

引用格式:席蓝萍,邱宝成,刘意,等.合成气直接制芳烃嵌入式 Co@HZSM-5 催化剂的研究[J].北京化工大学学报(自然科学版),2020,47(6):20-30.

XI LanPing, QIU BaoCheng, LIU Yi, et al. Cobalt-embedded zeolite catalysts for the direct conversion of syngas to aromatics[J]. Journal of Beijing University of Chemical Technology (Natural Science), 2020,47(6):20-30.

合成气直接制芳烃嵌入式 Co@HZSM-5 催化剂的研究

席蓝萍 邱宝成 刘意 张焱*
(北京化工大学 化学工程学院,北京 100029)

摘 要: 由于芳烃收率低、催化剂易积碳和反应条件苛刻等问题的存在,合成气直接转化制芳烃技术目前仍然面临很多挑战。采用分步晶化方法合成了嵌入式 Co@HZSM-5 双功能分子筛催化剂,并通过 X 射线衍射(XRD)、N₂物理吸附-脱附、扫描电子显微镜(SEM)、氨气程序升温脱附(NH₃-TPD)、氨气程序升温还原(H₂-TPR)以及热重分析(TG-DTA)等手段对催化剂的形貌、晶体结构、酸性、还原性能、积碳行为等理化性质进行了表征,随后在固定床反应器中对 Co@HZSM-5 催化剂进行了合成气直接催化转化制芳烃的反应性能评价。研究表明:嵌入式 Co@HZSM-5 分子筛催化剂相较于传统负载型 Co/HZSM-5 分子筛催化剂以及 Co/SiO₂ 催化剂具有更多的酸中心和适宜的酸强度;同时,这种将活性金属纳米颗粒嵌入在分子筛晶体内部的特殊结构在保证活性相结构稳定的同时,还发挥了分子筛的择形限域效应。因此,嵌入式 Co@HZSM-5 催化剂可有效促进费托合成反应低碳产物的二次芳构化反应,提高芳烃的选择性,同时抑制长链烃类和积碳的生成。

关键词: 合成气;芳烃;嵌入式催化剂;Co@HZSM-5;反应耦合

中图分类号: O643.36 **DOI:** 10.13543/j.bhxbzr.2020.06.003

引 言

芳烃作为最重要的基础化学品之一,被广泛用作燃油添加剂和生产塑料、树脂、粘合剂等产品的原料^[1]。目前,芳烃市场占据全球石油石化产品总市场的三分之一以上^[2]。石油是制备芳烃的主要原料,其中超过 70% 以上的芳烃均来自于石脑油的催化重整^[3]。然而,我国有近一半的石油资源依赖进口。由于石油资源的持续短缺以及对芳烃日益增长的市场需求,寻找新的补充路径来生产芳烃成为能源化工领域一个重要的研究课题。

合成气(CO/H₂)作为非石油基碳资源的典型代表,可通过煤炭、生物质、天然气或页岩气等含碳资源转化得到^[4]。我国煤炭资源储量大,使得研发以合成气为原料生产化学产品的路径尤为重要。由

合成气催化转化制备烯烃、醇、高级蜡等化工产品或液体燃料的技术一直以来受到广泛关注^[5-9]。其中,费托合成(Fischer-Tropsch process)技术是合成气转化中最重要和研究最多的一种过程技术。费托合成的原料气(合成气)中的 N、S 等元素的含量很低,经过该工艺路线生产芳烃及其他产物具有清洁高效的优点。然而,传统费托合成反应产物遵循 Anderson-Schulz-Flory (ASF) 分布^[10]。有研究发现,在传统费托合成反应中,由于 ASF 分布的限制导致芳烃选择性较低^[11]。因此,如何打破 ASF 分布来提高芳烃选择性成为采用费托合成路线制芳烃技术的一个关键问题。

最近,有研究人员采用金属氧化物和分子筛混合的双功能催化剂实现了合成气高选择性制芳烃。例如, Yang 等^[12]在 350 ℃、4 MPa 下采用部分还原的 ZnCrO_x 和 ZSM-5 分子筛混合得到双功能催化剂,可以获得 73.9% 的芳烃选择性;然而 CO 单程转化率仅为 16.0%,且 CO₂ 选择性超过了 46.9%。此外, Cheng 等^[13]发现在 400 ℃、3 MPa 和 H₂/CO 体积

收稿日期:2020-03-19

第一作者:女,1993 年生,硕士生

* 通信联系人

E-mail: yizhang@mail.buct.edu.cn

比2:1的反应条件下,在所制备的 Zn-ZrO₂/HZSM-5 双功能催化剂上可以获得80%以上的芳烃选择性,但CO单程转化率仅为20%;他们进一步研究发现:合成气首先在 Zn-ZrO₂ 活性位上转化为甲醇/二甲醚中间体,随后中间体在 HZSM-5 上转化为芳烃产物。此外,在常规 Co 或 Fe 基费托催化剂中加入分子筛,将费托合成反应与芳构化反应原位耦合,也可以极大地改变反应产物的分布。最近 Ma 等^[14] 研究发现,采用 Na-Zn-Fe₃C₂ 和多级孔 HZSM-5 分子筛混合的双功能催化剂可以实现合成气一步法高效制芳烃:合成气首先通过费托合成反应路径转化为烯烃中间体,然后在分子筛上转化为芳烃产物,在 340 ℃、2 MPa 和 CO/H₂/CO₂/Ar 体积比为 24:64:8:4 的反应条件下,该催化剂可实现超过 85% 的 CO 转化率,同时芳烃选择性最高可达 51%;在原料气中添加了 CO₂ 的情况下,该体系中的 CO₂ 选择性仍然高达 27%。

本文通过分步晶化的方法合成了 Co@HZSM-5 嵌入式双功能分子筛催化剂,将 Co 活性相有效嵌入在分子筛晶体内部。该分子筛包覆结构可有效保障 Co 活性相纳米颗粒在反应过程中维持其初始结构,同时发挥分子筛的限域作用。随后将该嵌入式结构催化剂应用到合成气直接转化制芳烃(STA)反应中,在较为温和的反应条件下,通过费托合成反应和芳构化反应的高效耦合,提高了芳烃选择性并抑制了积碳的生成。最后通过 X 射线衍射(XRD)、N₂ 物理吸附-脱附、扫描电子显微镜(SEM)、氨气程序升温脱附(NH₃-TPD)、氢气程序升温还原(H₂-TPR)以及热重分析(TG-DTA)等表征方式对催化剂的形貌、晶体结构、酸性、还原性能、积碳行为等进行了表征并对其结果进行了分析。

1 实验部分

1.1 实验原料

SiO₂ 小球, 290 m²/g, 380 ~ 830 μm, 青岛博瑞特硅能科技公司; HZSM-5, Si/Al 原子个数比 40, 南开大学催化剂厂; 六水合硝酸钴, 乙二醇, 氨水, 九水合硝酸铝, 北京市通广精细化工公司; 四丙基氢氧化铵(TPAOH), 质量分数 20%, 上海麦克林生化科技有限公司。实验用水均为去离子水, 药品均为分析纯。

