

文章编号: 0253-2409(2015)07-0846-06

CoAl₂O₄/Al₂O₃载体对钴基费托催化剂反应性能影响的研究

韩健康^{1,2}, 贾丽涛¹, 侯博¹, 李德宝¹, 刘岩¹, 刘亚纯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. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要: 通过浸渍和高温焙烧, 制得表面附着 CoAl₂O₄ 微晶颗粒的改性 Al₂O₃ 载体, 并采用等体积浸渍法制备负载型 Co 基催化剂。结合 N₂ 物理吸附、XRD、H₂-TPR、XPS 及 H₂ 化学吸附等表征手段, 研究改性载体及其负载钴基催化剂的构物特征; 采用费托合成反应评价其催化性能。结果表明, Al₂O₃ 改性后, 表面 CoAl₂O₄ 的存在有效减少了载体与活性组分 Co 的相互作用, 显著提高了催化剂的还原度和催化活性。载体的改性量在 20% 左右达到最佳值, 继续增加, 催化剂还原度和活性基本不再升高。载体改性促使催化剂 CH₄ 选择性有所降低, C₅₊ 选择性略有提高。

关键词: 费托合成; 钴基催化剂; 氧化铝改性; 铝酸钴

中图分类号: TQ032.41 文献标识码: A

Catalytic properties of CoAl₂O₄/Al₂O₃ supported cobalt catalysts for Fischer-Tropsch synthesis

HAN Jian-kang^{1,2}, JIA Li-tao¹, HOU Bo¹, LI De-bao¹, LIU Yan¹, LIU Ya-chun¹

(1. State Key Laboratory of Coal Conversion, Institute of Coal Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Taiyuan 030001, China;

2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: The γ -Al₂O₃ modified with CoAl₂O₄ by the impregnation method was used as support to prepare cobalt catalysts. The physicochemical properties of the prepared catalysts were characterized with BET, XRD, H₂-TPR and XPS techniques and H₂-chemisorption experiment. The catalytic properties of the prepared catalysts were investigated for Fischer-Tropsch synthesis. It was shown that CoAl₂O₄ existed on the surface of γ -Al₂O₃, and thus, effectively weakening the interaction of Co and Al₂O₃ and resulting in a great increase in the reduction degree and the catalytic activity. The sample with a CoAl₂O₄ content of 20% shows the highest catalytic activity. It is worth noting that the CoAl₂O₄ modification decreased the CH₄ selectivity but enhanced the C₅₊ selectivity and catalytic stability.

Key words: Fischer-Tropsch synthesis; cobalt-based catalyst; modified Al₂O₃; CoAl₂O₄

费托(F-T)合成是一种将煤、天然气、生物质等含碳资源经合成气转化为清洁液体燃料的有效途径,在能源替代领域具有重要战略意义^[1]。费托合成反应通常采用铁基和钴基催化剂,其中,钴基催化剂,由于具有高活性、高直链饱和重质烃选择性及低水煤气变换反应活性等特点受到广泛关注^[2,3]。Al₂O₃由于具有比表面积大、强度高和传热性能好等优点被广泛用作钴基费托催化剂载体。Al₂O₃负载的Co基催化剂,由于Co与Al₂O₃具有强相互作用,易生成难还原的铝酸钴尖晶石化合物,使催化剂还原度显著降低,从而使催化活性下降^[4]。为了提高Al₂O₃负载的Co基催化剂的还原度和活性,除添加Ru等贵金属助剂的常用方法外^[5,6],还可对Al₂O₃载体进行改性,如Enger等^[7]制备了Mg、Ni

尖晶石表面改性的Al₂O₃用于钴基费托合成,其中,Ni尖晶石的改性使催化剂活性和C₅₊选择性有所提高,Mg尖晶石的改性却使催化剂活性有所下降。但文献中采用铝酸钴对载体改性的研究并不常见。因此,研究采用CoAl₂O₄尖晶石改性Al₂O₃后负载Co催化剂,研究载体改性对费托合成反应性能的影响;并借助氮气物理吸附、程序升温还原、氢气化学吸附、X射线衍射和X射线光电子能谱等技术,对改性载体及其负载催化剂的物相结构、物化性质和催化性能进行了表征。

