Vol. 27 高等学校化学学报 No. 6
2006 年6月 CHEMICAL JOURNAL OF CHINESE UNIVERSITIES 1080 ~ 1085

在 Co/SiO_2 作催化剂的 Fischer-Tropsch 反应中温度对合成气吸附行为及稳定性的影响

周 玮[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, 太原 030001;
2. 中国科学院研究生院, 北京 100039)

摘要 考察了反应温度对 Co/SiO_2 催化剂在 Fischer-Tropsch(F-T)合成中合成气吸附行为及稳定性的影响. 采用 FTIR, TPSR, XRD, BET, HTPD 和 TPR 等手段对催化剂进行了表征. 结果表明, CO 在催化剂表面的吸附为活化吸附, 在 270 ℃仍稳定存在, 随着反应温度的升高, 催化剂上发生的主反应由 CO 加氢链增长反应向 Boudouard 反应转化, 当反应温度≥350 ℃时, 以 Boudouard 反应为主. 另外, 随反应温度升高, 金属钴的烧结现象变得明显, 并伴随着硅酸钴或水合硅酸钴物种的生成. 在催化剂的失活因素中, 烧结为主要原因.

关键词 Fischer-Tropsch 合成; Co/SiO_2; CO 吸附; Boudouard 反应; 烧结
中图分类号 O643 **文献标识码** A **文章编号** 0251-0790(2006)06-1080-06

Fischer-Tropsch(F-T)合成是将煤层气和天然气间接转化为液体燃料的重要途径. 钴基催化剂以其活性高、重质直链饱和烃选择性高和水煤气变换效率低等特点而成为 F-T 合成的重要催化剂体系之一[1,2]. 但钴的价格相对较高, 因此在钴基催化剂的制备中, 一般将钴浸渍在比表面积高的载体(如 SiO_2, Al_2O_3 及 TiO_2 等)上. 其中, Co/SiO_2 以其较高的分散度和较弱的金属-载体间相互作用而被广泛应用[3]. 在多相催化反应中, 催化剂的反应性能与催化剂的结构和反应条件有着重要的关系. 据文献报道, 在钴基 F-T 合成中, 增加反应压力会导致催化剂上转化率和产物重质烃选择性的增加[4,5]; 增加反应物氢碳比可使催化剂上 CO 加氢能力增加和链增长能力下降[4~6], Dry[7] 认为, 降低 CO 分压可造成催化剂表面 CH_2 物种的减少, 从而降低链增长能力并增加产物烃的脱附速率; 而增加氢分压则会导致催化剂表面链增长反应以更多的烷烃物种的生成而终止. 而反应温度的提高可促进催化剂的加氢反应和水煤气变换的进行, 导致催化剂链增长能力下降, 产物烯烷比减少, CO_2 选择性增加[4,5,8], 以及产物中支链烃和含氧化合物的产量增加[7]. 可见, 反应条件的控制对提高催化剂活性相当重要, 其中, 反应温度和反应物原料对催化剂性能的影响更大[7]. 因此本文以 Co/SiO_2 为模型催化剂, 用原位 FTIR, TPSR, XRD, BET 及 TPR 等表征手段考察了反应温度对其合成气吸附行为及稳定性的影响.

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

采用溶胶-凝胶(Sol-gel)法制备 SiO_2 载体, 比表面积为 278 m^2/g. 将一定浓度的硝酸钴水溶液等体积浸渍于载体表面上, 经烘干, 于 400 ℃焙烧 5 h, 得到质量分数为 15% 的 Co/SiO_2 催化剂(比表面积为 215 m^2/g). 钴含量由 Atom Scan 16 型电感耦合等离子发射光谱仪(ICP-AES)测定.