1.2 双功能催化剂的制备

1.2.1 负载型 Co 基催化剂

采用等体积浸渍方法制备 Co/SiO₂ 催化剂^[15]。

首先,称取 1.64 g 六水合硝酸钴溶于 2.63 g 去离子水中搅拌至完全溶解;称取 3 g 的 SiO₂, 并将前述溶液逐步滴加至 SiO₂ 中至完全浸渍;然后,将浸渍完成的催化剂前驱体移至抽真空装置中,抽真空 1 h, 随后放入鼓风干燥箱 120 ℃ 下恒温干燥 12 h, 最后置于马弗炉中 400 ℃ 下焙烧 2 h, 得到负载型 SiO₂ 催化剂, 记为 Co/SiO₂。

采用过量浸渍法制备负载型 Co/HZSM-5 催化剂。首先称取 3 g 购买的 HZSM-5 置于烧杯中, 加入 10 mL 去离子水搅拌均匀, 再加入 1.6 g 六水合硝酸钴搅拌至完全溶解, 在 60 ℃ 下搅拌蒸干, 120 ℃ 干燥 12 h, 随后放入马弗炉中 400 ℃ 下焙烧 2 h, 制得负载型分子筛催化剂, 记为 Co/HZSM-5。

1.2.2 嵌入式 Co@HZSM-5 催化剂

为了将活性金属 Co₃O₄ 颗粒成功嵌入进 HZSM-5 中, 且保证活性金属具有较好的分散度, 采取分步晶化的方法制备 Co@HZSM-5 嵌入式催化剂, 步骤如下。

(1) 晶化过程 此过程所需 Co/SiO₂ 前体的制备方法与 Co/SiO₂ 催化剂一致。前体制备完成后称取 3.17 g 的 TPAOH, 采用等体积浸渍的方法将称量的 TPAOH 浸渍到 Co/SiO₂ 前体上, 再抽真空 0.5 h, 移至带有聚四氟乙烯内衬的高压釜中, 在 180 ℃ 下晶化 31 h, 随后取出并在 120 ℃ 下干燥 12 h。将通过晶化制得的中间产物研磨至 150 μm 以下, 备用。

(2) 水热合成 在合成过程中以 TPAOH 为模板剂, 以步骤(1)中研磨好的中间产物作为分子筛晶化的 Si 源, Al(NO₃)₃·9H₂O 作为 Al 源, 原料物质的量比为 $n(\text{TPAOH}):n(\text{EtOH}):n(\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}):n(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}):n(\text{SiO}_2):n(\text{H}_2\text{O}) = 15:400:1:200:40:1600$ 。具体操作如下: 首先将 Al(NO₃)₃·9H₂O 在 H₂O 和 EtOH 溶剂中溶解, 转移至配备有聚四氟乙烯内衬的高压釜中; 然后在搅拌下添加前述研磨好的中间产品粉末, 随后滴加 TPAOH, 将混合溶液在室温下搅拌 6 h; 最后将 NH₃·H₂O 滴加到合成溶液中并搅拌 30 min, 在密封高压釜中于 180 ℃ 下晶化 48 h。待高压釜自然冷却后, 用去离子水和无水乙醇依次洗涤晶化产物至中性。过滤完成后得到的样品在 120 ℃ 下干燥 12 h, 随后在 550 ℃ 下焙烧 5 h, 最终制得嵌入式分子筛催化剂, 记为 Co@HZSM-5。

1.3 催化剂的活性评价

催化剂的反应活性评价在配备有内径 10 mm 的不锈钢管的固定床反应器内进行。采用电加热炉加

热反应管,用两个热电偶分别测量反应炉和催化剂床层的温度。采用 0℃ 冷阱收集反应液相产物,冷阱内装有 5 mL 正十三烷作为液相产物的溶剂。将 0.5 g 催化剂与 1 g 石英砂混合均匀,两端都塞有石英棉以固定催化剂床层。反应开始前需要先通入 H_2 还原催化剂,还原气体流速控制为 76 mL/min,然后开始以 2℃/min 的升温速率升至 400℃,并在 400℃ 下维持 10 h。还原结束后切换 N_2 降温至 100℃。随后,切换至合成气($CO/H_2/Ar$ 体积比 32:63:5),催化剂质量与合成气流量之比(W/F)为 5 g·h/mol,反应压力 1 MPa,以 5℃/min 的升温速度升温至反应温度 260℃。反应每进行 1 h 在线采集一次数据,反应维持 10 h。

在反应开始后,反应器出口合成气和气相产物分别由配备有热导池检测器(TCD)与氢火焰离子化检测器(FID)的 GC-2014C 型气相色谱(日本岛津公司)在线检测;冷阱中的液相产物在配有 HP-1 毛细管柱的 FID 检测器上进行离线分析。转化率和各物质的选择性计算方法如式(1)~(3)所示,具体的计算方法参见文献[16]。

CO 转化率

$$C_{CO} = \frac{\left(A \left(\frac{CO}{Ar} \right)_I - A \left(\frac{CO}{Ar} \right)_{II} \right)}{A \left(\frac{CO}{Ar} \right)_I} \times 100\% \quad (1)$$

CO_2 选择性

$$S_{CO_2} = \frac{n(CO_{2,II})}{n(CO_I) - n(CO_{II})} \times 100\% \quad (2)$$

式中, $A \left(\frac{CO}{Ar} \right)_I$ 为原料气中 CO 与 Ar 峰面积的比值; $A \left(\frac{CO}{Ar} \right)_{II}$ 为反应开始后每小时进样所得 CO 与 Ar 的峰面积比值; $n(CO_{2,II})$ 是 CO_2 中的碳摩尔数; $n(CO_I)$ 为原料气中 CO 中的碳摩尔数; $n(CO_{II})$ 为反应后 CO 中的碳摩尔数。

产物选择性

$$S = \frac{n(C_xH_y)}{\sum_{x=1}^n n(C_xH_y)} \times 100\% \quad (3)$$

式中, $n(C_xH_y)$ 是 C_xH_y 中的碳摩尔数。

碳平衡

$$B = \frac{n_P}{n_N} \times 100\%$$

式中, n_P 为产物的碳摩尔数, n_N 为消耗的碳摩尔数。

1.4 催化剂的结构表征

1.4.1 XRD

采用日本 Rigaku 株式会社的 Ultima III 型 X 射线衍射仪分析催化剂样品的物相结构。测试条件:Cu 靶, $K\alpha$ 辐射,工作电压为 40 kV,电流为 40 mA,扫描速度 5 (°)/min,扫描范围 $2\theta = 5^\circ \sim 75^\circ$ 。测试前将样品研磨至粉末状。活性金属的粒径由谢乐(Scherrer)公式计算

$$L = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (4)$$

式中, L 为晶粒的平均直径,nm; K 为谢乐常数($K = 0.9$); λ 为 X 射线衍射波长,Å; β 为衍射峰半峰宽,rad; θ 为布拉格衍射角,°。

