

# 费托合成钴基催化剂HCl中毒热力学研究

孙雪<sup>1</sup>, 杨弘<sup>2\*</sup>, 王小荣<sup>3</sup>

<sup>1</sup>云南农业大学资源与环境学院, 云南 昆明

<sup>2</sup>烟台市环保工程咨询设计院有限公司, 山东 烟台

<sup>3</sup>云南聚祥司法鉴定中心, 云南 楚雄

收稿日期: 2024年7月8日; 录用日期: 2024年8月20日; 发布日期: 2024年8月29日

## 摘要

为探究HCl对费托合成钴基催化剂的中毒机制, 采用HSC Chemistry 5.0软件对200°C~350°C范围内钴基催化剂HCl中毒热力学进行模拟计算。结果表明: 钴基催化剂与HCl单独存在或与CO共存会引起中毒, 其中毒产物以CoCl<sub>2</sub>为主; 费托合成钴基催化剂中, HCl不会对载体SiO<sub>2</sub>产生影响。

## 关键词

费托合成, 钴基催化剂, HCl, 中毒, 热力学

# Thermodynamic Study of HCl Poisoning in Cobalt-Based Catalysts for Fischer-Tropsch Synthesis

Xue Sun<sup>1</sup>, Hong Yang<sup>2\*</sup>, Xiaorong Wang<sup>3</sup>

<sup>1</sup>College of Resources and Environment, Yunnan Agricultural University, Kunming Yunnan

<sup>2</sup>Yantai Environmental Protection Engineering Consulting and Design Institute Co. Ltd., Yantai Shandong

<sup>3</sup>Yunnan Juxiang Judicial Appraisal Centre, Chuxiong Yunnan

Received: Jul. 8<sup>th</sup>, 2024; accepted: Aug. 20<sup>th</sup>, 2024; published: Aug. 29<sup>th</sup>, 2024

## Abstract

In order to investigate the poisoning mechanism of HCl on cobalt-based catalysts for Fischer-Tropsch synthesis, the thermodynamics of HCl poisoning of cobalt-based catalysts in the temperature range of 200°C~350°C was simulated by using HSC Chemistry 5.0 software. The results

\*通讯作者。

showed that coexistence of cobalt-based catalysts with HCl alone or with CO would be poisoned, and its toxic product was dominated by  $\text{CoCl}_2$ ; HCl would not affect  $\text{SiO}_2$  in Fischer-Tropsch synthesised cobalt-based catalysts.

## Keywords

Fischer-Tropsch Synthesis, Cobalt-Based Catalysts, HCl, Toxicity, Thermodynamic

Copyright © 2024 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



## 1. 引言

随着我国对能源需求量不断增大,石油和煤炭等资源的储量岌岌可危,其开采利用会对环境产生负面影响。而费托合成技术能缓解对环境和能源的担忧,通过将产物继续加工处理后能产生清洁燃料等多种高附加值的化工产品,可以替代石油产品[1]。

费托合成(Fischer-Tropsch)是在温度为  $200^\circ\text{C}\sim 350^\circ\text{C}$ , 压力为  $0.5\sim 5\text{ MPa}$  将合成气( $\text{CO}$  和  $\text{H}_2$ )转化成烃类[2] [3]。通常情况下合成气中可能会含有  $\text{HCl}$ 、 $\text{H}_2\text{S}$ 、 $\text{PH}_3$ 、 $\text{CS}_2$  等气态杂质,会导致催化剂中毒进而影响催化剂的活性[4] [5]。目前,对于气态杂质引起的钴基催化剂失活主要集中在硫化物和氮化物,并且微量硫或微量氮就能导致催化剂失活[6]。Visconti 等[7]研究了  $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$  催化剂的硫中毒,实验证明,硫含量与催化剂活性呈负相关,当硫含量达到  $2000\ \mu\text{g/g}$  时会导致催化剂完全失活。Saib 等[8]研究了不同氮化物对钴基催化剂的中毒作用,结果表明,钴基催化剂的失活取决于氮化物的种类和含量,其失活是可逆的。除此之外,专门针对合成原料气氛下  $\text{HCl}$  中毒的热力学研究报道有限。

费托合成催化剂最主要的两个部分是活性成分和载体。铁、钴、钨和镍能作为费托合成催化剂的活性成分,但钨基催化剂成本高,镍基催化剂难以进行催化,故铁和钴被广泛应用于工业[5] [9] [10]。铁基催化剂活性低,适合于生产低碳烯烃[11],而钴基催化剂增长 F-T 链的能力强、活性高、反应稳定且不易中毒,被认为是一种良好的催化剂[12]。因此,本文主要对钴基催化剂进行研究。此外,良好的催化剂载体可以提供高比表面积[13]。费托合成催化剂的载体主要是  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$  等[14]。其中, $\text{SiO}_2$  的比表面积较高,有利于后续金属的分散[15]。本文以  $\text{Co}/\text{SiO}_2$  催化剂为研究对象,并对  $\text{Co-HCl}$ 、 $\text{Co-HCl-CO}$ 、 $\text{Co-HCl-H}_2$ 、 $\text{SiO}_2\text{-HCl}$ 、 $\text{SiO}_2\text{-HCl-CO}$ 、 $\text{SiO}_2\text{-HCl-H}_2$  反应体系进行热力学模拟计算,并讨论了可能产生的中毒产物,为延长催化剂寿命和降低成本提供理论参考。