1.2 催化剂的表征

原位漫反射红外光谱测试在 Nicolet Magna 550 光谱仪上进行(分辨率 8 cm^{-1}, 扫描次数 400 次). 将粉末状样品装在有 ZnSe 窗片的漫反射池中, 于 400 ℃和氢气气氛下还原 6 h, 冷却至室温后测背景

收稿日期: 2005-08-01.
基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 20303026, 20590361)和国家重点基础研究发展规划项目(批准号: 2005cb221402)资助.
联系人简介: 孙予罕(1962 年出生), 男, 博士, 研究员, 博士生导师, 主要从事 C_1 化学和催化新材料研究.
E-mail: yhsun@sxicc.ac.cn

光谱. 在不同温度下吸附 CO 或 CO/H_2，所得谱图扣除背景光谱即得样品的漫反射红外光谱图. TPSR 在自制装置上进行，将样品在 400 ℃氢气中还原后，于室温用氩气吹扫至无气相氢，在合成气[$V(H_2)/V(CO)=2$]中程序升温，用 HPR-20 质谱仪检测. 催化剂的 XRD 谱在日立 D/max-γA 型 X 射线衍射仪(铜靶、镍过滤)上测定，操作电压 40 kV. 粉末状样品先进行宽范围(20°～75°)扫描(0.5°/min)以检测催化剂晶相，然后对反应后的催化剂进行小范围(42°～47°)扫描(0.2°/min)，得到金属钴($2\theta=44.5°$)的精确半峰宽，按 Scherrer 公式计算钴晶粒的大小. TPR 测试在自制装置上进行，装样量为 25 mg，以体积分数为 5% 的 H_2-Ar 混合气作还原气. 气体流速为 40 mL/min，以 10 ℃/min 的升温速率，从 60 ℃升至 960 ℃，用 TCD 检测耗氢量. 催化剂的比表面积、孔径与孔分布用 ASAP2000 型自动物理吸附仪测定. 催化剂的分散度用自制的氢脱附装置测定，将样品(100 mg)于 400 ℃氢气流中还原 6 h，冷却至 80 ℃，切换成氩气，待基线平直后，程序升温至 400 ℃，样品表面脱附的氢由 TCD 检测. 基线平直后，在该催化剂上进行氧脉冲吸附至饱和，根据得到的氢脱附峰面积计算金属钴的化学氢吸附量，根据氧脉冲吸附量计算催化剂的还原度并进一步得到还原度校正后的金属分散度[9].

1.3　催化剂的性能测试

F-T 合成反应在连续流动加压固定床反应器内进行. 采用石英砂作为催化剂稀释剂. 取 4 mL Co/SiO_2 催化剂(60～80 目)及 8 mL 石英砂，装入反应器中，通入氢气，在空速 1 000 h^{-1} 下缓慢升温至 400 ℃，还原 6 h，然后降至 160 ℃，切换成体积比为 2 的 H_2/CO 合成气(经脱硫)，在 2 MPa，1 000 h^{-1} 的条件下，缓慢升温至 220，240 及 270 ℃，分别反应 400 h. 在 140 ℃和 0 ℃的热阱和冷阱内收集产物. 反应产物分析采用文献[10]方法. 质量平衡与碳平衡分别在 95%～105% 之间. 反应结束后，将体系在合成气气氛下降温并取出反应后的催化剂. 为除去催化剂表面覆盖的反应产物蜡，将催化剂在 400 ℃下于空气中焙烧或用二甲苯进行抽提回流处理.

2　结果与讨论

2.1　反应温度对 $CO/CO+H_2$ 吸附行为的影响

2.1.1　催化剂的 F-T 合成反应性能　表 1 给出了 F-T 合成反应初期(72 h)催化剂的反应性能. 可见，随着反应温度的升高，催化剂活性(用 CO 转化率表示)显著升高，甲烷选择性升高，而 C_{5+} 选择性明显下降. 同时，链增长因子 α 及产物烯烷比皆随反应温度的升高而降低. Schulz 等[11]发现，随着反应温度的升高，烯烃的插入反应减弱，而二次加氢反应和中间产物脱附加快[5]，最终导致高温反应条件下 C_{5+} 的选择性降低，这与本文结果相一致. 另外还可看出，CO_2 的选择性随反应温度的升高而升高.