1.4.2 N_2 物理吸附-脱附

采用美国康塔公司的 Autosorb iQ 型吸附仪分析样品的比表面积、孔体积和孔径分布等性质。测试前对样品进行预处理,称取 0.1 g 样品粉末在 300℃ 下脱气 5 h,之后开始 N_2 吸附-脱附程序。测试结果通过 Quanta TPRwin 分析软件进行数据分析,并通过 BET 方程、t-plot 方法、HK 以及 BJH 方法计算得到样品的比表面积、孔体积和孔分布等参数。

1.4.3 NH_3 -TPD

采用美国康塔公司的 Autosorb iQ 型吸附仪进行 NH_3 -TPD 分析,测试方法:使用 He 作为载气,以 10℃/min 的升温速率从室温升温至 200℃ 对样品进行预处理,脱出样品吸附的水和杂质;随后降至 60℃,切换气体为 NH_3 吹扫,吸附 30 min;之后使用 He 气对样品进行吹扫,吹扫 30 min,脱除物理吸附的 NH_3 ;以 10℃/min 升温至 600℃,采用 TCD 检测器收集信号。

1.4.4 SEM 及元素分布分析(EDS)

使用日本日立公司生产的 S-4700 扫描电子显微镜对样品形貌以及表面元素的分布状况进行表征。测试条件:加速电压 20 kV。

1.4.5 TG-DTA

使用日本岛津公司的配有 TG-60WS 热分析工作站的 DTG-60A 型自动差热热重同步分析仪分析样品的积碳情况及积碳量。测试条件:空气气氛,流量为 50 mL/min,以 10℃/min 的升温速率从室温升温至 900℃。

1.4.6 H_2 -TPR

使用配备有 TCD 检测器的 FINESORB3010 仪器(浙江泛泰仪器有限公司)对样品进行 H_2 -TPR

分析,探究不同催化剂还原性能的差异。测试方法:取 0.1 g 催化剂,通入体积分数 10% 的氢气 (H_2/N_2 体积比 1:9) 以 $2\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率升温至 $120\text{ }^\circ\text{C}$ 维持 10 min,以除去吸附的水与杂质;降温至 $60\text{ }^\circ\text{C}$,打开 TCD 检测器开始记录信号,再以 $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温至 $800\text{ }^\circ\text{C}$;结束程序,并降温至室温。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的结构和还原性能

2.1.1 晶体结构

如图 1 所示,本文合成的嵌入式 Co@ HZSM-5 催化剂在新鲜状态下显示出典型的 MFI 型分子筛 (ZSM-5) 的特征峰^[17-19],表明采用以 Co/SiO_2 作为硅源的合成方法可以成功合成出 ZSM-5 并且结晶度较高。此外,在 $2\theta = 18.9^\circ$ 、 31.2° 、 36.8° 、 44.8° 、 59.3° 、 65.3° 处可以观察到明显的 Co_3O_4 (PDF#09-0418) 的特征衍射峰。同时, Co@ HZSM-5 中 Co_3O_4 衍射峰的强度较传统的负载型 $\text{Co}/\text{HZSM-5}$ 和 Co/SiO_2 催化剂均有所降低,说明嵌入式 Co@ HZSM-5

催化剂中 Co_3O_4 的粒径更小。由表 1 中可以看到,经谢乐公式计算的嵌入式 Co@ HZSM-5 催化剂中 Co_3O_4 的平均晶粒粒径为 8.5 nm ,而传统的负载型 $\text{Co}/\text{HZSM-5}$ 和 Co/SiO_2 催化剂的 Co_3O_4 平均晶粒粒径分别为 12.9 nm 和 9.0 nm 。这可能是由于 Co@ HZSM-5 中 Co 物种均一地嵌入到分子筛的骨架中,与传统负载型催化剂相比更不易在焙烧过程中发生晶粒团聚现象^[20]。

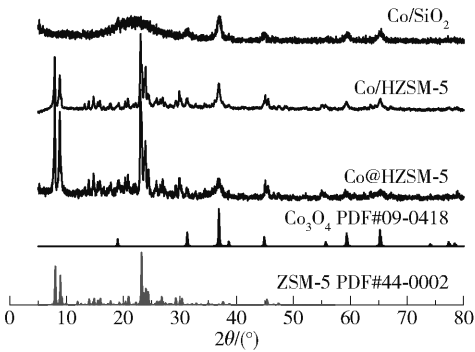


图 1 3 种 Co 基新鲜催化剂的 XRD 谱图
Fig. 1 XRD patterns of three fresh Co-based catalysts

表 1 3 种 Co 基催化剂的理化特性

Table 1 Physicochemical properties of three Co-based catalysts

催化剂	Co_3O_4 粒径 ^{a)} / nm	Co 含量 ^{b)} / %	Si/Al 原子 个数比 ^{b)}	S_{BET} / ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	V_{total} / ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	V_{micro} ^{c)} / ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	V_{meso} ^{d)} / ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)
Co/SiO ₂	9.0	10.30	—	261.21	0.70	0.11	0.60
Co/HZSM-5	12.9	9.37	42.06	287.74	0.23	0.12	0.11
Co@ HZSM-5	8.5	10.57	45.03	252.91	0.28	0.11	0.17

a—从 XRD 数据获得;b—从 EDS 数据获得;c—微孔体积由 t-plot 方法计算得到;d—介孔体积由 $V_{\text{total}} - V_{\text{micro}}$ 得到。

为了进一步探索催化剂物相结构的变化,对反应后的 3 种催化剂进行了 XRD 分析。反应后催化剂的衍射特征峰如图 2 所示,可以看到, Co@ HZSM-5 催化剂中 HZSM-5 的 MFI 拓扑结构几乎保持稳定,表明 STA 反应期间 HZSM-5 结构没有遭到破坏。此外属于 Co_3O_4 的衍射峰消失,出现了 Co 单质的衍射峰,表明 Co_3O_4 被还原成 Co 单质,而且呈现出的较弱的宽峰表明 Co 单质均匀地分散在分子筛骨架中^[21]。同时因为反应后催化剂表面有积碳使得 Co 单质的特征峰强度变弱。而单质 Co 相在文献中被广泛认为是 CO 加氢反应的活性中心^[22]。

2.1.2 微观形貌和元素分析

图 3 所示为 Co@ HZSM-5 和 $\text{Co}/\text{HZSM-5}$ 新鲜催化剂的 SEM 图。从图 3(a) 可以看出,嵌入式 Co@ HZSM-5 分子筛具有经典的六方立方形貌,与典型

