催化学报 » 2011, Vol. 32 » Issue (7) :1156-1165 DOI: 10.1016/S1872-2067(10)60234-3

研究论文

超声浸渍对费托合成 $Co/Zr/SiO_2$ 催化剂性能的影响

周晓峰 1,*, 陈庆龄 2, 陶跃武 2, 翁惠新 1

1 华东理工大学化工学院石油加工所, 上海 200237; 2 中国石化上海石油化工研究院, 上海 201208

ZHOU Xiaofeng1,*, CHEN Qingling2, TAO Yuewu2, WENG Huixin1

1Research Center of Petroleum Processing, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China; 2Shanghai Research Institute of Petrochemical Technology, SINOPEC, Shanghai 201208, China

摘要 采用超声浸渍法制备了费托合成 Co/Zr/SiO2 催化剂, 考察了超声波功率对催化剂费托反应性能的影响, 并运用 N2 物理吸附、X 射线衍射、H2 程序升温脱附、H2 程序升温还原和透射电子显微镜对催化剂进行了表征. 结果表明, 超声波处理可以增大催化剂的比表面积, 减小金属 Co 的粒径, 并使其较为均匀地分散于载体表面, 其中以高功率超声波作用最为显著; Co(NO3)2 水溶液在高功率超声波场中, 随着超声时间的延长, 溶液 pH 值降低, 使得 Co–SiO2 相互作用减弱, 抑制了硅酸钴的生成. 经高功率超声波处理的催化剂, 活性金属 Co 在载体上分散度和还原度较高, 因而催化剂的活性和稳定性较高. 在 493 K, 2 MPa, H2/CO = 2.0 和 GHSV = 1000 h?1 反应条件下, CO 初始转化率可达 95.5%, 反应 48 h 时, CO 转化率为 90.9%.

关键词: 费托合成 超声浸渍 真空 钴 锆 氧化硅

Abstract: A $Co/Zr/SiO_2$ catalyst for Fischer-Tropsch synthesis was prepared under an ultrasound environment. The influence of different ultrasonic powers on catalyst performance was studied. The catalysts were characterized by N_2 physisorption, X-ray diffraction, H_2 temperature-programmed desorption, H_2 temperature-programmed reduction, and transmission electron microscopy. The results show that ultrasound assisted in increasing the BET surface area of the catalysts and the even the dispersion of small cobalt crystallites on the support. When higher power ultrasound was used these characteristics of the catalyst changed remarkably. The pH of the $Co(NO_3)_2$ aqueous solution decreased with an increase in high power ultrasound treatment time, which led to a weak interaction between the smaller cobalt particles and the silica support. In addition, less cobalt silicate was formed on the catalyst. Under the same reaction conditions, the catalyst activity and stability were superior to that of the other catalysts because of higher dispersion and reduction. For example, the initial conversion of CO was 95.5% at 493 K, 2 MPa, H_2/CO = 2.0, and GHSV = 1000 h^{-1}, and it was 90.9% after 48 h.

Keywords: Fischer-Tropsch synthesis, ultrasound impregnation, vacuum, cobalt, zirconium, silica

收稿日期: 2011-02-16; 出版日期: 2011-05-06

引用本文:

周晓峰, 陈庆龄, 陶跃武等 .超声浸渍对费托合成 $Co/Zr/SiO_2$ 催化剂性能的影响[J] 催化学报, 2011,V32(7): 1156-1165

ZHOU Xiao-Feng, CHEN Qing-Ling, TAO Yue-Wu etc .Influence of Ultrasound Impregnation on the Performance of $Co/Zr/SiO_2$ Catalyst during Fischer-Tropsch Synthesis[J] Chinese Journal of Catalysis, 2011,V32(7): 1156-1165

链接本文:

http://www.chxb.cn/CN/10.1016/S1872-2067(10)60234-3 或 http://www.chxb.cn/CN/Y2011/V32/I7/1156

[1] Iglesia E. Appl Catal A, 1997, 161: 59

[2] Ernst B, Libs S, Chaumette P, Kiennemann A. Appl Catal A, 1999, 186: 145

[3] Khodakov A Y, Chu W, Fongarland P. Chem Rev, 2007, 107: 1692

[4] 孙予罕,?陈建刚,?王俊刚,?贾丽涛,?侯博,?李德宝,?张娟.??催化学报?(Sun Y H, Chen J G, Wang J G, Jia L T, Hou B, Li D B, Zhang J. Chin J Catal), 2010, 31: 919