Table 1　The performance of the Co/SiO_2 catalyst for FT synthesis reaction at initial reaction stage(72 h) and the deactivation rate

Temperature/℃	Conversion of CO(%)	Selectivity of CO_2(%)	α	n(Olefin)/n(Paraffin) (C_2—C_{40})	Hydrocarbon distribution(%) CH_4	C_{5+}	Deactivation rate* $100/h^{-1}$
220	70.5	3.6	0.86	0.50	10.5	78.0	−0.030
240	86.3	5.3	0.83	0.13	11.2	63.6	−0.041
270	98.3	11.6	0.74	0.09	19.3	45.5	−0.067

* Deactivation rate for 400 h reaction. Reaction condition: $p=2.0$ MPa, GHSV = 1 000 h^{-1}.

2.1.2　催化剂吸附态的 IR 光谱　图 1 给出 Co/SiO_2 催化剂上 CO 吸附态的 IR 谱图. 在室温下，2 040 和 1 940 cm^{-1} 处出现的红外谱峰分别对应 CO 在催化剂表面的多重线式吸附和桥式吸附[12,13]. 随着吸附温度的升高，CO 的桥式吸附峰逐渐减弱，吸附温度升高到 220 ℃时，1 940 cm^{-1} 处的桥式吸附峰消失. 与此相反，CO 的多重线式吸收峰强度则随着吸附温度的升高而增加，吸收峰位置明显蓝移，温度进一步升高，吸收峰强度显著增加，位置轻微蓝移. Sun 等[14]认为，钴基 F-T 合成催化剂的 CO 桥式吸附比线式吸附活泼，在较高的温度下可以解离并逐步消失，导致 Co 的电子状态改变，引起线式 CO 吸收峰蓝移[15,16]. 此外，吸收峰的蓝移也可能来自高的 CO 浓度和升高温度造成的催化剂表面重组，从而引起长程偶极-偶极相互作用下降[13,17]. CO 多重线式吸收峰强度随温度升高而增加说明 CO 在 Co/SiO_2 催化剂表面为活化吸附. 在 270 ℃催化剂表面仍然保持高强度的吸收峰，说明 CO 吸附作用较强.

