

钴基费-托合成催化剂上 CO、H₂ 的吸附行为*

陈建刚 相宏伟 董庆年 王秀芝 孙子罕

(中国科学院山西煤炭化学所, 煤转化国家重点实验室, 太原 030001)

摘要 采用程序升温脱附及 FT-IR 技术考察了 CO、H₂ 在钴基催化剂上的吸附行为。H₂-TPD 表明, Co/SiO₂ 催化剂有两类脱附氢, 引入钴助剂后, 低温脱附氢量明显增加, 高温吸附氢量下降。CO-TPD 及吸附态 CO 的红外光谱表明钴助剂使 CO 在钴催化剂上的吸附强度减弱, 但其吸附量增大。钴基催化剂的费-托合成反应性能可以用吸附态物种的变化来解释。

关键词: 费-托合成, 钴基催化剂, 钴助剂, 表面吸附物种, 红外光谱

钴基费-托 (Fischer-Tropsch) 合成催化剂可以选择性地生成重质烃, 是天然气制取高品质柴油工艺的关键技术^[1,2]。前人已对金属-载体相互作用、金属含量、助剂效应等因素进行过研究^[3,4]。但是, 这些工作多限于对催化剂制备参数、结构及反应性能的考察, 有关反应物种在催化剂上的吸附行为报导较少。Ansoorge^[5]讨论了吸附态 CO 红外吸收峰的归属。李光兴等^[6]研究了 CO 在 Co/SiO₂ 催化剂上的吸附, 观察到四种钴中心。理论上讲, 催化剂的活性、选择性与吸附物种数量、强度直接相关, 研究反应物种在还原态催化剂上的吸附行为对于认识催化剂活性中心, 了解反应机理均有重要意义。因此, 本文用程序升温脱附及原位红外技术考察了 CO、H₂ 在钴基催化剂上的吸附行为, 并着重探讨钴助剂对吸附态物种的影响。

1 实验部分

1.1 催化剂制备

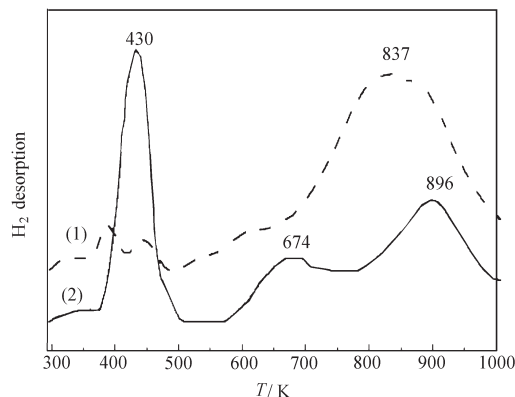
从正硅酸乙酯出发, 经溶胶-凝胶过程制备硅胶载体 (比表面 450 m² · g⁻¹)。以硝酸钴溶液等体积浸渍硅胶载体, 然后在 393 K 干燥, 在 623 K 焙烧 5 h, 得到钴硅催化剂, 记为 C/S。以硝酸钴浸渍载体, 干燥、焙烧后再浸渍硝酸钴, 其余操作步骤同 C/S, 得到含钴助剂的钴基催化剂, 记为 C/Z/S。上

述催化剂的钴含量均为 20% (质量分数, 下同), 其中, C/Z/S 催化剂的钴含量为 5%。

1.2 表征及反应条件

采用 TPD、FT-IR 手段表征催化剂。H₂-TPD 中催化剂用量为 200 mg, 催化剂在纯 H₂ 气氛下于 673 K 还原 4 h 后降至室温, 通入 Ar 气吹扫, 然后以 15 K · min⁻¹ 的升温速率进行升温脱附, TCD 检测。CO-TPD 装样 200 mg, 催化剂用纯 H₂ 于 673 K 还原 4 h 后切换 Ar 气吹扫 1 h, 降至室温, 然后脉冲通入 CO 进行吸附, 吸附饱和后, 通 Ar 气吹扫 1 h, 然后升温脱附, TCD 检测。在原位红外漫反射池中进行吸附态 CO 的测试 (Nicolet 550 红外光谱仪), 磨细的催化剂装入样品池, 于 723 K 纯 H₂ 还原 6 h, 通 Ar 气吹扫 1 h, 降温后扫背景, 然后通入 CO 吸附 1 h, 最后切换成 Ar 气或 H₂ 吹扫, 间隔 10 min 测谱。