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

载体 γ -Al₂O₃(比表面积为144 m²/g,孔容为0.31 cm³/g,平均孔径为7.7 nm)为实验室自制。

收稿日期: 2015-03-13; 修回日期: 2015-05-10。

联系作者: 贾丽涛, E-mail: jialitao910@163.com。

本文的英文电子版由Elsevier出版社在ScienceDirect上出版(<http://www.sciencedirect.com/science/journal/18725813>)。

CoAl_2O_4 制备及 Al_2O_3 改性方法如下,分析纯的 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 和柠檬酸(CA)溶于一定量的蒸馏水,其中, $\text{Al}^{3+}/\text{Co}^{2+}$ 物质的量比为 2.1:1, CA/M(金属离子)物质的量比为 1:1,混合溶液在 353 K 的水浴中搅拌蒸发,至一定体积后,等体积浸渍 Al_2O_3 , 在 393 K 干燥 12 h, 马弗炉中 1 073 K 焙烧 10 h 后即得到改性载体。根据不同的浸渍量,得到不同 CoAl_2O_4 含量的改性载体,分别为 9%、20%、30%, 记为 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}9\text{CoAl}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}20\text{CoAl}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}30\text{CoAl}_2\text{O}_4$, 其中,30% 含量为两次浸渍得到。纯 CoAl_2O_4 样品根据相同方法制得,即不用 Al_2O_3 浸渍即可。催化剂用等体积浸渍法制备:一定量 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶于一定体积蒸馏水中,分别浸渍于不同载体 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}9\text{CoAl}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}20\text{CoAl}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}30\text{CoAl}_2\text{O}_4$ 、 CoAl_2O_4 , 在 393 K 干燥 12 h 后,再在 673 K 焙烧 6 h 得到催化剂,记为 $x\text{Co}/\text{载体}$, x 表示 Co 浸渍量。例如 15% 的 Co 浸渍于载体 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}9\text{CoAl}_2\text{O}_4$ 的催化剂表示为 $15\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}9\text{CoAl}_2\text{O}_4$ 。

1.2 催化剂的表征

比表面积及孔结构由 Micromeritics ASAP 2010 物理吸附仪测定。XRD 测定在 DX-2007 型 X 射线衍射仪上进行,管电压 40 kV,管电流 30 mA,扫描速率 $2(^{\circ})/\text{min}$ 。 $\text{H}_2\text{-TPR}$ 采用先权公司的 TP-5080 多功能自动吸附仪测定,采用 5% $\text{H}_2\text{-}95\%$ N_2 混合气还原样品,催化剂装填量 30 mg,还原度以 CuO 为标样,根据钴物种耗氢峰面积计算得到。XPS 表征在 AXIS ULTRA DLD X 射线光电子能谱仪上进行,使用 $\text{Al K}\alpha$ (1 486.7 eV) 靶源,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。氢气化学吸附用麦克公司的 2910 型吸附仪测定,催化剂在 673 K 纯 H_2 气氛下处理 6 h,在 325 K 条件下进行 H_2 吸附,根据吸附结果计算钴物种的分散度和颗粒粒径,其中,假设 H/Co 的计量比为 1。

1.3 催化剂的评价

费托合成反应评价在固定床反应器中进行。催化剂装填量为 2 mL,在 673 K、0.5 MPa 的 H_2 气氛中还原 6 h,冷却至室温后切换为合成气(H_2/CO (mol ratio)为 2)。反应压力 2 MPa,空速 $1\ 000\ \text{h}^{-1}$,缓慢升温至反应温度。系统稳定 24 h 后清空反应器,数据采集从清空后开始,并开始记录时间。液相和固相产物分别采用冷阱和热阱收集,气体 CO 、 CO_2 、 CH_4 、 N_2 和 H_2 用碳分子筛柱和 TCD 检测器;