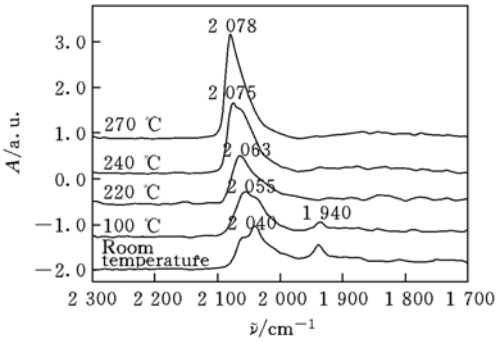

Fig. 1 FTIR spectra of CO adsorbed on Co/SiO_2 catalyst

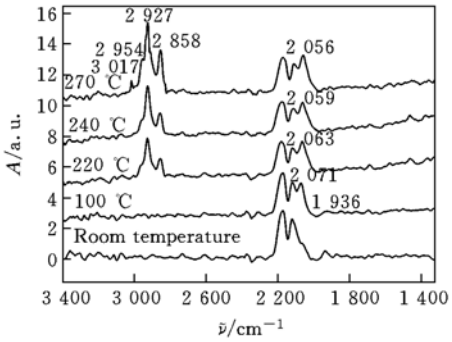

Fig. 2 IR spectra of $CO + H_2$ adsorbed on Co/SiO_2 catalyst

图 2 示出合成气(CO/H_2)在 Co/SiO_2 催化剂上的吸附行为. 在室温下, 催化剂表面出现明显的 CO 桥式吸附、多重线式吸附和气相 CO 振动峰. 随着吸附温度的升高, CO 桥式吸附逐渐减弱以至消失, CO 多重线式吸附则明显增加. 与单纯的 CO 红外吸附不同的是, 在合成气氛下, CO 多重线式吸附随着温度的升高发生红移. 吸附温度升高至 220 ℃时, 出现 2 927 和 2 858 cm^{-1} 吸附峰, 分别对应亚甲基中 C—H 键的对称和不对称振动吸收[18,19]. 随着温度的升高, 对应于端基—CH_3 基团中的 C—H 振动峰(2 954 cm^{-1})的吸附峰逐渐凸显[18]. 当温度进一步升高至 270 ℃时, 开始出现 CH_4 的振动吸收峰(3 017 cm^{-1})[20]. 对于钴的 CO 吸附, 桥式吸附比线式吸附活泼, 更容易解离加氢生成 C—H 物种. 由于氢气的存在, 桥式 CO 吸附更易解离. 解离的 C 和 O 在氢的作用下, 使 Co 表面的电子状态发生改变, 从而发生多重线式吸附的红移[16]. 此外, 在 H_2 气存在下, 长程偶极-偶极相互作用的增加也会导致 CO 多重线式吸附的红移. 总之, 吸附峰随温度的升高发生红移, 说明在合成气中, 反应温度升高更易使 CO 解离. 对于 F-T 反应过程中的加氢反应, CO 首先在催化剂表面进行解离吸附, 形成表面碳物种; 然后, 表面碳物种与解离的氢原子作用生成—CH_x—物种, —CH_x—物种可以进一步发生链增长, 也可以加氢生成甲烷[21,22]. 温度升高到 220 ℃时, 出现亚甲基基团, 说明 F-T 反应已经发生. Schulz 等[22]认为, 在钴基 F-T 合成催化剂上, CO 的消耗主要与亚甲基的形成有关. 随着温度的升高, 产生的亚甲基更多, 说明催化剂表面的 CO 加氢反应活性更高, 这与前面所述的反应结果相一致. 另外, 随着温度的升高, 逐渐出现端甲基, 温度进一步升高至 270 ℃时, 出现甲烷产物, 说明较高的反应温度不利于产物中间体的链增长, 而促进了甲烷化反应, 从而导致 C_{5+} 选择性下降.

2.1.3 *催化剂表面的反应*(TPSR) 图 3 给出了 Co/SiO_2 催化剂在 400 ℃还原后, 从 50 ℃升温至 420 ℃的 TPSR 谱图. 可以看出, H_2 和 CO 在 200 ℃开始消耗, 到 220 ℃消耗量明显增加; 随着反应温度的升高, 消耗持续, 但 CO 的消耗明显比 H_2 的大, 说明链增长进行中, 有 CO 副反应发生, 可能包括 Boudouard 反应和水煤气变换反应; 350 ℃时, CO 的消耗突然增大, 说明反应剧烈, 同时 H_2 反而释出, 应该来源于其它物种氢的释放. 温度超过 350 ℃时, CO 的消耗远比 H_2 的大, 说明此时反应以 CO 的副反应为主. 水的生成随反应温度的升高呈直线上升趋势, 说明反应温度越高, 催化剂转化率越高, 生成

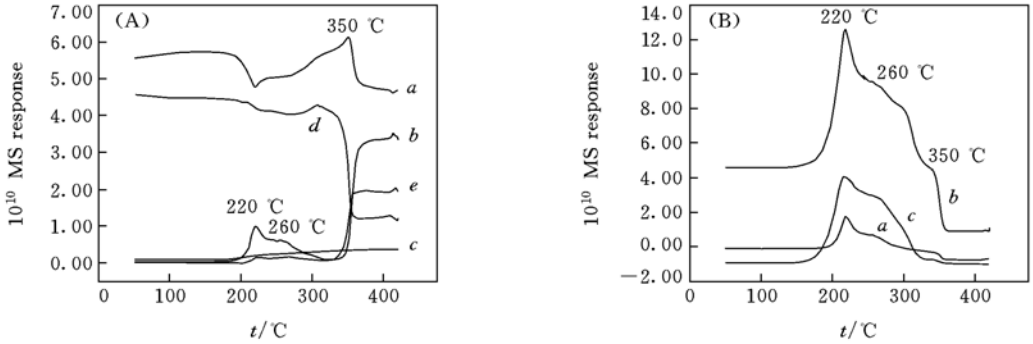

Fig. 3 TPSR profiles of Co/SiO_2 catalyst

(A) *a*. H_2; *b*. CH_4; *c*. H_2O; *d*. CO; *e*. CO_2. (B) *a*. C_2H_6; *b*. C_2H_4; *c*. C_3H_6.