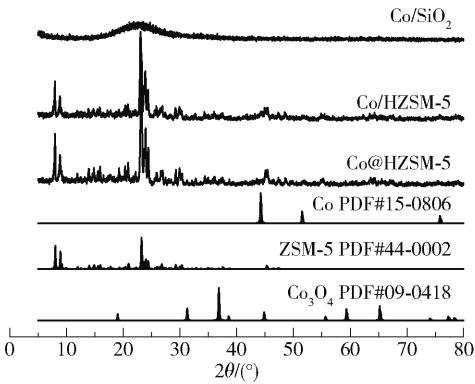


图 2 3 种 Co 基催化剂反应后的 XRD 谱图
Fig. 2 XRD patterns of three spent Co-based catalysts
的 MFI 分子筛的形貌一致,且结晶度较高,这与 XRD 的结果一致。另外,从图 3 可以看出 Co@ HZSM-5 催化剂的颗粒粒径较 $\text{Co}/\text{HZSM-5}$ 的小,约为 $2 \sim 4\text{ }\mu\text{m}$ 。更小的分子筛尺寸可以更有效地提

升反应产物的传质速率,缩短产物在催化剂内部的停留时间,进而减少副反应的发生^[23-24]。从 SEM-mapping 结果(图 4)也可以看出,活性 Co 元素均匀地分散在嵌入式 Co@HZSM-5 催化剂中,没有观察到明显的大颗粒 Co_3O_4 存在,此结果与 XRD 结果一

致。从表 1 的 EDS 元素分析结果可知:嵌入式 Co@HZSM-5 催化剂中 Co 的质量分数与 Si/Al 原子个数比分别为 10.57% 和 45.03,与理论值(10%、40)接近。

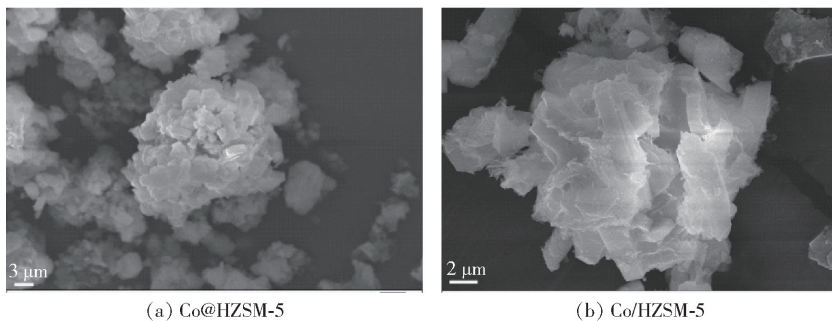


图 3 新鲜 Co 基分子筛催化剂的 SEM 图

Fig. 3 SEM images of the fresh Co-based HZSM-5 catalysts

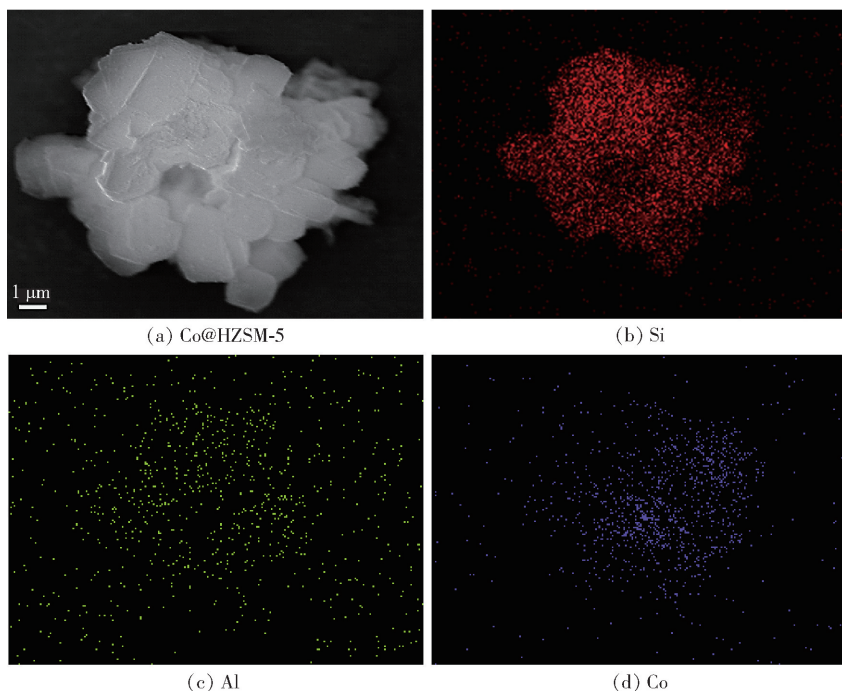


图 4 Co@HZSM-5 新鲜催化剂的元素分布 mapping 图

Fig. 4 EDS elemental mapping of Si, Al, Co in the fresh Co@HZSM-5 catalyst

2.1.3 N_2 物理吸附-脱附结果

由图 5 中嵌入式分子筛催化剂与负载型分子筛催化剂的氮气吸附-脱附等温曲线可知,所合成的 Co@HZSM-5 与 Co/HZSM-5 催化剂的氮气吸附-脱附曲线分别为 IV 和 I 类曲线,平均孔径均为 0.48 nm。分子筛催化剂的氮气吸附-脱附曲线在低相对压力($p/p_0 < 0.2$)下显示出明显的吸收特性,表明 Co/HZSM-5 分子筛催化剂具有典型的 ZSM-5

分子筛的微孔结构^[25]。值得注意的是,嵌入式 Co@HZSM-5 催化剂在 $p/p_0 = 0.4 \sim 0.95$ 内出现了回滞环,结合表 1 数据分析可知其存在少量的介孔^[24],这可能是由于在分子筛合成过程中,嵌入在分子筛骨架内的 Co_3O_4 纳米颗粒周围生成了少量的介孔结构,因此,其相较于负载型 Co/HZSM-5 催化剂的孔体积有少量增加。而催化剂的多级孔结构可以促进产物分子的扩散,能够有效地控制产物的选

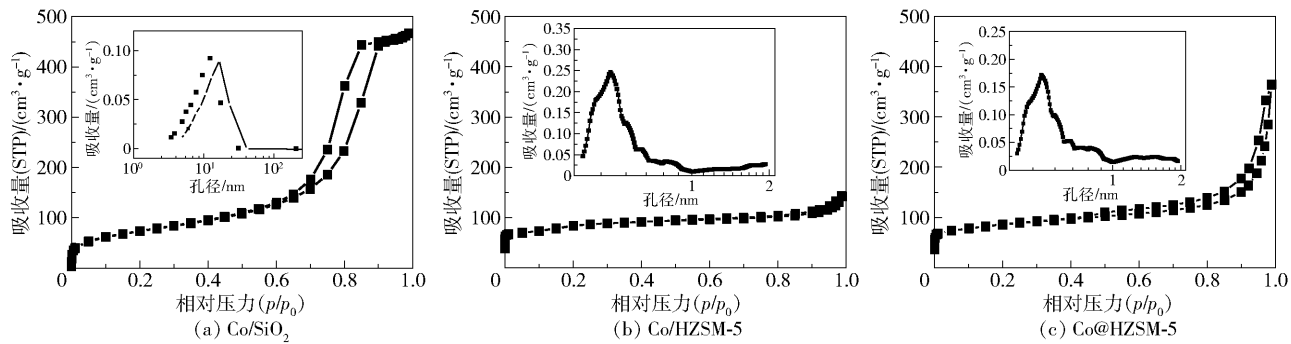


图 5 不同 Co 基催化剂的 N₂ 吸附-脱附等温线与孔径分布曲线

Fig. 5 The N₂ adsorption/desorption isotherms and pore size distribution of three Co-based catalysts