气态烃用 Porapak-Q 柱和 FID 检测器;油样和蜡样用 OV-101 毛细管柱和 FID 检测。

2 结果与讨论

2.1 载体的结构性质

图 1 为不同载体的 XRD 谱图。由图 1 可知,样品 CoAl_2O_4 仅存在 CoAl_2O_4 的晶相衍射峰^[8,9],且在 49° 的衍射峰明显,其为 CoAl_2O_4 的特征峰,表明所制备样品成分为 CoAl_2O_4 。由图 1 还可知, Al_2O_3 载体为 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 晶型,随着 CoAl_2O_4 改性及改性负载量的增加, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的特征峰仍然存在,表明改性焙烧对 Al_2O_3 的晶型影响不大,但一些衍射峰(37.6° 、 45.8° 、 67°)出现位移,是由于 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 衍射峰与 CoAl_2O_4 衍射峰叠加所致;同时出现一些新峰(31.1° 、 59.4° 、 65.4°)位于 CoAl_2O_4 衍射峰位置,其衍射峰强度随着 CoAl_2O_4 负载量的增加而增强,表明在 Al_2O_3 表面形成了 CoAl_2O_4 微晶颗粒,且晶粒粒径随着 CoAl_2O_4 改性负载量的增加而增大。

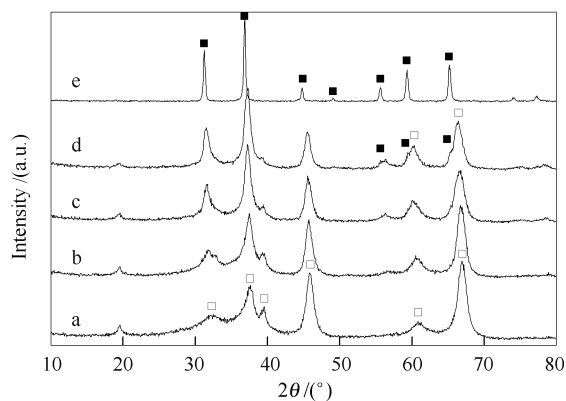


图 1 载体的 XRD 谱图

Figure 1 XRD patterns of supports

a: Al_2O_3 ; b: $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}9\text{CoAl}_2\text{O}_4$; c: $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}20\text{CoAl}_2\text{O}_4$;
d: $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}30\text{CoAl}_2\text{O}_4$; e: CoAl_2O_4
■: CoAl_2O_4 ; □: Al_2O_3

所制备改性 Al_2O_3 载体和 CoAl_2O_4 样品的 $\text{H}_2\text{-TPR}$ 谱图见图 2。由图 2 可知, CoAl_2O_4 样品在 1 000 K 以前没有还原峰,证明所制备的 CoAl_2O_4 比较纯,不含有低温还原的氧化钴物种。由 9%、20%、30% CoAl_2O_4 改性的 Al_2O_3 载体的谱图可知,载体在 1 200 K 以前没有出现还原峰,表明改性载体表面没有低温还原的氧化钴物种,且在费托合成反应中,铝酸钴不会还原为单质钴而参与反应。

图 3 为 CoAl_2O_4 及其改性 Al_2O_3 载体的 Co 2p 和 Al 2p XPS 谱图。在 Co 2p XPS 谱图中,由 781 eV 处的 Co $2p_{3/2}$ 峰和 787 eV 处低强度的振起卫

星峰可知,高自旋的 Co^{2+} 离子为载体中钴物种的主要价态,即 CoAl_2O_4 为主要的钴物种形态。在 780 eV 处没有峰存在,也表明基本不存在 Co_3O_4 和 Co_2O_3 等钴氧化物物种。同时改性载体与纯 CoAl_2O_4 相比,Co 2p 结合能发生偏移,且 CoAl_2O_4 改性量越少偏移量越大,原因可能是低改性量时,铝酸钴为高分散状态, CoAl_2O_4 与 Al_2O_3 的相互作用强,而高改性量时,由于有 CoAl_2O_4 晶粒出现,表面更多呈现出铝酸钴的特征。在 Al 2p XPS 谱图中可以看到,改性量少的载体 Al 2p 结合能与 Al_2O_3 非常接近,随着 CoAl_2O_4 改性量的增加,载体 Al 2p 结合能逐渐向低结合能(靠近 CoAl_2O_4 的 Al 2p)方向偏移,即表明 Al_2O_3 表面的 CoAl_2O_4 覆盖量逐渐增加。