的水越多. 乙烷、乙烯和丙烯在 200 ℃开始同时生成，同 H_2 和 CO 的消耗几乎在同时发生，这些产物烃在 220，260 和 350 ℃都有明显的生成峰，这些峰都对应于反应中间体物种[23]，从不同反应温度下峰的相对强度可看出，220 ℃下—CH_2—物种的生成最多；温度升高到 260 ℃时，该物种的浓度降低，说明反应链增长能力下降；温度升高到 350 ℃时，反应链增长能力最低. 甲烷在 220，260 和 350 ℃也都有生成峰，分别对应反应中间体物种的生成. 然而，350 ℃出现大的甲烷生成峰，意味着在如此高的反应温度下，甲烷化反应非常明显. CO_2 在 200 ℃也开始生成，到 220 ℃有生成峰，随反应温度的升高，CO_2 保持此生成量，高于 350 ℃时，生成的 CO_2 明显增多，CO_2 可能首先来自 Boudouard 反应，其次来自水煤气变换，最后来自甲酸盐分解[24]. 但红外吸附证明，在 Co/SiO_2 催化剂表面没有甲酸盐生成(图 2)，可排除 CO_2 来自甲酸盐的分解. 通过 TPSR 反应，未发现水的消耗，也可排除 CO_2 来自水煤气变换[25]. 因此 CO_2 应该来自 Boudouard 反应，即 $2CO \rightarrow C + CO_2$，说明温度高于 350 ℃后，催化剂表面有明显的积炭. 综上所述，不同的反应温度下，催化剂上呈现不同的反应路径. 220 ℃时，以链增长反应为主反应，有轻微的 Boudouard 反应发生；随反应温度升高，在 260 ℃左右，链增长反应减弱，而 Boudouard 反应与之共存；反应温度升高到 350 ℃时，以 Boudouard 反应为主，而链增长反应不明显.

2.2　反应温度对催化剂稳定性的影响

2.2.1　*催化剂在 F-T 合成反应中的稳定性*　保持反应温度恒定，考察催化剂在 F-T 合成反应中的稳定性随时间增加而发生的变化，结果见图 4. 由图 4 可见，随着反应温度的升高，催化剂稳定性变差，失活速率依次增加(见表 1)；但催化剂的选择性并不随转化率的下降而变化.

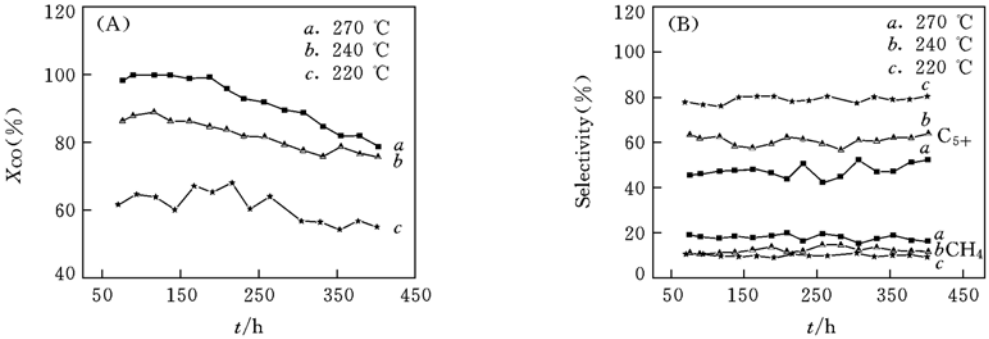

Fig. 4　The stability of the Co/SiO_2 catalyst at different temperatures

Reaction condition: 2.0 MPa, 1 000 h^{-1}, $V(H_2)/V(CO) = 2$.

2.2.2　*催化剂的物相*　图 5 为不同反应温度下反应后并经抽提处理后催化剂的 XRD 谱图. 可以看出，在经历不同温度的反应后，催化剂上的钴晶相都以金属钴状态存在. 在图 5 中并未观察到氧化态钴或硅酸钴晶相，虽然它们被认为是钴基催化剂失活的可能原因[10,26~28]. 然而，研究者们都认为这些失活物种倾向于发生在小的钴颗粒及催化剂表面上，而 XRD 检测对小颗粒及表面晶相不灵敏. 另外还发现，经历 220 ℃反应后的催化剂呈现出宽而矮的金属钴衍射峰，而随着反应温度的升高，该峰变得窄而尖. 说明反应温度越高，反应后催化剂的钴颗粒越大. 根据 Scherrer 公式计算得到的反应后催化剂的钴晶粒尺寸列于表 2. 可以看出，催化剂经历的反应温度越高，钴晶粒越大，由此导致催化剂在高温下更易失活.

