

## H $\beta$ 改性 Co/SiO<sub>2</sub> 对费托合成航空燃油类烃的影响

李宇萍, 王铁军, 马隆龙, 吴创之, 定明月

(中国科学院 广州能源研究所, 中国科学院可再生能源重点实验室, 广州 510640)

**摘要:** 在中孔 SiO<sub>2</sub>(SG)和微孔 H $\beta$ 分子筛(Si/Al=25、60、80)组成的复合载体上, 制备了多功能 Co 基费托合成催化剂, 考察了其合成航空燃油类烃(C<sub>8</sub>~C<sub>18</sub>)的性能。XRD、FTIR、H<sub>2</sub>-TPR、N<sub>2</sub>-物理吸附研究表明: H $\beta$  的引入, 使得 Co/SG/H $\beta$  催化剂具有一定酸性和微孔结构。随分子筛硅铝比的降低, 催化剂红外图谱的特征波数向低波数移动, 酸性有所提高, 中孔 SiO<sub>2</sub> 削弱了其酸性及载体与金属粒子相互作用, 提高了 Co 分散和还原度及加氢活性。H $\beta$  的微孔结构和酸性促进了初级产物裂解及异构化反应, 提高了异构烃类选择性。Co/SG/H $\beta$ (80)催化剂较大的比表面积和微孔体积及适当的酸性中心是其高活性(CO 转化率 95.7%)及高航空燃油类烃选择性(42.3%, 其中异构烃为 27.6%)的关键因素。

**关键词:** Co/SiO<sub>2</sub> 催化剂; H $\beta$  分子筛; 费托合成; 航空燃油类烃; 孔结构

中图分类号: TQ426 文献标识码: A

## H $\beta$ Modified Co/SiO<sub>2</sub> Catalysts for Fischer-Tropsch Synthesis of Jet Fuel-range Hydrocarbons

LI Yu-Ping, WANG Tie-Jun, MA Long-Long, WU Chuang-Zhi, DING Ming-Yue

(CAS Key Laboratory of Renewable Energy, Guangzhou Institute of Energy Conversion, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China)

**Abstract:** Bi-functional catalysts were prepared using hybrid supports, mesoporous SiO<sub>2</sub>(SG) and microporous H $\beta$  zeolites with different Si/Al ratios of 25, 60 and 80 for direct jet fuel-range hydrocarbon synthesis (C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub>). The textural and structural properties of the catalysts were studied by Fourier transform infrared (FTIR), X-ray diffraction(XRD), H<sub>2</sub>-temperature-programmed desorption(H<sub>2</sub>-TPR) and N<sub>2</sub> physisorption. The results showed that catalysts supported on tailor-made SiO<sub>2</sub> and H $\beta$  hybrid maintained both meso- and micro-pores with acid centers. With the decrease of Si/Al ratio, the bands corresponding to the characteristic adsorptions of Co/SG/H $\beta$  catalysts shifted to the lower wave numbers, which accompanied by increased acidity. SiO<sub>2</sub> decreased the acidity of H $\beta$  and the interaction between Co and support, resulting in high Co dispersion, reduction and CO conversion for Co/SG/H $\beta$ . The microporous structure and acidity of H $\beta$  accelerated the hydrocracking/hydroisomerization reaction, which contributed to the high selectivity to jet fuel-range isoparaffins. The increased BET surface area and microporous volume with moderate acidity of Co/SG/H $\beta$ (80) were essential for its high CO conversion (95.7%) and selectivity to jet fuel-range hydrocarbons (42.3%, including 27.6% of isoparaffins).

**Key words:** Co/SiO<sub>2</sub> catalysts; H $\beta$  zeolite; FT synthesis; jet fuel-range hydrocarbon; pore structure

收稿日期: 2013-09-19; 收到修改稿日期: 2013-11-04

基金项目: 国家自然科学基金(51006110, 51276183, 51036006); 国家自然科学基金中日国际合作项目(51161140331); 国家重点基础研究发展计划(973)项目(2013CB228105)

National Natural Science Foundation of China((51006110, 51276183, 51036006); National Natural Research Foundation of China/Japan Science and Technology Agency (NSFC/JST, 51161140331); National Key Basic Research Program of China (2013CB228105)

作者简介: 李宇萍(1979-), 女, 副研究员. E-mail: liyp@ms.giec.ac.cn

通讯作者: 王铁军, 研究员. E-mail: wangtj@ms.giec.ac.cn; 马隆龙, 研究员. E-mail: mall@ms.giec.ac.cn