[5] 周从文, 林泉. 神华科技(Zhou C W, Lin Q. Shen Hua Sci Technol), 2010, 8(4): 93

[6] 吴昊,?胡志海,?聂红,?徐润,?侯朝鹏,?田鹏程,?夏国富(Wu H, Hu Zh H, Nie H, Xu R, Hou Zh P, Tian P Ch, Xia G F). CN 101863728. 2009

[7] Ali S, Chen B, Goodwin J G Jr. J Catal, 1995, 157: 35

[8] Feller A, Claeys M, Van Steen E. J Catal, 1999, 185: 120

[9] den Breejen J P, Sietsma J R A, Friedrich H, Bitter J H, Jong K P. J Catal, 2010, 270: 146

[10] 李廷盛,?尹其光.??超声化学.??北京:??科学出版社?(Li T Sh, Yin Q G. Supersonic Chemistry. Beijing: Sci Press), 1995. 36

[11] 晏刚,?霍超,?刘化章.??工业催化?(Yan G, Huo Ch, Liu H Zh. Ind Catal), 2007, 15(2): 1

[12] 刘亮,?于焕良,?邓宝永. 广州化工?(Liu L, Yu H L, Deng B Y. Guangzhou Chem Ind), 2009, 37(3): 31

[13] 梁新义,?张黎明,?丁宏远,?秦永宁.??物理化学学报?(Liang X Y, Zhang L M, Ding H Y, Qin Y N. Acta Phys-Chim Sin), 2003, 19: 666

[14] 杨永辉,?林彦军,?冯俊婷,?李殿卿.??催化学报?(Yang Y H, Lin Y J, Feng J T, Evans D G, Li D H. Chin J Catal), 2006, 27: 304

[15] 刘越男,?吕效平,?韩萍芳.??化工学报?(Liu Y N, Lü X P, Han P F. J Chem Ind Eng(China)), 2007, 58: 2805

[16] Pirola C, Bianchi C L, Di Michele A, Diodati P, Boffito D, Ragaini V. Ultrason Sonochem, 2010, 17: 610

[17] Bianchi C L, Martini F, Ragaini V. Ultrason Sonochem, 2001, 8: 131

[18] Mason T J, Lorimer J P. Applied Sonochemistry: Uses of Power Ultrasound in Chemistry and Processing. Weinheim: Wiley-VCH, 2002. 58

[19] 林仲茂. 清洗世界(Lin Zh M. Clean World), 2004, 20(10): 24

[20] Song D Ch, Li J L. J Mol Catal A, 2006, 247: 206

[21] Saib A M, Claeys M, Van Steen E. Catal Today, 2002, 71: 395

[22] Liu Y Y, Hanaoka T, Miyazawa T, Murata K, Okabe K, Sakanishi K. Fuel Process Technol, 2009, 90: 901

[23] 张畹徽,?杜尧国,?曹锡章.??无机化学,?下册?(第二版).??北京:??高等教育出版社?(Zhang W H, Du Y G, Cao X Zh. Inorganic Chemistry, Part B. 2nd Ed. Beijing: Higher Educ Press), 1984. 469

[24] 陈建刚,?相宏伟,?孙予罕.??催化学报?(Chen J G, Xiang H W, Sun Y H. Chin J Catal), 2000, 21: 169

[25] Van Steen E, Sewell G S, Makhothe R A, Micklethwaite C, Manstein H, de Lange M, O' Connor C T. J Catal, 1996, 162: 220

[26] 赵红霞,?朱柘权,?陈建刚,?孙予罕.??催化学报?(Zhao H X, Zhu Zh Q, Chen J G, Sun Y H. Chin J Catal), 2004, 25: 289

[27] 穆仕芳,?李德宝,?侯博,?陈建刚,?孙予罕.??石油学报?(石油加工)(Mu Sh F, Li D B, Hou B, Chen J G, Sun Y H. Acta Petrol Sin(Petrol Process Sect)), 2009, (suppl): 5

[28] 朱柘权,?房克功,?陈建刚,?孙予罕.??燃料化学学报?(Zhu Zh Q, Fang K G, Chen J G, Sun Y H. J Fuel Chem Technol), 2005, 33: 506