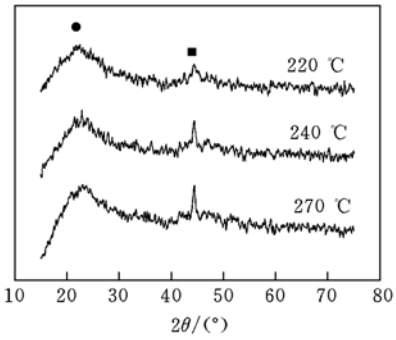

Fig. 5　XRD patterns of the Co/SiO_2 catalysts at different reaction temperatures

● SiO_2; ■ metallic cobalt.

2.2.3　*催化剂的织构*　反应后催化剂经过抽提及低温抽真空处理后，连同新鲜催化剂的织构参数列于表 2. 可以看出，与新鲜催化剂相比，反应后催化剂的比表面积明显下降，孔容基本不变而孔径增大，说明在经历反应后，催化剂上发生了钴晶粒的重结晶[29]. 对于反应后的催化剂，随着反应温度的

升高，催化剂的比表面积依次减小，孔容基本不变，而孔径增大意味着催化剂经历的反应温度越高，钴晶粒长大越明显，从而加速了催化剂失活，此结论与 XRD 表征结果(图 5)基本一致.

Table 2 The physico-chemical properties of the Co/SiO_2 catalysts

Condition	S_{BET}/ ($m^2 \cdot g^{-1}$)[a]	V_{pore}/ ($g \cdot cm^{-3}$)[a]	Pore size/nm[b]	Particle size/nm[b]	H_2 uptake/ ($\mu mol \cdot g^{-1}$ cat)[c]	Corrected dispersion(%)[d]	Reduction degree(%)[e]
Fresh	215	0.6	11.2	—	81.8	6.42	100.0
220 ℃	188	0.6	12.0	19	51.9	4.34	92.1
240 ℃	159	0.6	14.4	24	42.9	3.82	88.2
270 ℃	136	0.6	18.1	26	25.8	3.04	76.6

a. The catalyst was treated with solvent-extraction; *b*. the catalyst was treated with calcinations; *c*. metallic cobalt particle size: calculated from XRD using Scherrer equation; *d*. obtained from H_2 chemisorption and corrected by reduction degree; *e*. obtained from O_2 pulse adsorption.

2.2.4 催化剂的氢脱附 将新鲜及反应后催化剂焙烧处理，H_2-TPD 得到的化学氢吸附量及分散度数据见表 2. 可见，随反应的进行和反应温度的升高，催化剂表面的化学氢脱附量减小. 这意味着经历 400 h 反应后，反应温度越高，催化剂表面的活性位数目越少. 催化剂的分散度数据进一步表明，随着反应的进行和反应温度的升高，反应后催化剂上的钴颗粒增大，即反应温度越高，催化剂越易烧结. Bartholomew[30] 指出，高温及水蒸气会促进负载型催化剂的烧结. Bertole 等[31] 也认为，高的水分压 (>0.4 MPa)极易造成非负载钴基催化剂的烧结. Jacobs 等[32] 及 Das 等[33] 指出，在 F-T 合成反应过程中，有可能发生金属钴的氧化-还原循环过程，从而导致金属钴的烧结. 与此类似，本论文中随反应温度的升高，F-T 活性增加，生成的产物水也增加，从而加速了金属钴的氧化，最终造成催化剂的烧结.