航空燃油主要由 C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub> 范围的正构烃、异构烃、环烷烃和芳香烃组成, 世界消耗已超过 750000 m<sup>3</sup>/d<sup>[1]</sup>。当前以煤、天然气和生物质为原料, 通过费托(Fischer-Tropsch synthesis, FTS)过程, 在 Co 基催化剂上合成液态烃已取得了成果<sup>[2-3]</sup>。但由于 Anderson-Schulz-Flory (ASF)机理限制, 产物主要为正构蜡, 需要后续裂化过程<sup>[4]</sup>, 以提高航空燃油选择性(C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub>)。因此多功能材料和一步催化剂的研发受到了广泛关注<sup>[5]</sup>, ZrO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> 和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> 等双孔载体材料<sup>[6]</sup>、胶囊及蛋壳型催化剂被证实具有较好效果<sup>[7]</sup>。一些微孔和中孔分子筛载体, 如 HZSM-5、H $\beta$ 、MCM-41 和 SBA-15, 利用其孔道结构或酸性效应, 有利于裂解、异构化和芳构化等二次反应的发生<sup>[8]</sup>。但由于分子筛的狭窄孔道及活性金属 Co 与载体的强相互作用, 使得 Co/HZSM-5 催化剂上 CO 转化率较低<sup>[9]</sup>。本实验室在 Ru-Co/SiO<sub>2</sub>/HZSM-5 催化剂上合成汽油类烃取得了较好结果<sup>[10]</sup>。

尽管微孔载体的空间择型性和酸性被认为有利于费托合成产物的非 ASF 分布, 但反应中微孔载体的具体作用机理还不是很明确<sup>[11]</sup>, 考虑到 H $\beta$  分子筛具有比 HZSM-5 稍大的孔径和弱酸性, 有利于航空燃油类烃的扩散和传质<sup>[12]</sup>, 本研究在三种不同硅铝比的 H $\beta$  分子筛(Si/Al=25、60、80)与中孔 SiO<sub>2</sub> 组成的复合载体上, 制备 Co 催化剂, 考察了不同催化剂上活性 Co 与载体相互作用、Co 还原度、酸性和空间孔道结构对合成航空燃油类烃的影响。

## 1 实验方法

### 1.1 催化剂制备

载体 SiO<sub>2</sub>(BET:341 m<sup>2</sup>/g, 孔体积:1.02 mL/g, 孔径: 9.59 nm)和 H $\beta$  分子筛(Si/Al=25、60、80; BET: 541、538、604 m<sup>2</sup>/g; 孔体积: 0.19、0.19、0.21 mL/g; 孔径:0.49、0.49、0.50 nm)在 450℃焙烧 6 h 备用。以 Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O 水溶液为浸渍液, 采用初始浸渍法在机械混合的 SiO<sub>2</sub> 和分子筛上制备 20wt% 钴基催化剂, SiO<sub>2</sub> 与 H $\beta$  质量比为 4:1。催化剂在 120℃干燥 12 h 后, 在 400℃下焙烧, 经压片、过 20~40 目筛备用。催化剂命名为 Co/SG/H $\beta$ (X), SG 为 SiO<sub>2</sub>, X 为 H $\beta$  硅铝比。

### 1.2 催化剂表征

织构结构测试在 Quantachrome ASI QMO002-2 型物理吸附仪上进行, 中孔和微孔分别采用 BJH 和 HK 模型。XRD 采用 Rigaku D/max-rC 型 X 射线衍射仪(XRD), Cu K $\alpha$ 光源, Ni 滤波器。Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 晶粒通

过  $2\theta=36.8^\circ$  处晶面衍射峰宽化法计算。催化剂 H<sub>2</sub>-TPR 及 H<sub>2</sub> 化学吸附在天津先权仪器厂生产的 TP-5000 多功能吸附仪上进行, 用量均为 0.100 g。H<sub>2</sub>-TPR 实验中, 100℃下用 N<sub>2</sub> 吹扫催化剂 1 h 后, 采用 H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>(5vol%)还原气, 以 6℃/min 升温到 800℃, TCD 检测器测定尾气中 H<sub>2</sub> 信号变化计算耗氢量。通过与 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 耗氢量比值, 计算 Co 还原度。催化剂的 H<sub>2</sub> 化学吸附实验中, 预还原后的催化剂在纯 H<sub>2</sub> 气氛下, 升温到 400℃, 在该温度还原 1 h 后切换为 N<sub>2</sub> 吹扫, 降温至 100℃, 切换为纯 H<sub>2</sub>。测定催化剂在 100℃下的等温吸附氢气流, 计算催化剂的 Co 分散度。