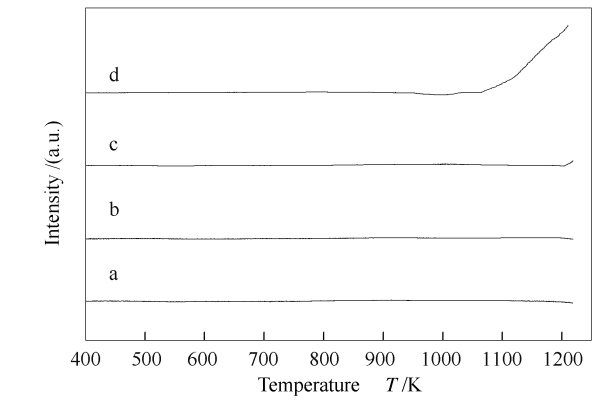
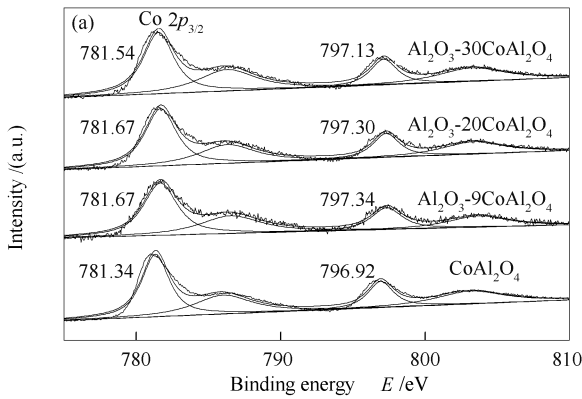


图2 载体的 H_2 -TPR 谱图

Figure 2 H_2 -TPR patterns of supports

a: Al_2O_3 -9 CoAl_2O_4 ; b: Al_2O_3 -20 CoAl_2O_4 ; c: Al_2O_3 -30 CoAl_2O_4 ; d: CoAl_2O_4

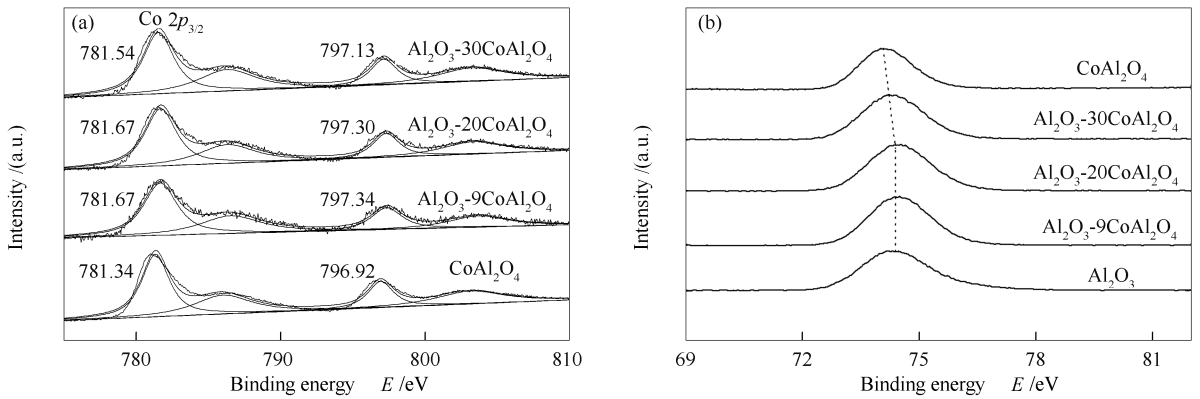


图3 载体的 Co 2p 和 Al 2p XPS 谱图

Figure 3 XPS spectra of the Co 2p and Al 2p levels of the supports

(a): Co 2p; (b): Al 2p

催化剂载体的比表面积、孔体积和平均孔径见表 1。

表 1 载体的比表面积、孔体积和平均孔径

Table 1 Textural properties of all the prepared supports

Sample	Surface area	Pore volume	Pore size
	$A/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$v/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	d/nm
Al_2O_3	144	0.31	7.7
Al_2O_3 -9 CoAl_2O_4	98	0.29	11.8
Al_2O_3 -20 CoAl_2O_4	91	0.28	10.6
Al_2O_3 -30 CoAl_2O_4	87	0.28	12.0
CoAl_2O_4	29	0.10	12.2