2.2.5 催化剂的还原性能 由经焙烧反应后 Co/SiO_2 催化剂样品的 TPR 谱图(图 6)可看出，220 ℃下反应后的催化剂在 280 和 330 ℃处存在两个耗氢峰，分别归属于 Co_3O_4 到 CoO 及 CoO 到金属 Co 的还原[34]. 随反应温度的升高，反应后催化剂的第一个耗氢峰渐趋消失，至 270 ℃时，催化剂的 TPR 谱图上，650 ~ 810 ℃内出现一个小的包峰，此耗氢峰归属于硅酸钴或水合硅酸钴物种的还原[35,36]. 从表 2 中还原度数据也可看出，随反应温度的升高，催化剂上难还原物种增加. 结合 TPR 结果可以推断，此难还原物种为硅酸钴或水合硅酸钴物种. Kogelbauer 等[37] 发现，在 Co/SiO_2 催化剂上，金属钴和载体在水蒸气的作用下容易生成难还原的硅酸钴或水合硅酸钴物种，水分压越高，生成该物种越多. Chen 等[10,38] 也认为水促进了钴硅间相互作用物种的生成. 在本文中，随反应温度的升高，生成的产物水增多，加速了此难还原物种的生成. 然而 TPR 谱表明，生成的难还原物种相对较少，结合前面的反应及表征结果，可认为硅酸钴或水合硅酸钴物种的生成并不是本文 Co/SiO_2 催化剂失活的主要原因.

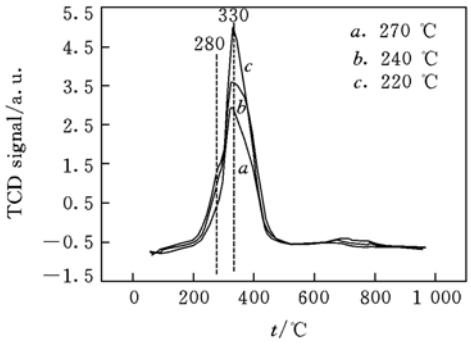

Fig. 6 TPR profiles of the Co/SiO_2 catalysts at different reaction temperatures

参 考 文 献

[1] CHEN Jian-Gang(陈建刚), XIANG Hong-Wei(相宏伟), LI Yong-Wang(李永旺) *et al*.. J. Chem. Ind. Eng. (化工学报)[J], 2003, **54**(4): 516—523

[2] YIN Dong-Hong(银董红), LI Wen-Huai(李文怀), YANG Wen-Shu(杨文书) *et al*.. Progress in Chemistry(化学进展)[J], 2001, **13**(2): 118—127

[3] Jacobs G., Das T. K., Zhang Y. Q. *et al*.. Appl. Catal. A[J], 2002, **233**(1/2): 263—281

[4] Espinoza R. L., Steynberg A. P., Jager B. *et al*.. Appl. Catal. A[J], 1999, **186**(1/2): 13—26

[5] LI Qiang(李 强), SHEN Shi-Kong(沈师孔). Chin. J. Catal. (催化学报)[J], 2002, **23**(6): 513—516

[6] Schulz H., Claeys M., Harms S.. Stud. Surf. Sci. Catal. [J], 1997, **107**: 193—200

[7] Dry M. E.. Catal. Today[J], 2002, **71**: 227—241

[8] Okable K., Li X. H., Wei M. D.. Catal. Today[J], 2004, **89**: 431—438

[9] Li J. L., Zhan X. D., Zhang Y. Q. *et al*.. Appl. Catal. A[J], 2002, **228**: 203—212