催化剂活性在加压固定床反应器中评价, 催化剂装填量 4 mL。催化剂用纯 H₂ 程序升温至 673 K 还原, 降温后通入合成气。反应条件为 453-493 K、425 h⁻¹、2.0 MPa、H₂/CO = 2。反应流出物分别由热阱、冷阱收集, 不凝气经计量后放空。液样、固样由装有高温毛细管柱的气相色谱仪分析, 气样由装有 Propack Q 固定相色谱柱的气相色谱仪分析。反应的碳平衡及质量平衡均维持在 95% 左右。

图 1 铂基催化剂的 H_2 -TPD 谱图Fig. 1 H_2 -TPD profiles of Co-based catalysts

(1) C/S; (2) C/Z/S

2 结果和讨论

2.1 程序升温脱附

一般认为, 氢气在钴金属上的吸附属活化吸附, 采用还原后在氢气流中降温的方法来排除活化吸附的影响. 图 1 给出催化剂的 H_2 -TPD 谱图. 可见, C/S 催化剂在低温区呈现两个脱氢峰, 在高温区 (> 550 K) 则有另一个脱氢峰. 当催化剂中引入锆助剂时, 低温峰合并成一个峰, 且峰面积显著增大, 高温区脱氢峰分裂成两个峰, 但峰面积降低. Ishihara^[7] 等认为脱氢峰的位置与活性金属的电子云密度有关, 金属的电子云密度越高, 相应氢脱附峰温越低. 因此, 高温区、低温区脱氢峰的面积变化可能说明锆助剂使金属钴的电子云密度略有下降而带上微正电性. 这一推论得到了能谱实验的支持^[8]. 由 H_2 -TPD 计算得到的氢吸附量列于表 1, 可见, 添加锆助剂使钴催化剂的氢吸附量减小.

图 2 为催化剂的 CO-TPD 谱图. C/S 催化剂在 440 K 出现脱附峰, 峰形较宽且存在明显的拖尾. Cortes^[9] 等在 Co/硅藻土催化剂上于 450 K 观察到 CO 脱附峰, 与本文试验结果相似. C/Z/S 催化

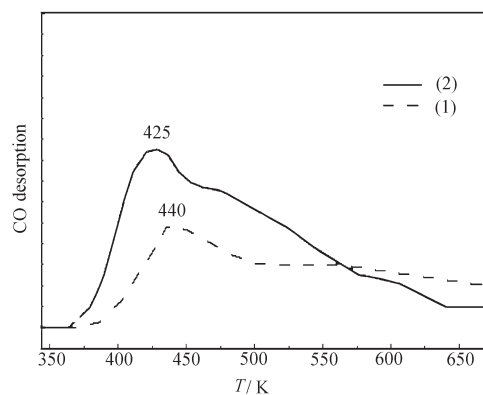


图 2 钴基催化剂的 CO-TPD 谱图

Fig. 2 CO-TPD spectra of Co-based catalysts

(1) C/S; (2) C/Z/S

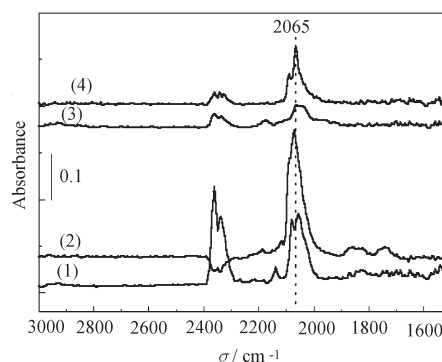


图 3 钴基催化剂吸附态 CO 的红外谱图

Fig. 3 The IR spectra of CO adsorbed on Co-based catalysts

(1) C/S in presence of gaseous CO; (2) C/Z/S in presence of gaseous CO; (3) C/S without gaseous CO; (4) C/Z/S without gaseous CO

剂在 425 K 出现 CO 脱附峰, 其脱附峰温低于 C/S, 且峰面积明显变大. 这意味着锆助剂减弱了钴对 CO 的吸附强度, 但使其吸附量增大.