### 1.3 催化剂反应性能评价

催化剂评价在  $\phi=8$  mm 的微型固定床反应器上进行。实验中, 1.00 g 催化剂在 400℃下用还原气还原 8 h, 冷却至 180℃切换为合成气, 缓慢升温至反应温度。合成气流速采用 Brooks 5850E 质量流量计控制。操作条件为: T=250℃, P=2.0 MPa, W/F=12 (g<sub>cat</sub>·h)/mol, 在达到稳定态后采集数据。CO、CO<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub>和 N<sub>2</sub> 采用在线碳分子筛柱和 TCD 检测, 气态烃采用在线 Porapak Q 柱和 FID 检测, 油样和蜡样用 SE-30 毛细管柱和 FID 检测。

## 2 结果与讨论

### 2.1 XRD 分析

由于 H $\beta$ (25)、H $\beta$ (60)和 H $\beta$ (80)的 XRD 图谱类似, 在图 1 中仅列出 H $\beta$ (80)和 Co/H $\beta$ (80)图谱作为对比。Co/H $\beta$ (80)和 Co/SG/H $\beta$  在微孔分子筛衍射区域 20°~30°均存在 H $\beta$  分子筛的特征衍射线, 证实了这四种催化剂中均有 H $\beta$  分子筛的存在。但与 Co/H $\beta$ (80)相比, Co/SG/H $\beta$ (25)、Co/SG/H $\beta$ (60)和 Co/SG/H $\beta$ (80)上由于复合载体中 SiO<sub>2</sub> 对相应分子筛的分散作用, 使得三种 Co/SG/H $\beta$  催化剂中 H $\beta$  分子筛的特征衍射峰强度降低。

具有大比表面积的 H $\beta$  分子筛与 SiO<sub>2</sub> 组成的复合载体带来了 Co 金属粒子的分散, Co/SG/H $\beta$ (60)催化剂的比表面积最大, 为 262 m<sup>2</sup>/g, Co 的粒径降低为 14.7 nm。

单以大比面积 H $\beta$ (80)分子筛(604 m<sup>2</sup>/g)为载体, Co/H $\beta$ (80)催化剂的 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 颗粒最大, 为 25.2 nm, 并观察到钴硅化物存在, 该物种由分子筛表面酸中心的硅羟基与钴盐发生键合形成, 抑制了 Co 的分散<sup>[13]</sup>。而以 SiO<sub>2</sub> 和 H $\beta$  为复合载体时, 中性 SiO<sub>2</sub> 消弱并分散了 H $\beta$  及其与金属粒子间相互作用, 使得

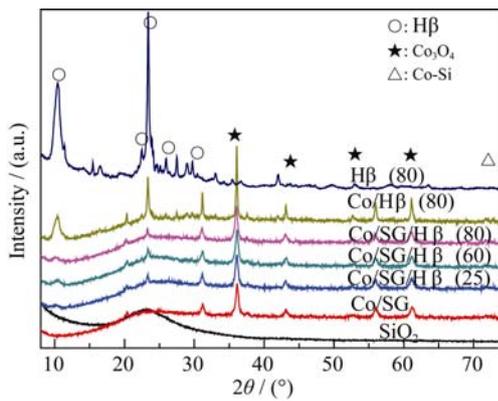


图 1 Co/SG/H $\beta$  催化剂的 XRD 图谱  
Fig. 1 XRD patterns of Co/SG/H $\beta$  catalysts

三种 Co/SG/H $\beta$  催化剂的 Co 粒径均比 Co/H $\beta$ (80) 的小。随着 H $\beta$  分子筛硅铝比的提高, 复合载体酸性的降低使得 Co/SG/H $\beta$ (80) 的 Co 分散度稍有提高。