[10] Chen J. G., Xiang H. W., Gao H. Y. *et al.*. React. Kinet. Catal. Lett. [J], 2001, **73**(1): 169—177
[11] Schulz H., Claeys M.. Appl. Catal. A[J], 1999, **186**: 71—90
[12] Kadinov G., Boney C., Todolova S. *et al.*. J. Chem. Soc., Faraday Trans. [J], 1998, **94**: 3027—3031
[13] Rygh L. E. S., Nielsen C. J.. J. Catal. [J], 2000, **194**: 401—423
[14] Sun S. L., Tsubaki N., Fujimoto K.. Appl. Catal. [J], 2000, **202**: 121—131
[15] Mothebe B., Duvenhage D. J., Sokolovskii V. D. *et al.*. Stud. Surf. Sci. Catal. [J], 1997, **107**: 187—192
[16] MA Zhong-Yi(马中义), YANG Cheng(杨　成), DONG Qing-Nian(董庆年) *et al.*. Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 2005, **26**(5): 902—906
[17] Schulz H., Nie Z. Q., Ousmanov F.. Catal. Today[J], 2002, **71**: 351—360
[18] Krishnamoorthy S., Tu M., Ojeda M. P.. J. Catal. [J], 2002, **211**: 422—433
[19] Carter M. K.. J. Mol. Catal. A[J], 2001, **172**: 193—206
[20] Schild C., Workaun A., Baiker A. J. Mol. Catal. [J], 1990, **63**: 223—242
[21] Lapidus A., Krylova A., Rathousky J. *et al.*. Appl. Catal. A[J], 1992, **80**: 1—11
[22] Schulz H., van Steen E., Claeys M.. Stud. Surf. Sci. Catal. [J], 1994, **81**: 455—460
[23] Barbier A., Tuel A., Arcon I. *et al.*. J. Catal. [J], 2001, **200**: 106—116
[24] Ernst B., Hilaire L., Kiennemann A.. Catal. Today[J], 1999, **50**: 413—438
[25] Li J. L., Jacobs G., Das T. *et al.*. Appl. Catal. A[J], 2002, **236**: 67—76
[26] Schanke D., Hilmen A. M., Bergene E. *et al.*. Catal. Lett. [J], 1995, **34**(3/4): 269—284
[27] Jacobs G., Patterson P. M., Zhang Y. Q. *et al.*. Appl. Catal. A[J], 2002, **233**(1/2): 215—226
[28] Kiss G., Kliewer C. E., DeMartin G. J. *et al.*. J. Catal. [J], 2003, **217**: 127—140
[29] Самахов А. А., Зайпман Н. М., Чижик М. Ц; Trans. by LU Chang-De Trans. (陆常德译). Иэменении Активности Каталиэаторов в Процессе Зксплуатации(催化剂在使用过程中活性的变化)[M], Beijing: Chemical Industry Press, 1981: 30—32
[30] Bartholomew C. H.. Appl. Catal. A[J], 2001, **212**: 17—60
[31] Bertole C. J., Mims C. A., Kiss G.. J. Catal. [J], 2002, **210**: 84—96
[32] Jacobs G., Patterson P. M., Das T. K. *et al.*. Appl. Catal. A[J], 2004, **270**: 65—76
[33] Das T. K., Jacobs G., Patterson P. M. *et al.*. Fuel[J], 2003, **82**(7): 805—815
[34] Schanke D., Vada S., Blekkan E. A. *et al.*. J. Catal. [J], 1995, **156**: 85—95
[35] ZHOU Wei(周　玮), CHEN Jian-Gang(陈建刚), SUN Yu-Han(孙予罕). Chin. J. Catal. (催化学报)[J], 2004, **25**(6): 467—470
[36] Rodrigues E. L., Bueno J. M. C.. Appl. Catal. A[J], 2002, **232**(1/2): 147—158
[37] Kogelbauer A., Weber J. C., Goodwin J. G. Jr.. Catal. Lett. [J], 1995, **34**: 259—267
[38] Chen J. G., Wang X. Z., Xiang H. W. *et al.*. Stud. Surf. Sci. Catal. [J], 2001, **136**: 525—529

Effects of Temperature on Adsorption Behavior of Synthesis Gas and Stability for Co/SiO_2 as Catalyst in Fischer-Tropsch Synthesis

ZHOU Wei, FANG Ke-Gong, CHEN Jian-Gang, SUN Yu-Han*

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

Abstract　The effects of temperature on adsorption behavior of synthesis gas and stability for Co/SiO_2 catalyst in Fischer-Tropsch synthesis(FTS) were studied by using FTIR, TPSR, XRD, BET, HTPD and TPR technologies. It was found that the CO adsorption was active on the surface of the catalyst and that was still stable at 270 ℃. With the reaction temperature increasing, the main reaction changed from the CO hydrogenation reaction to the Boudouard reaction, and the latter became overwhelming beyond 350 ℃. Besides, cobalt sintering became more evident accompanied with the formation of cobalt silicates and/or hydrosilicates species on the catalyst with the increase of the reaction temperature. It was also proved that sintering was the dominant reason for the catalyst deactivation at higher reaction temperature.

Keywords　Fischer-Tropsch synthesis; Co/SiO_2; CO adsorption; Boudouard reaction; Sintering

(Ed.: V, X)