择性^[26-27]。而对于 Co/SiO₂ 催化剂, N₂ 吸附-脱附曲线中存在典型的介孔回滞环, 平均孔径为 12.90 nm^[28-29]。

2.1.4 H₂-TPR 结果

为了进一步考察催化剂的还原性能, 对催化剂进行了 H₂-TPR 测试, 结果如图 6 所示。对于 3 种催化剂, 在 600 °C 以下都可以观察到两个主要的还原峰: 第一个还原峰通常归因于 Co₃O₄ 还原为 CoO; 第二个还原峰主要对应于中间 CoO 物种进一步转变为单质 Co^[30]。相较于 Co/SiO₂ 催化剂, 两种 Co 基分子筛催化剂的还原峰均向高温区移动, 说明分子筛载体和 Co₃O₄ 相之间的相互作用更强。另一方面, 分子筛的微孔孔道也会在一定程度上影响 H₂ 的扩散^[19], 导致更高的还原温度。而嵌入式 Co@HZSM-5 催化剂由于其特殊的结构导致具有最强的金属-分子筛相互作用, 因而其还原峰温度最高。

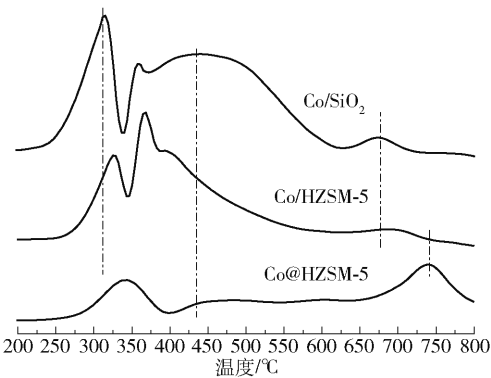


图 6 3 种 Co 基催化剂的 H₂-TPR 曲线

Fig. 6 H₂-TPR profiles of three Co-based catalysts

此外, 在 600 °C 以上 3 种催化剂均出现了 1 个还原峰, 这可以归因于 Co 与 Si 或 Al 之间的强相互作用所形成的少量惰性铝酸盐或硅酸盐物种^[31]。在嵌入式催化剂中, 因为 Co₃O₄ 颗粒被分子筛的骨

架紧密包围, 导致相互作用更强从而生成了少量更难被还原的硅酸钴或铝酸钴物种, 故还原峰向高温区移动。在我们之前关于嵌入式催化剂的研究中也发现过同样的现象^[19]。

2.1.5 NH₃-TPD 结果

催化剂表面的酸性中心可以促进费托合成反应产物的二次反应, 即芳构化反应。由催化剂的 NH₃-TPD 图(图 7) 可知, 3 种催化剂都有两个脱附峰, 它们分别归属于 NH₃ 分子在弱酸和强酸中心位置上的脱附^[32]。在分子筛体系中, 这两个峰也分别与分子筛上的 Lewis 和 Brønsted (桥连的 Al—OH—Si 基) 酸性位点的 NH₃ 脱附有关^[33-34]。从图 7 中可以看到, Co/SiO₂ 催化剂的两个脱附峰的峰面积均比两个分子筛催化剂的脱附峰面积小, 并且脱附的温度也更低, 说明 Co/SiO₂ 催化剂的酸强度与酸量均小于另外两个分子筛催化剂, 而这也是其芳烃选择性最低的原因。催化剂酸性是影响其芳构化反应程度的一个重要因素。表 2 中列出了 3 种催化剂的酸量分布及对比, 可以看到嵌入式 Co@HZSM-5 催化剂拥有最多的酸性位, 而 Co/SiO₂ 催化剂的酸中心最少。此外, 传统的负载型 Co/HZSM-5 催化剂中酸

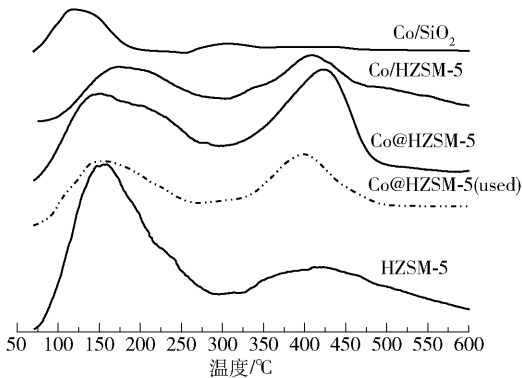


图 7 3 种 Co 基催化剂的 NH₃-TPD 曲线

Fig. 7 NH₃-TPD profiles of three Co-based catalysts

中心数量也远低于嵌入式催化剂,这主要是由于负载型 Co/HZSM-5 催化剂在制备过程中 Co 前驱体盐与酸中心发生了离子交换,占据了部分酸中心;另

一方面,负载型催化剂中存在的一些较大的 Co_3O_4 颗粒会堵塞孔道,也在一定程度上影响了 $\text{NH}_3\text{-TPD}$ 表征结果。

表2 3种Co基催化剂以及HZSM-5的酸性数据
Table 2 The acidity of three Co-based catalysts and HZSM-5

催化剂	弱酸面积	强酸面积	弱酸面积分数/%	强酸面积分数/%	总酸量/($\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$)
Co/SiO ₂ (fresh)	3 909. 63	1 475. 30	68. 02	25. 67	67. 22
Co/HZSM-5 (fresh)	3 823. 34	5 156. 07	42. 56	57. 39	112. 09
Co@ HZSM-5 (fresh)	16 059. 33	14 952. 21	51. 76	48. 19	387. 12
Co@ HZSM-5 (used)	10 238. 05	8 574. 99	54. 41	45. 58	234. 84
HZSM-5	23 351. 77	13 569. 20	62. 67	36. 42	430. 73

此外,我们还考察了反应前后嵌入式 Co@ HZSM-5 催化剂的酸性中心变化情况。由图 7 可以看出,催化剂的酸中心数量在反应后有少量的减少,但仍然保持在较高的水平。反应后酸性中心的少量减少可能是因为一部分的酸位点被反应产物和少量积碳覆盖^[35]。