## 2.2 FTIR 分析

催化剂 FTIR 图均出现 665 和 569  $\text{cm}^{-1}$  的 Co-O 振动峰<sup>[4]</sup>, 其中 Co/H $\beta$ (80) 的强度最大, 这与其 Co 粒径最大有关。Co/H $\beta$ (80) 在 545  $\text{cm}^{-1}$  附近有分子筛五元特征峰, Co/SG/H $\beta$  系列催化剂在该处的特征峰被强吸收 Co-O(569  $\text{cm}^{-1}$ ) 振动峰重叠, 但 1232  $\text{cm}^{-1}$  处 TO $_4$  四面体的特征峰比较明显<sup>[14]</sup>, 说明制备过程未破坏 H $\beta$  分子筛结构, 这与 XRD 图谱存在分子筛特征衍射峰结果一致。

对比 SiO $_2$  和 H $\beta$ (80) 图谱看出, 后者的 Si-O-T 伸缩振动峰(1232 和 1109  $\text{cm}^{-1}$ ) 和 Si-O 弯曲振动峰(474  $\text{cm}^{-1}$ ), 均向低波数移动, 特别是后两者, 分别为 1109 和 1097  $\text{cm}^{-1}$  及 474 和 463  $\text{cm}^{-1}$ 。Co 的负载, 使得上述振动峰均向低波数移动。可能在催化剂制备中, Co 进入载体分子筛, 且 Co-O 键较长, 所含质量较大导致 T-O 键振动频率降低。且随 H $\beta$  分子筛硅铝比增大, Co/SG/H $\beta$  的振动峰向低波数偏移程度减弱, 如 Co/SG/H $\beta$ (25)、Co/SG/H $\beta$ (60) 和 Co/SG/H $\beta$ (80) 的 Si-O 伸缩振动波数分别为 790、789 和 796  $\text{cm}^{-1}$ , 而 Co/H $\beta$ (80) 的波数偏移最大, 在 787  $\text{cm}^{-1}$ , Si-O 弯曲振动峰也偏移到 451  $\text{cm}^{-1}$ 。

这是由于铝电负性小, Al-O 键结合力比 Si-O 键弱, 随着铝含量增加, 红外图谱向低波数移动。根据特征谱峰的偏移程度, 可以推测 Co/H $\beta$ (80) 催化剂酸性最强, Co/SG/H $\beta$ (80) 的酸性相对较弱。

## 2.3 催化剂的织构结构和还原分散性能

当 Co 负载在单一载体 SiO $_2$  或 H $\beta$  上时, 比表面积、孔体积和孔径均减小。由于 H $\beta$  具有微孔和大

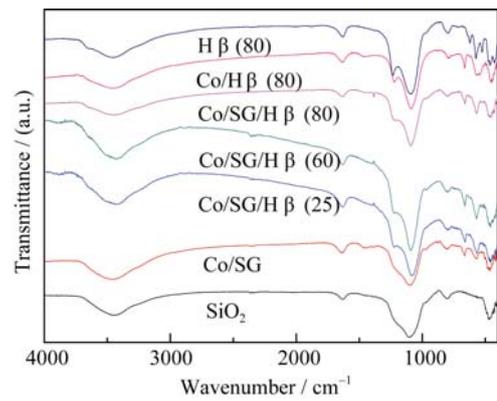


图 2 Co/SG/H $\beta$  催化剂的 FTIR 图谱  
Fig. 2 FTIR spectra of Co/SG/H $\beta$  catalysts

比表面积, 以 SiO $_2$  和 H $\beta$  复合载体制备的催化剂 Co/SG/H $\beta$ (25、60 或 80) 与 Co/SG 相比, 比表面积、微孔比表面积和微孔体积有所增加。较大的 Co/SG/H $\beta$ (80) 微孔体积(0.07  $\text{cm}^3/\text{g}$ ) 来源于 H $\beta$ (80) 分子筛自身的微孔结构。

当 H $\beta$ (25) 和 H $\beta$ (60) 加入到 SiO $_2$ , Co/SG/H $\beta$ (25) 和 Co/SG/H $\beta$ (60) 中孔体积分别从 0.74  $\text{cm}^3/\text{g}$  增加到 0.97  $\text{cm}^3/\text{g}$  和 1.5  $\text{cm}^3/\text{g}$ , 中孔孔径也从 9.63 nm 扩大到 9.75 nm 和 9.89 nm, 这可能是由于催化剂在浸渍、焙烧过程中, 分布在 SiO $_2$  表面的 H $\beta$ (25) 或 H $\beta$ (60) 的酸中心和 SiO $_2$  表面羟基发生聚合, 形成载体大颗粒中心及颗粒间空隙, 同时也减少了催化剂的中孔比表面积, 但对微孔结构影响较小。由于 H $\beta$ (80) 酸性相对较弱, 具有较大比表面积的 SiO $_2$  可以分散该分子筛, 但从 Co/SG/H $\beta$ (80) 减少的中孔比表面积和孔体积可以推断部分 SiO $_2$  中孔被 H $\beta$ (80) 堵塞。