[29] Kosmulski M. Chemical Properties of Material Surfaces. New York: Marcel Dekker Inc, 2001. 734

[30] 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

[31] Tauster S J, Fung S C, Baker R T K, Horsley J A. Science, 1981, 211: 1121

[32] Ishihara T, Harada K, Eguchi K, Arai H. J Catal, 1992, 136: 161

[33] Dalai A K, Davis B H. Appl Catal A, 2008, 348: 1

[1] 陈亮, 沈俭一.间苯二酚-甲醛树脂凝胶对Co/SiO_2催化剂费-托性能的影响[J]. 催化学报, 2012,33(4): 621-628

[2] 郭小惠, 李勇, 刘琪英, 申文杰.微波辅助的多元醇法合成 CoNi 纳米材料[J]. 催化学报, 2012,33(4): 645-650

[3] 曹婷, 孙立婷, 石玉, 华丽, 张然, 郭立, 朱闻闻, 侯震山.无机氧化物载体对催化 CO_2 与环氧化合物合成环状碳酸酯的促进作用[J]. 催化学报, 2012,33(3): 416-424

[4] 张岩, 黄翠英, 王俊芳, 孙琪, 王长生.Ti/SiO_2 催化 H_2O_2 氧化苯甲醇制苯甲醛反应机理的理论研究[J]. 催化学报, 2012,33(2): 360-366

[5] 闫朝阳, 兰丽, 陈山虎, 赵明, 龚茂初, 陈耀强*.高性能 $Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$ 稀土储氧材料的制备及其负载的单 Pd 三效催化剂[J]. 催化学报, 2012,33(2): 336-341

[6] 朱琳, 鲁继青, 谢冠群, 陈萍, 罗孟飞.还原温度对 Ir/ZrO_2 催化剂上巴豆醛选择性加氢的影响[J]. 催化学报, 2012,33(2): 348-353

[7] 庞潇健, 陈亚中, 代瑞旗, 崔鹏.柠檬酸络合法制备的 Co/CeO_2 催化剂上中温乙醇水蒸气重整性能[J]. 催化学报, 2012,33(2): 281-289

[8] 张燕杰, 詹瑛瑛, 曹彦宁, 陈崇启, 林性贻, 郑起.以水热法合成的 ZrO_2 负载 Au 催化剂的低温水煤气变换反应[J]. 催化学报, 2012,33(2): 230-236

[9] 王晟, 高艳龙, 王骋, 王栋良, 丁源维, 许学飞, 张晓龙, 江国华.紫外光还原法制备铂填充硅钛复合纳米管及其光催化性能[J]. 催化学报, 2011,32(9): 1513-1518

[10] 钟富兰, 钟喻娇, 肖益鸿, 蔡国辉, 郑勇, 魏可镁.Pt/CeO_2-ZrO_2-La_2O_3 柴油车尾气氧化催化剂活性及抗硫性能[J]. 催化学报, 2011,32(9): 1469-1476

[11] 李霞, 杨霞珍, 唐浩东, 刘化章.载体对合成气制甲烷镍基催化剂性能的影响[J]. 催化学报, 2011,32(8): 1400-1404

[12] 朱海燕, 周朝华, 马兰, 程振兴, 沈俭一.SBA-15 的孔壁碳膜修饰对钴基催化剂结构与催化性能的影响[J]. 催化学报, 2011,32(8): 1370-1375

[13] 刘洪磊, 袁茂林, 郭彩红, 李瑞祥, 付海燕, 陈华, 李贤均.$Ru/ZrO_2 \cdot xH_2O$ 催化剂催化肉桂醛选择性加氢制肉桂醇[J]. 催化学报, 2011,32(7): 1256-1261

[14] 吕兆坡, 唐浩东, 刘采来, 刘化章.酸处理活性炭对其负载的 Co-Zr-La 催化剂上 CO 加氢制高碳醇反应性能的影响[J]. 催化学报, 2011,32(7): 1250-1255

[15] 邱春天, 林涛, 张秋林, 徐海迪, 陈耀强, 龚茂初.改性 ZrO_2-MnO_2 基整体式催化剂上 NH_3 选择性催化还原 NO[J]. 催化学报, 2011,32(7): 1227-1233