由表 1 可知,载体 Al_2O_3 改性后,比表面积减小,孔体积也略有减小,平均孔径增大。这是因为负载 CoAl_2O_4 后,部分 CoAl_2O_4 微晶颗粒在 Al_2O_3 孔的内表面沉积,导致比表面积和孔体积下降;而负载 CoAl_2O_4 后的高温焙烧使 Al_2O_3 部分微孔坍塌,导致载体平均孔径增大。但随着 CoAl_2O_4 改性量的

增大,载体的比表面积、孔体积和孔径变化不大。与其他载体相比,纯 CoAl_2O_4 载体具有相当小的比表面积和孔体积,这意味着其负载活性组分后,分散度比较差。

由以上表征结果可知,载体改性实质是 γ - Al_2O_3 载体表面覆盖了 CoAl_2O_4 微晶颗粒。这种改性 Al_2O_3 载体,仍具有 γ - Al_2O_3 的优点,同时表面 CoAl_2O_4 颗粒的存在,可降低钴物种与 Al_2O_3 的相互作用,抑制难还原化合物的生成。

2.2 催化剂的结构及物化性质

载体负载 15% Co 后得到相应催化剂,其比表面积、孔体积、平均孔径等见表 2。由表 2 可知,与载体相比负载 Co 后催化剂的比表面积减小、孔体积和平均孔径均降低,表明钴活性组分在载体内表面沉积或阻塞部分孔道。不同改性量载体所制备的催化剂,其比表面积、平均孔径和孔体积差别较小,这与载体性质相符。

催化剂焙烧后, Co_3O_4 是钴的主要存在形态, 催化剂的 XRD 谱图见图 4。由图 4 可知, Al_2O_3 负载的钴基催化剂 XRD 谱图具有良好的 Co_3O_4 衍射峰, 与 CoAl_2O_4 样品相对比, Co_3O_4 的衍射峰位置与 CoAl_2O_4 相近, 因此, 改性载体负载催化剂的衍射峰应为 Co_3O_4 和 CoAl_2O_4 叠加而成。采用 H_2 -化学吸附测定催化剂表面活性组分分散度及 Co 颗粒粒

径^[10], 测定时均以浸渍的 15% 活性钴为基准, 数据见表 2。催化剂分散度随载体比表面积下降而逐渐减小, 相应颗粒粒径逐渐增大; $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 由于大比表面积分散度最好, 颗粒粒径最小; 纯 CoAl_2O_4 分散度最差; 改性载体与纯 Al_2O_3 相比, 分散度略有下降, 颗粒粒径有所增大。

表 2 催化剂的织构及物理化学性质

Table 2 Textural and physicochemical properties of all the catalysts

Sample	Surface area $A/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	Pore volume $v/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	Pore size d/nm	$d(\text{Co})/\text{nm}$	Dispersion/%	Reducibility / %
15Co/ Al_2O_3	110	0.22	8.0	9.8	10.1	25.5
15Co/ Al_2O_3 -9Co Al_2O_4	79	0.22	10.2	10.2	9.7	44.8
15Co/ Al_2O_3 -20Co Al_2O_4	78	0.20	9.6	10.8	9.2	50.1
15Co/ Al_2O_3 -30Co Al_2O_4	73	0.20	10.8	11.2	8.9	51.7
15Co/ CoAl_2O_4	24	0.05	8.0	13.1	7.6	63.0