不同载体组成催化剂的 H $_2$ -TPR 谱图见图 3。可以看出催化剂上 Co 物种的还原按照 Co $_3$ O $_4$   $\rightarrow$  CoO  $\rightarrow$  Co $^0$  分步进行, 在 700  $^{\circ}\text{C}$  以上的不同程度 H $_2$  消耗峰, 说明这几种催化剂上均存在低温难还原的 Co-载体物种。这些物种在 XRD 图谱上表现为宽的无定型弥散峰而无法测定。

图中各催化剂两个还原峰的位置和强度, 特别是高温还原峰, 随载体不同有较大差异。Co/SG 的两个还原峰分别位于 320  $^{\circ}\text{C}$  和 475  $^{\circ}\text{C}$ , 还原度为 44.7% (见表 1)。

通常, 在催化剂的制备过程中, SiO $_2$  或酸性分子筛载体上的硅羟基, 容易与 Co 盐的配位水发生键合作用, 生成难还原的 Co-Si 载体物种。虽然 Co/H $\beta$ (80) 的 Co 颗粒最大, 但其表面生成的 Co-Si 物种不易被还原, 降低了活性金属数量, 其还原度和 CO 转化率相对不高。图 2 中 Co/H $\beta$ (80) 催化剂的

表 1 不同催化剂的织构特征及还原分散特性

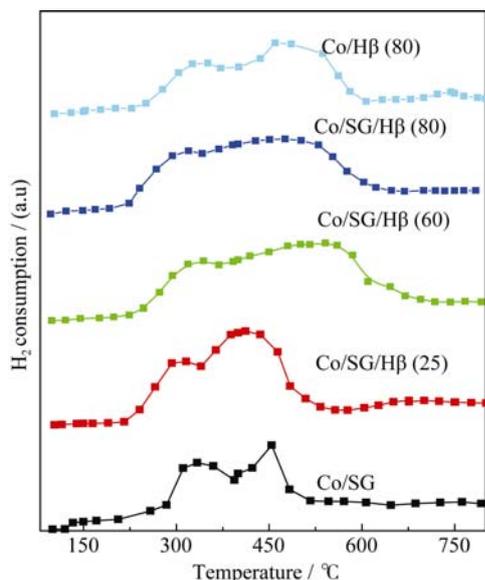
Table 1 The texture and phase properties, reducibility behavior and CO conversion of Co-based catalysts

Catalysts	$S_{\text{BET}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	Micropore area/ $(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	BJH mesopore		Micropore volume/ $(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	Pore size/nm		$d_{\text{Co}}^{\text{a}}/(\text{nm}^{\text{a}})$	Reduction degree/ $\%^{\text{b}}$	Co D/ $\%^{\text{c}}$	$X_{\text{CO}}/\%$
			Area/ $(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	Volume/ $(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$		BJH	HK				
Co/SG	188	—	324	0.74	—	9.63	—	18.8	44.7	4.89	41.4
Co/SG/H $\beta$ (25)	250	55	290	0.97	0.05	9.75	0.49	15.2	64.4	5.61	83.0
Co/SG/H $\beta$ (60)	262	69	300	1.50	0.05	9.89	0.50	14.7	73.6	6.15	82.3
Co/SG/H $\beta$ (80)	253	69	268	0.57	0.07	9.60	0.50	14.6	76.1	6.31	95.7
Co/H $\beta$ (80)	425	326	—	—	0.16	—	0.50	25.2	60.7	5.23	70.6

<sup>a</sup> Calculated by  $d_{\text{Co}}=0.75 d_{\text{Co}_3\text{O}_4}$ , according to the  $\text{Co}_3\text{O}_4$  crystallite size at  $2\theta=36.8^\circ$  from Scherrer equation

<sup>b</sup> Calculated by  $\text{H}_2$ -TPR at 150–750 °C

<sup>c</sup> Calculated by  $\text{H}_2$  chemisorption amount at 100 °C

图 3 Co/SG/H $\beta$ 催化剂的  $\text{H}_2$ -TPR 图谱Fig. 3  $\text{H}_2$ -TPR profiles of Co/SG/H $\beta$  catalysts