2.2 吸附态 CO 的红外光谱

图 3 给出催化剂吸附态 CO 的红外光谱图, 其中 (1)、(2) 是与气相 CO 共存的吸附态 CO, 包括可逆及不可逆两类吸附态; (3)、(4) 是 Ar 气吹扫掉气相 CO 后的吸附态 CO, 主要为不可逆吸附态 CO. 图中位于 2360、2338 cm^{-1} 的吸收带为气相 CO_2 的特征峰. C/S 催化剂于 2170、2065 和 2036 cm^{-1} 出现吸收峰. 由于 $HCo(CO)_4$ 和 $HCo(CO)_3$ 羰基化合物的红外吸收峰出现在 2020 - 2060 cm^{-1} 范围内^[10], C/S 催化剂的 2065、2036 cm^{-1} 吸收峰可归属为钴中心上孪生吸附的 CO. 2170 cm^{-1} 峰可以认

表 1 钴基催化剂上 H_2 的吸附量和 CO 的相对吸附量Table 1 The amount of H_2 adsorption and relative amount of CO adsorption on Co-based catalysts^a

Catalysts	Q_{H_2}		Q_{CO}	
	$\mu mol \cdot g^{-1}$	Reversible	Reversible	Irreversible
C/S	81.9	6.9	6.9	1.6
C/Z/S	69.0	11.7	11.7	3.9

a) The amount of CO adsorption represented in arbitrary unit

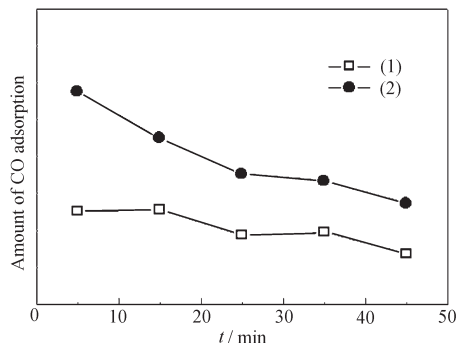


图4 催化剂的CO吸附量随吹扫时间变化规律

Fig. 4 The amount of adsorbed CO as a function of purging time

(1) C/S; (2) C/Z/S

为是钴离子上吸附的 CO^[11]. 对于 C/Z/S 催化剂, 红外吸收峰出现在 2088 和 2064 cm⁻¹. 显然, 钴助剂使 CO 吸附峰向高波数方向偏移, 前文将此现象解释为钴助剂与金属钴之间的电子效应^[8]. 吸附峰频率向高波数偏移说明金属与 CO 之间的反馈键减弱, 也即 CO 的吸附强度降低^[12]. 将可逆、不可逆 CO 吸附峰面积积分得到催化剂的 CO 相对吸附量 (表 1). 由表 1 可知, 钴助剂使可逆吸附、不可逆吸附量均增大, 其中可逆吸附量的增大尤为显著. 图 4 给出 CO 相对吸附量随 Ar 气吹扫时间变化的曲线. C/S 催化剂的 CO 相对吸附量随时间延长略有下降, 而 C/Z/S 催化剂 CO 相对吸附量的下降速率明显高于 C/S, 表明加入钴后催化剂对 CO 的吸附减弱. 总之, 钴助剂使钴对 CO 的吸附强度减弱, 但使吸附量增大. 据报导^[13], 随载体、金属负载量