2.2 合成气直接制芳烃催化性能

将所制备的 3 种催化剂在合成气直接制芳烃反应中进行了催化性能评价,反应条件为温度 260 ℃,压力 1 MPa, $W/F = 5\text{ g}\cdot\text{h}/\text{mol}$, H_2/CO 体积比 2。图 8 是 3 种不同 Co 基催化剂在 10 h 反应中的转化率-时间曲线,可以明显地看出嵌入式分子筛催化剂在反应中保持了良好的稳定性。反应 10 h 后,嵌入式 Co@ HZSM-5 催化剂的 CO 转化率维持在 60% 左右。相比之下,负载型 Co/HZSM-5 催化剂在 10 h 后的 CO 转化率仅为 47%。出现此种现象的原因一方面是由于负载型 Co/HZSM-5 催化剂中 Co_3O_4 颗粒的粒径更大(表 1),在堵塞分子筛孔道的同时也导致了更低的表面活性位数量,因而造成更低的转化率;另一方面,由表 3 的产物分布数据可知,负载型 Co/HZSM-5 催化剂中生成了更多的长链 C_{13+} 产物,孔道中长链液相产物的存在也会进一步影响反应物的扩散^[36],特别是 CO 的扩散效率,因而造成了更低的 CO 转化率。值得注意的是 Co/SiO₂ 催化剂的 CO 转化率要高于 Co/HZSM-5 催化剂,这是由于虽然 Co/SiO₂ 催化剂中生成了更多的长链 C_{13+} 液相产物,但是介孔 SiO₂ 载体比分子筛具有更大的孔径,使得反应物受扩散限制的影响较小。

此外,3 种催化剂的反应产物分布有很大的区别。如表 3 所示,Co/SiO₂ 催化剂上的长链 C_{13+} 产物

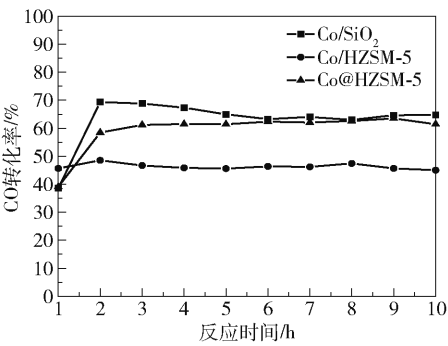


图8 3种Co基催化剂的反应活性曲线
Fig. 8 CO conversion with time on stream over three Co-based catalysts

选择性明显高于其他两类分子筛催化剂,而芳烃的选择性仅为 1.4%。这是因为 Co/SiO₂ 催化剂中含有较少的酸性位点,特别是 Brønsted 酸中心的缺失导致其不能有效促进费托合成反应产物的芳构化反应发生。相较于 Co/SiO₂,负载型 Co/HZSM-5 催化剂的 C_{13+} 长链烃选择性降低至 8.3%,且 C_{5+} 中芳烃的选择性提高至 9.8%,这说明了分子筛孔道限域结构和酸性位点在合成气直接制芳烃反应中是至关重要的。相比之下,所合成的嵌入式 Co@ HZSM-5 催化剂显示出最高的芳烃选择性(达到 20.3%),并且反应产物中 C_{13} 以上的长链烃选择性仅有 1.9%,这是由于费托合成反应的低碳中间产物发生芳构化反应产生大量芳烃,使得长链产物的选择性迅速降低;而嵌入式催化剂中充足的酸中心数量以及适宜的酸强度有效保障了芳构化反应的稳定进行。同时这种分子筛包覆活性相纳米颗粒的特殊结构有效发挥了分子筛孔道结构的限域择形效应,在抑制长链产物生成的同时有效促进了芳烃的生成。

另外,由表 4 可以发现 Co@ HZSM-5 嵌入式催化剂的芳烃产物主要集中于轻质芳烃 ($\text{C}_6 + \text{C}_7 +$

表 3 3 种 Co 基催化剂的 STA 反应性能数据
Table 3 STA performances of three Co-based catalysts

催化剂	CO 转化率/ %	CO ₂ 选择性 ^{a)} / %	选择性/%					C(不含积碳)/ %
			C ₁	C ₂ ~ C ₄	C ₅ ~ C ₁₂	C ₁₃ +	芳烃 ^{b)}	
Co/SiO ₂	69.4	1.5	13.4	11.7	54.8	20.1	1.4	90.1
Co/HZSM-5	47.4	0.6	20.9	18.3	52.5	8.3	9.8	90.5
Co@HZSM-5	62.6	1.4	24.8	18.9	54.4	1.9	20.3	91.4

反应条件: $T=260\text{ }^{\circ}\text{C}$, $p=1.0\text{ MPa}$, $W/F=5\text{ g}\cdot\text{h/mol}$, $V(\text{H}_2):V(\text{CO})=2$; 还原条件: $T=400\text{ }^{\circ}\text{C}$, 常压, $W/F=2.5\text{ g}\cdot\text{h/mol}$, $V(\text{Ar}):V(\text{H}_2)=1:19$, 还原时间 10 h。
a—CO₂ 选择性基于 TCD 计算; b—芳烃在全部 C₅₊ 中的比例; 芳烃产物主要为苯、甲苯和二甲苯(邻、间、对二甲苯)、三甲苯(连、偏、均三甲苯), 此外还有微量的乙苯和萘生成。

C₈), 总选择性为 72.71%。相反, Co/HZSM-5 负载型催化剂的轻质芳烃(C₆ + C₇ + C₈) 选择性只有 48.16%, 重质芳烃的选择性达到了 51.84%。由 2.1 节 XRD 表征结果以及 N₂ 吸附-脱附表征结果可知, 对于 Co@HZSM-5 催化剂而言, 由于生成的嵌入式结构并未受到活性组分的影响, 费托合成反应产物在金属活性物种上生成后随即在分子筛内部孔道的酸性位点发生芳构化反应, 主要生成轻质芳烃, 而且由于 Co@HZSM-5 嵌入式催化剂分子筛粒径较小(~2 μm) 同时具有一定的介孔结构, 这两者促进了反应产物的快速扩散, 使得生成的芳烃主要以轻质芳烃为主。相反, 负载型 Co/HZSM-5 催化剂活性物种在负载和焙烧过程中与分子筛载体相互作用, 不可避免地影响分子筛酸性, 使得这种催化剂更有利于生成重质芳烃; 另外此种催化剂的分子筛粒径较大(~5 μm), 产物扩散性能较差, 芳构化反应生成的轻质芳烃会在分子筛孔道中进一步缩聚, 从而导致芳烃分布向高碳数移动使得反应失活。

表 4 芳烃相对选择性分布
Table 4 Aromatics relative selectivity distribution

样品	芳烃相对选择性/%				
	C ₆	C ₇	C ₈	C ₉	C ₉ +
Co/HZSM-5	3.80	4.57	39.79	39.89	11.95
Co@HZSM-5	7.32	26.89	38.50	22.98	4.31