最大的分子筛特征振动峰偏移程度也证明了存在载体-Co 相互作用。

$\text{SiO}_2$  和 H $\beta$  组成的复合载体上, 大比表面的 H $\beta$  分子筛载体提高了 Co 的分散度, 同时中性  $\text{SiO}_2$  分散了分子筛载体, 并削弱了其酸性, 降低了 Co-载体的相互作用, 促进了小颗粒 Co 的还原。使得随着 H $\beta$  硅铝比升高, Co/SG/H $\beta$ (25)、Co/SG/H $\beta$ (60) 和 Co/SG/H $\beta$ (80) 催化剂还原度分别为 64.4%、73.6% 和 76.1%。这样由不同载体及金属粒子之间相互作用形成的催化剂具有不同孔道结构、酸性和金属分散形式, 共同影响到费托性能。

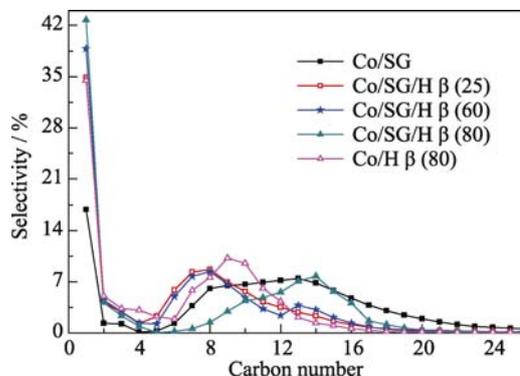
#### 2.4 催化剂合成航空燃油类烃的性能

稳定状态下催化剂 CO 转化率为: Co/SG/H $\beta$ (80) > Co/SG/H $\beta$ (25)  $\approx$  Co/SG/H $\beta$ (60) > Co/H $\beta$ (80) > Co/SG。Co/SG 上生成的重质烃会聚集在催化剂表面, 增加了反应气体的吸附阻力, 使得合成受扩散控制, 也降低其稳定 CO 加氢效率。CO 转化率的提高与 Co

还原度及分散度的增加有一定的关系。Co/H $\beta$ (80) 的低还原度, 影响了活性 Co 物种数量及 CO 加氢活性。

Co/SG/H $\beta$  催化剂中分子筛硅铝比越小, 放热的费托反应水热环境和增强的酸中心增加了催化剂床层中下部生成硅酸钴的可能性, 而 H $\beta$ (80) 的高硅铝比使其微孔结构趋于稳定, 在反应过程中能保持载体骨架结构和酸性中心, 因此 Co/SG/H $\beta$ (80) 的稳定 CO 转化率高于 Co/SG/H $\beta$ (25) 和 Co/SG/H $\beta$ (60), 为 95.7%。晶粒较大的 Co 催化剂易于生成链烃类, Co/SG/H $\beta$ (80) 的较小 Co 颗粒及高 CO 加氢活性, 增加了催化剂表面碳源, 加速了 Co 表面初级和次级裂解反应速率, 使得其  $\text{CH}_4$  选择性高达 42.8%。

H $\beta$  分子筛酸性中心具有的裂解性能, 增加了 Co/SG/H $\beta$  催化剂上  $\text{CH}_4$  选择性, 烃类产物的碳数分布均向低碳数方向偏移,  $\text{C}_{16}^+$  选择性明显降低(图 4)。C<sub>7</sub> 以下烃的高选择性, 不仅由于分子筛酸性中心对费托合成初级  $\alpha$ -烯烃和重质烃的裂解, 还源于催化剂的高加氢活性, 促进反应正向进行。Co/H $\beta$ (80) 上  $\text{C}_{12}^+$  烃类选择性较低, 这应归于 H $\beta$  狭窄孔道结构和酸性中心效应, 使得表面生成的重质烃发生裂解二次反应程度高, 提高了低碳数烃类的选择性。Co/

图 4 Co/SG/H $\beta$  催化剂费托合成产物的碳数分布Fig. 4 Carbon number distribution in FT synthesis over Co/SG/H $\beta$  catalysts