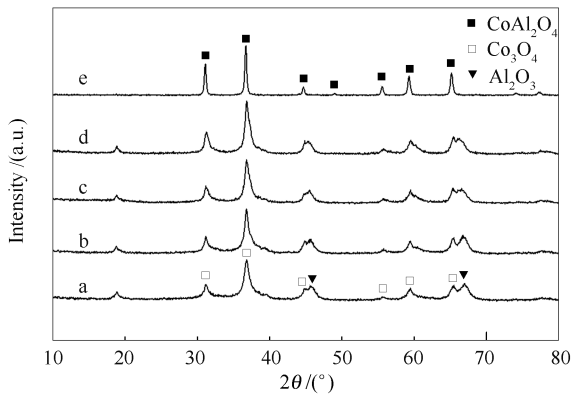


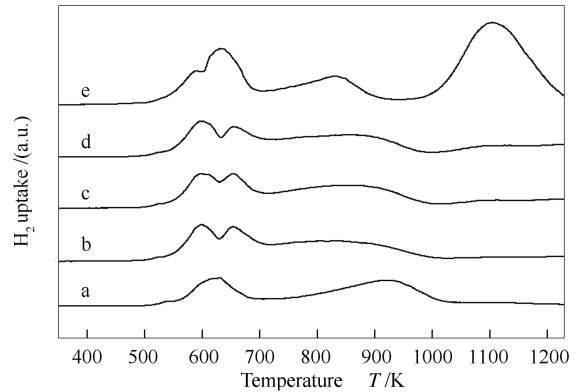
图 4 催化剂的 XRD 谱图

Figure 4 XRD patterns of different catalysts

- a: 15Co/ Al_2O_3 ;
 b: 15Co/ Al_2O_3 -9Co Al_2O_4 ;
 c: 15Co/ Al_2O_3 -20Co Al_2O_4 ;
 d: 15Co/ Al_2O_3 -30Co Al_2O_4 ; e: CoAl_2O_4

2.3 催化剂的还原性能

催化剂的 H_2 -TPR 谱图见图 5, 还原度从 350 K 到 673 K 计算得到^[11], 还原度计算时以浸渍的活性钴为基准。文献认为^[12], Co_3O_4 在 H_2 气氛中还原为金属态 Co 通常分两步进行, 第一步为 Co_3O_4 还原为 CoO (温度 473 ~ 573 K); 第二步为 CoO 物种进一步还原为金属 Co (温度 523 ~ 773 K); 催化剂在 700 ~ 950 K 出现的宽还原峰对应与载体不同相互作用程度的表面钴物种的还原, 而在 1 000 K 之后出现的还原峰为极难还原的铝酸钴尖晶石化合物的还原。

图 5 催化剂的 H_2 -TPR 谱图Figure 5 H_2 -TPR profiles of different catalysts

- a: 15Co/ Al_2O_3 ; b: 15Co/ Al_2O_3 -9Co Al_2O_4 ;
 c: 15Co/ Al_2O_3 -20Co Al_2O_4 ;
 d: 15Co/ Al_2O_3 -30Co Al_2O_4 ; e: 15Co/ CoAl_2O_4

对比图 5 中纯 Al_2O_3 与纯 CoAl_2O_4 负载催化剂的还原谱图可以看出, 纯 CoAl_2O_4 负载催化剂的低温还原峰明显比 Al_2O_3 负载催化剂向低温方向偏移, 且峰强度明显增强, 高温还原峰也明显向低温偏移, 表明 CoAl_2O_4 与 Co 物种的相互作用明显弱于 Al_2O_3 。纯 Al_2O_3 负载催化剂在 673 K 之前的低温区域只有一个还原峰, 应该是两步还原发生重叠导致; 而改性载体在低温区域呈现两个还原峰, 对应 Co_3O_4 的两步还原^[12]。这是由于 Al_2O_3 与 Co_3O_4 的作用力较强, 致使 Co_3O_4 第一步还原较难发生而向高温方向偏移, 与 CoO 的第二步还原发生重叠; 而改性载体由于表面 CoAl_2O_4 的存在, 减弱了 Co_3O_4 与载体的相互作用, 促进 Co_3O_4 第一步还原

向低温偏移,因而能呈现两个还原峰。在高温区域,改性载体负载催化剂的高温还原峰(800 K)相比于 Al_2O_3 (870 K)明显向低温偏移,但仍比纯 CoAl_2O_4 负载催化剂(770 K)偏高,表明载体 CoAl_2O_4 改性有利于 Co_3O_4 的还原,但仍有部分 Co_3O_4 与 Al_2O_3 直接接触而有较强相互作用。

催化剂的还原度见表2。由表2可知,改性载体催化剂还原度显著升高,且还原度随改性 CoAl_2O_4 量的增加而有所增加,但当 CoAl_2O_4 量增至一定程度后(即20%左右),还原度基本不再增加,可以推测载体表面已被 CoAl_2O_4 基本覆盖。

2.4 催化剂的F-T反应性能

表3为不同催化剂的F-T反应性能。催化剂活性用CO的百分转化率(x_{CO})和钴的时空产率(CTY)表示。由表3可知,所有催化剂的活性随反应温度升高而增加。 Al_2O_3 负载的催化剂,虽然分散度最高,颗粒粒径最小,但由于载体与活性组分间的强相互作用使催化剂还原度较低,导致CO转化率即活性最差。 CoAl_2O_4 改性 Al_2O_3 载体负载Co的催化剂,虽然分散度略有降低,颗粒粒径略有增大,但由于还原度的显著提升,催化剂活性得到显著