为了考察所有催化剂在合成气直接制芳烃反应过程中的积碳情况, 对所有反应后催化剂进行了 TG-DTA 分析, 结果如图 9 所示。催化剂在 200 °C 以下的失重是因为杂质与吸收的水分的蒸发, 在 200 °C 以上的重量损失是因为积碳的燃烧^[37]。从图 9 中可以明显观察到 Co/SiO₂ 的积碳量最大。这是因为 Co/SiO₂ 催化剂具有更大的介孔孔径, 由于没有限域效应而生

成了大量的长链烃产物, 这也与表 3 的实验结果相一致。分子筛结构的限域效应和酸性中心的协同作用有效抑制了长链烃类的生成, 故 Co/HZSM-5 与 Co@HZSM-5 催化剂积碳量低于 Co/SiO₂。但是 Co/HZSM-5 的失重率小于 Co@HZSM-5, 这是因为两者的转化率不同(Co/HZSM-5 为 47.4%, Co@HZSM-5 为 62.6%), 使得在 Co/HZSM-5 催化剂表面积累的产物要少于 Co@HZSM-5^[38]。

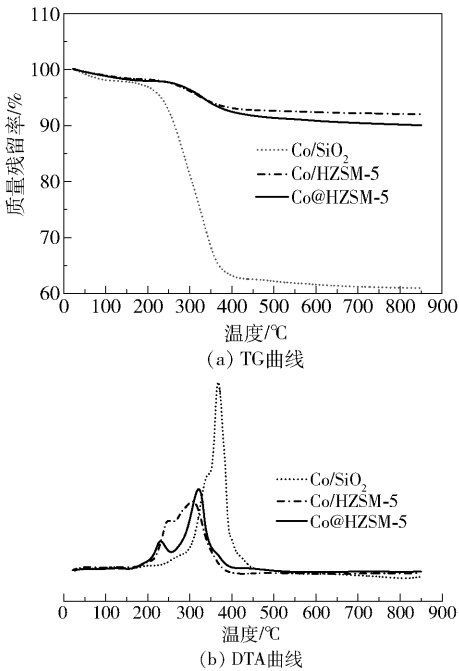


图 9 3 种 Co 基催化剂反应后的 TG 与 DTA 曲线
Fig. 9 TG and DTA profiles of three spent Co-based catalysts

3 结论

本文通过分步晶化方法合成出嵌入式结构的 Co@HZSM-5 催化剂, 并应用到合成气直接转化制

芳烃反应中。在温度为 260 ℃, 压力为 1 MPa, $W/F = 5 \text{ g} \cdot \text{h}/\text{mol}$, $V(\text{H}_2):V(\text{CO}) = 2$ 的反应条件下, CO 单程转化率可达 60% 以上, 同时油相产物中芳烃选择性超过 20%。对催化剂的详细表征结果表明, 嵌入式 Co@HZSM-5 分子筛催化剂相较于传统的负载型 Co/HZSM-5 分子筛催化剂以及 Co/SiO₂ 催化剂具有更多的酸中心和适宜的酸强度, 有效促进了费托合成反应低碳产物的二次芳构化反应。此外, 由于在合成分子筛过程中通过分步晶化方法将活性金属纳米颗粒嵌入至分子筛晶体, 既保证了金属活性相以及分子筛结构的稳定, 同时还存在一定的多级孔结构; 分子筛的择形限域效应以及多级孔的结构有效抑制了长链烃的生成, 减少了积碳的产生。这些独特的性质使得嵌入式 Co@HZSM-5 分子筛催化剂可以有效促进费托合成反应低碳产物的二次芳构化反应, 提高芳烃的选择性, 同时具有优异的抗积碳稳定性能。

参考文献:

- [1] XU Y F, LIU J G, WANG J, et al. Selective conversion of syngas to aromatics over Fe₃O₄@MnO₂ and hollow HZSM-5 bifunctional catalysts [J]. ACS Catalysis, 2019, 9(6): 5147-5156.
- [2] NIZIOLEK A M, ONEL O, FLOUDAS C A. Production of benzene, toluene, and xylenes from natural gas via methanol: process synthesis and global optimization[J]. AIChE Journal, 2016, 62(5): 1531-1556.
- [3] NIZIOLEK A M, ONEL O, GUZMAN Y A, et al. Biomass-based production of benzene, toluene, and xylenes via methanol: process synthesis and deterministic global optimization[J]. Energy & Fuels, 2016, 30(6): 4970-4998.
- [4] VAN DER LAAN G P, BEENACKERS A A C M. Kinetics and selectivity of the Fischer-Tropsch synthesis: a literature review[J]. Catalysis Reviews, 1999, 41(3-4): 255-318.
- [5] CHENG K, GU B, LIU X L, et al. Direct and highly selective conversion of synthesis gas into lower olefins: design of a bifunctional catalyst combining methanol synthesis and carbon-carbon coupling[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2016, 55(15): 4725-4728.
- [6] LEE S, SARDESAI A. Liquid phase methanol and dimethyl ether synthesis from syngas[J]. Topics in Catalysis, 2005, 32(3-4): 197-207.
- [7] 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.
- [8] XU Y, LI J, LI W J, et al. Direct conversion of CO and H₂O into liquid fuels under mild conditions [J]. Nature Communications, 2019, 10(1): 1389.
- [9] SHAFER W D, GNANAMANI M K, GRAHAM U M, et al. Fischer-Tropsch: product selectivity-the fingerprint of synthetic fuels [J]. Catalysts, 2019, 9(3): 259.
- [10] 刘意. 调控费托合成产物分布高效合成低碳烯烃的研究 [D]. 北京: 北京化工大学, 2015.
LIU Y. Research on the efficient synthesis of low-carbon olefins by regulating the distribution of Fischer-Tropsch synthesis products [D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2015. (in Chinese)
- [11] DRY M E. High quality diesel via the Fischer-Tropsch process-a review [J]. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 2002, 77(1): 43-50.
- [12] YANG J H, PAN X L, JIAO F, et al. Direct conversion of syngas to aromatics [J]. Chemical Communications, 2017, 53(81): 11146-11149.
- [13] CHENG K, ZHOU W, KANG J C, et al. Bifunctional catalysts for one-step conversion of syngas into aromatics with excellent selectivity and stability [J]. Chem, 2017, 3(2): 334-347.
- [14] ZHAO B, ZHAI P, WANG P F, et al. Direct transformation of syngas to aromatics over Na-Zn-Fe₅C₂ and hierarchical HZSM-5 tandem catalysts [J]. Chem, 2017, 3(2): 323-333.
- [15] LIU J Y, CHEN J F, ZHANG Y. Direct synthesis of Co@Al-MCM-41 catalyst from conventional Co/SiO₂ catalyst [J]. RSC Advances, 2015, 5(77): 62931-62935.
- [16] CHEN Y M, QIU B C, LIU Y, et al. An active and stable nickel-based catalyst with embedment structure for CO₂ methanation [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2020, 269: 118801.
- [17] WANG N, SUN Q M, BAI R S, et al. In situ confinement of ultra-small Pd clusters within nanosized silicalite-1 zeolite for highly-efficient hydrogen generation catalysis [J]. Journal of the American Chemical Society, 2016, 138(24): 7484-7487.
- [18] SHAO J, FU T J, MA Q, et al. Controllable synthesis of nano-ZSM-5 catalysts with large amount and high strength of acid sites for conversion of methanol to hydrocarbons [J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2019, 273: 122-132.
- [19] LIU J Y, CHEN J F, ZHANG Y. Cobalt-imbedded zeo-