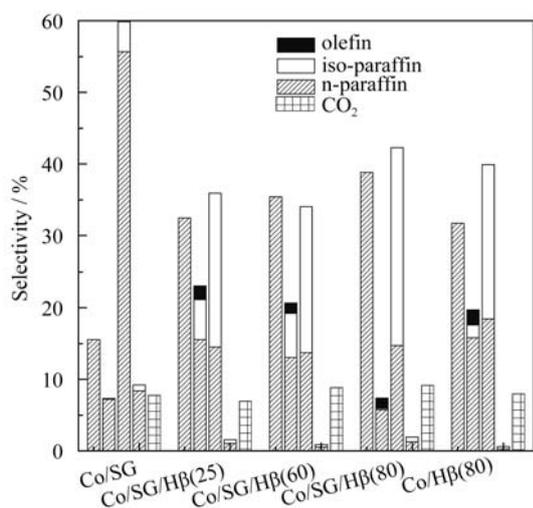


图5 Co/SG/H $\beta$  催化剂费托合成产物的种类分布  
Fig. 5 Comparison of product species over Co/SG/H $\beta$  catalysts  
(The column from left to right: C<sub>1</sub>; C<sub>2</sub>-C<sub>7</sub>; C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub>; C<sub>18+</sub>; CO<sub>2</sub>)

SG/H $\beta$ (25)和 Co/SG/H $\beta$ (60)在 C<sub>12</sub> 之前产物选择性类似, 但后者增大的中孔结构使得产物分布出现双碳链增长因子, 提高了 C<sub>13+</sub> 选择性。虽然 Co/SG/H $\beta$ (80) 催化剂的 CH<sub>4</sub> 选择性最高, 但其相对较大的微孔体积, 增加了中长链-航空燃油类烃选择性, C<sub>14</sub> 选择性为 7.78%。各催化剂产物种类分布见图 5。

Co-载体物种对水煤气变换反应有促进作用<sup>[15]</sup>, Co/SG/H $\beta$ (80)上 CO<sub>2</sub> 选择性最高, 为 9.17%。Co/SG 的低 C<sub>2</sub>-C<sub>7</sub> 选择性是由于催化剂的低活性, 催化剂上活性碳物种数量较少, 合成的初级气态烃易于插入其他反应产物中, 形成长链烃组分, 其重质烃 C<sub>18+</sub> 选择性为 9.2%, 远高于其它催化剂。有研究认为孔径较大载体有利于碳链增长和长链烃合成, 文中 Co/SG/H $\beta$ (25)和 Co/SG/H $\beta$ (60)的中孔体积比 Co/SG/H $\beta$ (80)的大, 但其相对强的酸性中心加速了初级和次级裂解反应, 增加了 C<sub>2</sub>-C<sub>7</sub> 短链烃的选择性, 分别为 23.0%和 20.7%。Co/SG/H $\beta$ (80)的液体烃类产物分布则向中等链长烃类转移, 航空燃油类烃的选择性为 42.3%。

Co/SG 催化剂产物的大部分为直链烷烃。而以 H $\beta$  为载体时, 其微孔孔道结构和酸性中心促进了异构化和加氢裂解反应, 使得 Co/SG/H $\beta$ (25)、Co/SG/H $\beta$ (60)、Co/SG/H $\beta$ (80) 和 Co/H $\beta$ (80) 航空燃油范围内异构烃选择性分别为 21.4%、20.3%、27.6% 和 21.4%。Co/SG/H $\beta$ (80)的高还原度和加氢活性 (95.7%)一方面增加了气态烃选择性, 另一方面载体的低酸性使得催化剂上重质烃深度裂解程度降低, 稳定的 H $\beta$  分子筛结构又使得较长碳链烃类在催化剂孔道内容易扩散。总体结果使得其航空燃油类烃的选择性为 42.3%, 其中异构烷烃为 27.6%, 可作为

一种费托合成航空燃油类烃的优良催化剂。

### 3 结论

在中孔 SiO<sub>2</sub> (9.59 nm)中加入不同硅铝比酸性分子筛 H $\beta$  制备的双功能载体, 载体的空间效应、酸性及载体与金属粒子间相互作用共同影响了费托反应过程。大比表面积载体会带来金属粒子的高度分散, 但酸性会抑制其分散。对于 SiO<sub>2</sub> 和 H $\beta$  复合载体的催化剂, 中孔结构有利于快速还原和加氢反应的进行, H $\beta$  微孔结构和酸性中心提高了重质烃的裂解和异构化能力, 提高了 Co/SG/H $\beta$  催化剂的费托反应活性。H $\beta$  分子筛的骨架硅铝比对合成产物选择性影响较大。Co/SG/H $\beta$ (80)催化剂的高还原度和 CO 加氢活性(95.7%)增加了气态烃选择性, 另一方面分子筛载体的适当的酸性和较大微孔结构使得重质烃类深度裂解程度降低, 较长碳链烃类容易在孔道内扩散。总体结果使得 Co/SG/H $\beta$ (80)上航空燃油类烃选择性为 42.3%, 其中异构烷烃选择性最大, 为 27.6%。