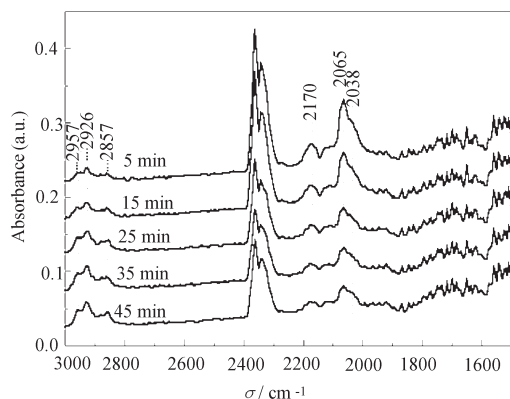


图5 C/S 催化剂的表面物种随氢气吹扫时间变化的红外光谱

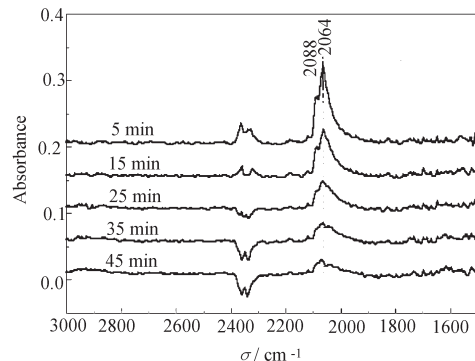
Fig. 5 IR spectra of adsorbed species on C/S catalyst as a function of purging time in H₂

图6 C/Z/S 催化剂的表面物种随氢气吹扫时间变化的红外光谱

Fig. 6 IR spectra of adsorbed species on C/Z/S catalyst as a function of purging time in H₂

及制备方法不同, CO 可以在钴上以桥式、线式及孪生等多种形式吸附. 因此, 本文所观察到的吸附强度、吸附量的变化可能是由表面钴中心 CO 配位数增大引起的.

2.3 氢气存在下吸附态 CO 的红外光谱

为考察吸附态 CO 与 H₂ 的相互作用, 在吸附 CO 后通入 H₂ 吹扫, 同时记录红外谱图. 图 5 给出 C/S 催化剂上吸附态 CO 在 H₂ 气流中的红外光谱. 随吹扫时间延长, 吸附态峰明显降低. 同时, 于 2957、2926 和 2857 cm⁻¹ 出现吸收峰并逐渐增大. 2957 cm⁻¹ 吸收峰认为是表面 CH₃ 基的不对称伸缩振动, 而 2926、2857 cm⁻¹ 吸收峰分别是表面 CH₂ 基的不对称、对称伸缩振动^[14]. 可见, 即使在室温、常压下, 氢气也能与 C/S 催化剂的吸附态 CO 反应生成烃表面物种. 图 6 给出 C/Z/S 催化剂吸附态 CO 随 H₂ 吹扫时间的红外光谱. 随吹扫时间延长, 吸附态 CO 峰也明显降低, 但没有观察到烃的生成, 说明其中的吸附态 CO 主要发生脱附, 而非加氢反应. 由此推测, C/Z/S 催化剂的加氢活性低于 C/S 催化剂.

2.4 费-托合成反应性能

催化剂的费-托合成反应性能见表 2. C/S 催化剂在 463 K 已达到较高活性, CO 转化率高达 97.1%, 合成产物中水、烃约各占一半(质量分数), 另外还有大约 0.3% 的含氧化合物及 2.0% 的 CO₂. 典型的烃产物分布为: 甲烷 12.4%、C₂-C₄ 6.6%、C₅⁺ 81.1%. C₅⁺ 烃收率可达 130 g · m⁻³ (CO + H₂, STP). 加入钴助剂后, 463K 时催化剂反应活性略有

表 2 钴基催化剂的费-托合成反应性能

Table 2 The performance of Co-based catalysts in F-T synthesis^a

Catalysts	T/K	CO conv. (%)	Hydrocarbon distribution (%, mass fraction)				
			C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅ ⁺
C/S	463	97.1	12.4	1.3	2.9	2.4	81.1
	493	99.4	22.1	2.5	4.0	3.4	68.1
C/Z/S	463	96.1	6.8	0.8	2.0	1.6	88.8
	493	99.9	18.9	1.9	3.1	2.5	73.6

a) Reaction condition: 425 h⁻¹, 2MPa, H₂/CO = 2

下降, 但烃分布发生了明显改变. 甲烷含量降至 6.8%, C₅⁺ 增加到 88.8%, C₅⁺ 烃收率也提高到 150 g·m⁻³ (CO + H₂, STP). 当反应温度升至 493 K 后, 两催化剂活性相近, 但 C/Z/S 表现出较高的 C₅⁺ 含量. 添加钴助剂对 H₂O、CO₂ 副产物选择性影响不大.