- lite catalyst for direct syntheses of gasoline via Fischer-Tropsch synthesis[J]. *Catalysis Science & Technology*, 2013, 3(10): 2559–2564.
- [20] ZHANG J, WANG L, SHAO Y, et al. A Pd@ zeolite catalyst for nitroarene hydrogenation with high product selectivity by sterically controlled adsorption in the zeolite micropores[J]. *Angewandte Chemie*, 2017, 129(33): 9879–9883.
- [21] XU Y, LIU J G, MA G Y, et al. Effect of iron loading on acidity and performance of Fe/HZSM-5 catalyst for direct synthesis of aromatics from syngas[J]. *Fuel*, 2018, 228: 1–9.
- [22] SHUAI L, WANG L, ZHANG J H, et al. On the role of active phase in Fischer-Tropsch synthesis: experimental evidence of CO activation over single-phase cobalt catalysts[J]. *ACS Catalysis*, 2018, 8(9): 7787–7798.
- [23] YANG J H, GONG K, MIAO D Y, et al. Enhanced aromatic selectivity by the sheet-like ZSM-5 in syngas conversion[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2018, 35: 44–48.
- [24] ZHANG Y, WU S D, XU X, et al. Ethane aromatization and evolution of carbon deposits over nanosized and micro-sized Zn/ZSM-5 catalysts[J]. *Catalysis Science & Technology*, 2020, 10(3): 835–843.
- [25] ZHANG C D, KWAK G, PARK H G, et al. Light hydrocarbons to BTEX aromatics over hierarchical HZSM-5: effects of alkali treatment on catalytic performance[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2019, 276: 292–301.
- [26] HWANG Y K, CHANG J S, PARK S E, et al. Microwave fabrication of MFI zeolite crystals with a fibrous morphology and their applications[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2005, 44(4): 556–560.
- [27] DAI C Y, ZHANG A F, LIU M, et al. Hollow alveolus-like nanovesicle assembly with metal-encapsulated hollow zeolite nanocrystals[J]. *ACS Nano*, 2016, 10(8): 7401–7408.
- [28] ZHENG J, CHU W, ZHANG H, et al. CO oxidation over $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ catalysts: effects of porous structure of silica and catalyst calcination temperature[J]. *Journal of Natural Gas Chemistry*, 2010, 19(6): 583–588.
- [29] ABDEL GHAFAR H H, ALI G A M, FOUAD O A, et al. Enhancement of adsorption efficiency of methylene blue on $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ nanocomposite[J]. *Desalination and Water Treatment*, 2015, 53(11): 2980–2989.
- [30] KANG S H, RYU J H, KIM J H, et al. ZSM-5 supported cobalt catalyst for the direct production of gasoline range hydrocarbons by Fischer-Tropsch synthesis[J]. *Catalysis Letters*, 2011, 141(10): 1464–1471.
- [31] TAVASOLI A, MALEK ABBASLOU R M M, DALAI A K. Deactivation behavior of ruthenium promoted Co/ γ - Al_2O_3 catalysts in Fischer-Tropsch synthesis[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2008, 346(1): 58–64.
- [32] JARVIS J, WONG A, HE P, et al. Catalytic aromatization of naphtha under methane environment: effect of surface acidity and metal modification of HZSM-5[J]. *Fuel*, 2018, 223: 211–221.
- [33] XU Y B, LIU D P, LIU X H. Conversion of syngas toward aromatics over hybrid Fe-based Fischer-Tropsch catalysts and HZSM-5 zeolites[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2018, 552: 168–183.
- [34] MA D, ZHANG W P, SHU Y Y, et al. MAS NMR, ESR and TPD studies of Mo/HZSM-5 catalysts: evidence for the migration of molybdenum species into the zeolitic channels[J]. *Catalysis Letters*, 2000, 66(3): 155–160.
- [35] GERCEKER D, MOTAGAMWALA A H, RIVERA-DONES K R, et al. Methane conversion to ethylene and aromatics on PtSn catalysts[J]. *ACS Catalysis*, 2017, 7(3): 2088–2100.
- [36] VISWANADHAM N, SAXENA S K, KUMAR J, et al. Catalytic performance of nano crystalline H-ZSM-5 in ethanol to gasoline (ETG) reaction[J]. *Fuel*, 2012, 95: 298–304.
- [37] WANG S R, YIN Q Q, GUO J F, et al. Improved Fischer-Tropsch synthesis for gasoline over Ru, Ni promoted Co/HZSM-5 catalysts[J]. *Fuel*, 2013, 108: 597–603.
- [38] GHANBARI B, ZANGENEH F K, RIZI Z T, et al. Highly efficient production of benzene-free aromatics from methanol over low-Si/Al-ratio alkali-modified Fe/Zn/HZSM-5[J]. *ACS Omega*, 2018, 3(12): 18821–18835.

Cobalt-embedded zeolite catalysts for the direct conversion of syngas to aromatics

XI LanPing QIU BaoCheng LIU Yi ZHANG Yi*

(College of Chemical Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: Given the low yields of aromatics, severe coke deposit formation, and harsh reaction conditions required, there are still many challenges to be overcome in the direct conversion of syngas to aromatics. In this study, we have synthesized bifunctional Co@HZSM-5 zeolite catalysts by a two-step crystallization method. The physical and chemical properties of the catalysts, including sample morphology, crystal phase, acidity, reduction performance, and coke deposition, were characterized by XRD, N₂ physical adsorption, SEM, NH₃-TPD, H₂-TPR, and TG-DTA. Their catalytic performance in the direct conversion of syngas to aromatics was evaluated in a fixed bed reactor. The results show that the bifunctional Co@HZSM-5 zeolite catalyst has more acid sites and more suitable acid strength than Co/HZSM-5 and Co/SiO₂ catalysts prepared by traditional impregnation methods. Meanwhile, the novel structure of the Co@HZSM-5 in which the active metal nanoparticles are embedded in the host enhances the stability of the active phase structure, and allows the shape-selective confinement effect of HZSM-5 to be exerted. Therefore, the embedded Co@HZSM-5 catalyst can effectively promote the aromatization reaction of low-carbon products of the Fischer-Tropsch synthesis reaction, and improve the selectivity for aromatics by inhibiting the generation of long-chain hydrocarbons and coke deposition.

Key words: syngas; aromatics; embedded catalyst; Co@HZSM-5; coupled reaction

(责任编辑:吴万玲)