### 参考文献:

- [1] LIU G, YAN B, CHEN G. Technical review on jet fuel production. *Renew. Sust. Energ. Rev.*, 2013, **25**: 59-70.
- [2] FOLKEDAHN B C, SNYDER A C, STREGE J R, *et al.* Process development and demonstration of coal and biomass indirect liquefaction to synthetic iso-paraffinic kerosene. *Fuel Process. Technol.*, 2011, **92(10)**: 1939-1945.
- [3] MARTIN M, GROSSMANN I E. Process optimization of FT-diesel production from lignocellulosic switchgrass. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2011, **50(23)**: 13485-13499.
- [4] 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. *Chem. Rev.*, 2007, **107(5)**: 1692-1744.
- [5] YAN Q, YU F, LIU J, *et al.* Catalytic conversion wood syngas to synthetic aviation turbine fuels over a multifunctional catalyst. *Bioresour. Technol.*, 2013, **127**: 281-290.
- [6] SHINODA M, ZHANG Y, YONEYAMA Y, *et al.* New bimodal pore catalysts for Fischer-Tropsch synthesis. *Fuel Process. Technol.*, 2004, **86(1)**: 73-85.
- [7] GARDEZI S A, WOLAN J T, JOSEPH B. Effect of catalyst preparation conditions on the performance of eggshell Cobalt/SiO<sub>2</sub> catalysts for Fischer-Tropsch synthesis. *Appl. Catal. A*, 2012, **447-448**: 151-163.
- [8] KOMVOKIS V G, KARAKOULIA S, ILIOPOULOU E F, *et al.*

- Upgrading of Fischer-Tropsch synthesis bio-waxes *via* catalytic cracking: effect of acidity, porosity and metal modification of zeolitic and mesoporous aluminosilicate catalysts. *Catal. Today*, 2012, **196(1)**: 42–55.
- [9] WANG S, YIN Q, GUO J, *et al.* Improved Fischer-Tropsch synthesis for gasoline over Ru, Ni promoted Co/HZSM-5 catalysts. *Fuel*, 2013, **108**: 597–603.
- [10] LI Y P, WANG T J, WU C Z, *et al.* Effect of Ru addition to Co/SiO<sub>2</sub>/HZSM-5 catalysts on Fischer-Tropsch synthesis of gasoline-range hydrocarbons. *Catal. Commun.*, 2009, **10(14)**: 1868–1874.
- [11] TEISEH E A, CAPAREDA S, REZENOM Y H. Cobalt based hybrid Fischer-Tropsch synthesis catalyst for improved selectivity of hydrocarbons in the JP-8 carbon number range from a synthesis gas obtained from the pyrolysis of the MixAlco process derived sludge. *Appl. Catal. A*, 2012, **437-438**: 63–71.
- [12] MARTNEZ A, ROLLAN J, ARRIBAS M A, *et al.* A detailed study of the activity and deactivation of zeolites in hybrid Co/SiO<sub>2</sub>-zeolite Fischer-Tropsch catalysts. *J. Catal.*, 2007, **249(2)**: 162–173.
- [13] VAN STEEN E, SEWELL G S, MAKHOTHE R A, *et al.* TPR study on the preparation of impregnated Co/SiO<sub>2</sub> catalysts. *J. Catal.*, 1996, **162(2)**: 220–229.
- [14] LEU L J, HOU L Y, KANG B C, *et al.* Synthesis of zeolite beta and catalytic isomerization of n-hexane over Pt/H-beta catalysts. *Appl. Catal.*, 1991, **69(1)**: 4–63.
- [15] ZHANG Y, KOIKE M, YANG R, *et al.* Multi-functional alumina-silica bimodal pore catalyst and its application for Fischer-Tropsch synthesis. *Appl. Catal. A*, 2005, **292**: 252–258.