据报导^[13], 钴基催化剂的重质烃含量随 CO 分压升高而增加, 随氢分压升高而下降, 催化剂的活性则恰好相反. 钴助剂使 C/S 催化剂的 CO 吸附量大幅度增加, 增加了催化剂表面 CO 的浓度, 因而有利于碳链增长及重质烃的生成. 但是, C/Z/S 催化剂表面 H₂/CO 比的明显下降 (CO 吸附量明显增加, 而 H₂ 吸附量下降) 并没有使催化剂的活性大幅度降低. 这一异常现象可由吸附氢性质变化来解释: 一般而言, 较低温度脱附的氢才与催化剂的活性相关^[7], C/Z/S 催化剂含有较多的低温脱附氢, 所以仍能保持较高的活性.

3 结论

钴助剂显著改变了 Co/SiO₂ 费-托合成催化剂与反应物种的吸附行为:

(1) 钴助剂使 CO 吸附强度减弱、使吸附量明显增加, 因而有利于重质烃的生成.

(2) 钴助剂使吸附氢性质改变, 因而使催化剂在表面 H₂/CO 比例较低时仍能维持较高的反应活性.

References

- Senden M M G. *Petrolic Techniques*, **1998**, **94**: 415
- Xiang HW, Zhong B. *Progress in Chemistry*, **1999**, **11**: 385
[相宏伟, 钟炳. 化学进展 (*Huaxue Jinzhan*), **1999**, **11**: 385]
- Puskas I, Fleisch T H, Hall J B, *et al. J. Catal.*, **1992**, **134**: 615
- Ali S, Chen B, Goodwin J G Jr. *J. Catal.*, **1995**, **157**: 35
- Ansorge J, Forster H. *J. Catal.*, **1981**, **68**: 182
- Li GX, Li JL, Larkins F P, *et al. J. Molecular Catal.* **1991**, **5**: 233 [李光兴, 李金林, Larkins F P 等, 分子催化 (*Fenzi Cuihua*), **1991**, **5**: 233]
- Ishihara T, Harada K, Eguchi K, *et al. J. Catal.*, **1992**, **136**: 161
- Chen JG, Ren J, Sun YH. *Chin. J. Catal.*, **2000**, **21**: 359
[陈建刚, 任杰, 孙予罕. 催化学报 (*Cuihua Xuebao*), **2000**, **21**: 359]
- Cortes J, Droguett S. *J. Catal.*, **1975**, **38**: 477
- Cao R, Pan W X, Gredory L G. *Langmuir*, **1988**, **4**: 1108
- Mergler, *et al. J. Catal.*, **1996**, **163**: 313
- Xiang SF. The proceedings of inorganic chemistry, Beijing: Peking University Press, 1988, 188p [项斯芬. 无机化学新兴领域导论, 北京: 北京大学出版社, 1988, 188p]
- Reuel R C, Bartholomew C H. *J. Catal.*, **1984**, **85**: 63
- Zhou X, Erdogan G. *Langmuir*, **1988**, **4**: 1332
- Hans S, Eric S, Michael C. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1994**, **88**: 455

H₂ or CO Chemsorption on Co-based Catalysts for F-T Synthesis

Chen Jian-Gang Xiang Hong-Wei Dong Qing-Nian Wang Xiu-Zhi Sun Yu-Han

(The State Key Laboratory of Coal Conversion, Institute of Coal Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Taiyuan 030001)

Abstract Both Co/SiO₂ and Co/ZrO₂/SiO₂ catalysts for F-T synthesis were characterized by temperature programmed desorption (TPD) and FT-IR spectra. H₂-TPD evidenced that there were two H₂ desorption peaks over Co/SiO₂ catalyst and that the amount of H₂ adsorption decreased upon introduction of ZrO₂. CO-TPD and CO-IR showed that addition of ZrO₂ weakened the intensity of CO adsorption but increased the amount of adsorbed CO. In F-T synthesis, ZrO₂ promoter enhanced the formation of heavy hydrocarbons in addition to keeping high activity. Such a shift of product array to heavier hydrocarbon was related to the increase of surface H₂/CO ratio.

Keywords: F-T synthesis, Co-based catalysts, ZrO₂ promoter, Surface adsorption, FT-IR spectra