提高。改性载体负载催化剂随着改性 CoAl_2O_4 量的增加,催化活性逐渐提高,这与催化剂还原度的提升相一致;当改性 CoAl_2O_4 量增加到一定程度,催化剂还原度基本不再增加,催化活性也基本不再变化,即20%与30% CoAl_2O_4 改性载体负载催化剂活性非常接近,表明20%左右的改性量为最佳值。纯 CoAl_2O_4 作载体负载的催化剂,其CO转化率虽然高于 Al_2O_3 ,但由于其单位体积催化剂质量骤增,因此,CTY很小。此外,为了对比,作者用所制备的 CoAl_2O_4 样品和改性载体直接作为催化剂反应,在反应温度未检测到产物生成。

载体改性对催化剂费托反应产物选择性的影响并不显著。改性载体负载催化剂的 CH_4 选择性比 Al_2O_3 略有降低,一方面,可能与 Al_2O_3 负载催化剂的Co还原度较小有关,未还原的钴会催化一些副反应或者二次反应^[13],导致较高 CH_4 选择性;另一方面,相比 Al_2O_3 ,改性载体催化剂的颗粒粒径增大有可能促使 CH_4 选择性降低^[14,15]。对于 C_{5+} 选择性,载体改性后略有增高,且随改性量的增加略微增加,应主要是由于颗粒粒径增大所致^[15]。

表3 催化剂的F-T反应性能

Table 3 Catalytic results obtained over different catalysts in FTS

Catalyst	Temperature T/K	$x_{\text{CO}}/\%$	CTY ^a	Production distribution w/%		
				CH_4	C_{2-4}	C_{5+}
15Co/ Al_2O_3	493	23.7	0.77	12.1	10.7	77.2
	503	49.1	1.45	13.3	11.2	75.5
15Co/ Al_2O_3 -9Co Al_2O_4	493	32.3	1.03	11.4	10.2	78.4
	503	60.8	1.80	12.6	10.6	76.8
15Co/ Al_2O_3 -20Co Al_2O_4	493	49.0	1.46	10.1	8.9	81.0
	503	73.7	2.08	11.0	10.8	78.2
15Co/ Al_2O_3 -30Co Al_2O_4	493	50.1	1.46	9.8	9.1	81.1
	503	75.1	2.09	10.9	10.6	78.5
15Co/ CoAl_2O_4	493	43.5	0.68	12.7	8.5	78.8
	503	63.8	0.99	13.9	11.8	74.3

reduction temperature: 673 K; reaction condition: $n(\text{H}_2)/n(\text{CO}) = 2.0$, $p = 2.0$ MPa, $\text{CHSV} = 1\ 000\ \text{h}^{-1}$;

^a: CTY means a cobalt-specific activity based on the usage amount of cobalt by weight: $\text{CTY}(10^{-5}\ \text{mol}_{\text{CO}} \cdot \text{S}^{-1} \cdot \text{g}_{\text{Co}}^{-1}) = (\varphi_{\text{CO},\text{in}} - \varphi_{\text{CO},\text{out}})/\text{time on stream}/\text{catalysts weight}/\text{cobalt loading}$

3 结论

用 Al_2O_3 等体积浸渍硝酸钴-硝酸铝-柠檬酸的混合溶液,然后经干燥、焙烧,在其表面形成附着的 CoAl_2O_4 微晶颗粒,从而得到 CoAl_2O_4 改性的 Al_2O_3 载体。改性载体表面上的 CoAl_2O_4 有效减少了金属Co与 Al_2O_3 的接触,减弱了活性组分与载体间相互作用力,从而显著提高了催化剂的还原度

及催化活性。催化剂的还原度及催化活性先随改性 CoAl_2O_4 量的增加而提高,当改性量达到20%左右以后,还原度和活性基本不再变化,即20%左右的改性量基本饱和,为最佳值。载体改性后,催化剂钴颗粒粒径有所增大,导致催化剂产物的 CH_4 选择性略有降低,而 C_{5+} 选择性有所提高。

