates the interaction between cobalt and titania, and depresses the reduction degree of the catalyst. In the F-T reaction, catalysts prepared at high pH value have low activities and high methane selectivities. When the pH value of the solution is lower than the IEP of titania, the Co₃O₄ particle size is small, the interactions between cobalt species and support are weak and the reduction degrees are high, which further enhance the F-T reaction activity and suppress methane selectivity.

Key words: Fischer-Tropsch (F-T) synthesis; Co/TiO₂ catalyst; pH

Foundation item: Major State Basic Research Development Program of China (973 Program, G1999022402).

Corresponding author: CHEN Jian-gang, Tel: 0351-4121877, E-mail: chenjg@sxcc.ac.cn.

Author introduction: ZHU Zhe-quan (1977-), male, Master, engaged in chemical physics.