参考文献

- [1] 孙予罕, 陈建刚, 王俊刚, 贾丽涛, 侯博, 李德宝, 张娟. 费托合成钴基催化剂的研究进展[J]. 催化学报, 2010, **31**(6): 919-927. (SUN Yu-han, CHEN Jian-gang, WANG Jun-gang, JIA Li-tao, HOU Bo, LI De-bao, ZHANG Juan. The development of cobalt-based catalysts for fischer-tropsch synthesis[J]. Chin J Catal, 2010, **31**(8): 919-927.)
- [2] KHODAKOV A Y, CHU W, FONGARLAND P. Advances in the development of novel cobalt Fischer-Tropsch catalysts for synthesis of long-chain hydrocarbons and clean fuels[J]. Chem Rev, 2007, **107**(5): 1692-1744.
- [3] ZHANG Q H, KANG J C, WANG Y. Development of novel catalysts for Fischer-Tropsch synthesis: Tuning the product selectivity[J]. ChemCatChem, 2010, **2**(9): 1030-1058.
- [4] STORSATER S, TOTDAL B, WALMSLEY J, TANEM B, HOLMEN A. Characterization of alumina-, silica-, and titania-supported cobalt Fischer-Tropsch catalysts[J]. J Catal, 2005, **236**(1): 139-152.
- [5] MA W P, JACOBS G, KEOGH R A, BUKUR D B, DAVIS B H. Fischer-Tropsch synthesis: Effect of Pd, Pt, Re, and Ru noble metal promoters on the activity and selectivity of a 25% Co/ Al_2O_3 catalyst[J]. Appl Catal A: Gen, 2012, **437-438**: 1-9.
- [6] 孙燕, 孙启文, 蒋凡凯, 张宗森, 刘继森. 助剂对 $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂浆态床费托合成反应性能影响[J]. 燃料化学学报, 2012, **40**(11): 1336-1340.
- [7] ENGER B C, FOSSAN Å L, BORG Ø, RYTTER E, HOLMEN A. Modified alumina as catalyst support for cobalt in the Fischer-Tropsch synthesis[J]. J Catal, 2011, **284**(1): 9-22.
- [8] DUAN X L, PAN M, YU F P, YUAN D R. Synthesis, structure and optical properties of CoAl_2O_4 spinel nanocrystals[J]. J Alloys Compd, 2011, **509**(3): 1079-1083.
- [9] LI W D, LI J Z, GUO J K. Synthesis and characterization of nanocrystalline CoAl_2O_4 spinel powder by low temperature combustion[J]. J Eur Ceram Soc, 2003, **23**(13): 2289-2295.
- [10] REUEL R C, BARTHOLOMEW C H. The stoichiometries of H_2 and CO adsorptions on cobalt; Effects of support and preparation[J]. J Catal, 1984, **85**(1): 63-77.
- [11] MARTÍNEZ A N, LÓPEZ C, MÁRQUEZ F, DÍAZ I. Fischer-Tropsch synthesis of hydrocarbons over mesoporous Co/SBA-15 catalysts: The influence of metal loading, cobalt precursor, and promoters[J]. J Catal, 2003, **220**(2): 486-499.
- [12] ARNOLDY P, MOULIJN J A. Temperature-programmed reduction of Co/ Al_2O_3 catalysts[J]. J Catal, 1985, **93**(1): 38-54.
- [13] ZHANG Y, KOIKE M, TSUBAKI N. Preparation of alumina-silica bimodal pore catalysts for Fischer-Tropsch synthesis[J]. Catal Lett, 2005, **99**(3/4): 193-198.
- [14] ZENG B, HOU B, JIA L T, WANG J G, CHEN C B, SUN Y H, LI D B. Studies of cobalt particle size effects on Fischer-Tropsch synthesis over core-shell-structured catalysts[J]. Chemcatchem, 2013, **5**(12): 3794-3801.
- [15] BEZEMER G L, BITTER J H, KUIPERS H, OOSTERBEEK H, HOLEWIJN J E, XU X D, KAPTEIJN F, VAN DILLEN A J, DE JONG K P. Cobalt particle size effects in the Fischer-Tropsch reaction studied with carbon nanofiber supported catalysts[J]. J Am Chem Soc, 2006, **128**(12): 3956-3964.