## 2. 热力学计算与分析

### 2.1. 热力学计算基础

根据纯物质的物理性质和热化学属性,按照吉布斯自由能最小原理,采用 HSC Chemistry 5.0 软件对钴基催化剂  $\text{HCl}$  中毒热力学进行模拟计算。计算前通过前查阅资料对可能产生的化学产物进行了分析[16]。计算时输入的压力为  $101.325\text{ KPa}$ , 温度范围是  $200^\circ\text{C}\sim 350^\circ\text{C}$ , 升温步长为  $10^\circ\text{C}$ 。

### 2.2. 热力学分析

#### 2.2.1. $\text{Co-HCl}$ 体系

体系中  $\text{HCl}$  单独存在时,与催化剂中的活性组分  $\text{Co}$  可能发生的反应见式(1)~(5)。图 1 是通过 HSC

Chemistry 5.0 软件计算得到的反应式(1)~(5)吉布斯自由能( $\Delta G$ )随温度变化的关系。由图 1 可知, 在 200℃~350℃时, 该体系内仅反应(1)的  $\Delta G < 0$ , 其余反应的  $\Delta G > 0$ 。由此可见, 反应(1)能自发向右进行, HCl 单独存在时会导致钴基催化剂失活,  $\text{CoCl}_2$  是该体系产生的中毒产物。此外, 该反应的  $\Delta G$  随温度的升高而升高, 表明升高温度能缓解钴基催化剂的失活。

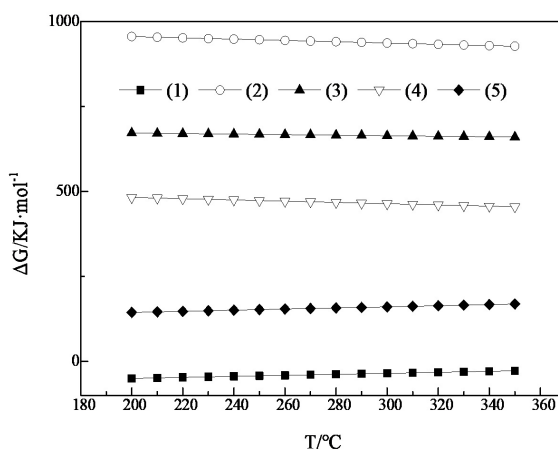
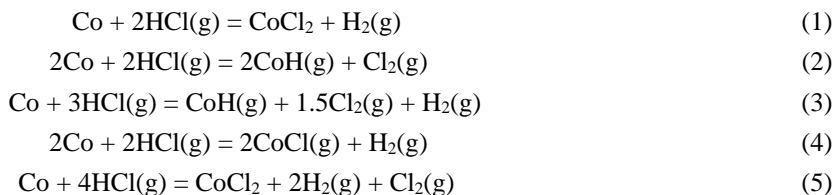


Figure 1. Relationship between Gibbs energy and temperature of equation (1)~(5)  
图 1. 式(1)~(5)的吉布斯自由能与温度的关系

### 2.2.2. Co-HCl-CO 体系

体系中 HCl 与 CO 共存时, 与催化剂中的活性组分 Co 可能发生的反应见式(6)~(12)。反应式(6)~(12)的吉布斯自由能与温度的关系见图 2。由图 2 可知, 在 200℃~350℃时, 该体系内仅反应(6)的  $\Delta G < 0$ , 其余反应的  $\Delta G > 0$ 。因此, 反应式(6)能自发向右进行。C 和  $\text{CoCl}_2$  是该体系产生的中毒产物。

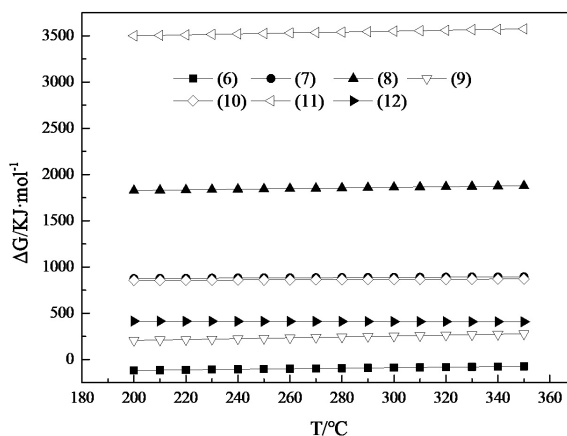
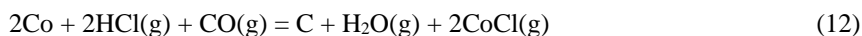
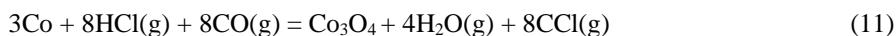
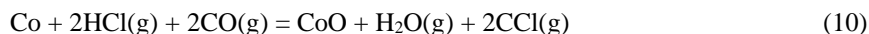
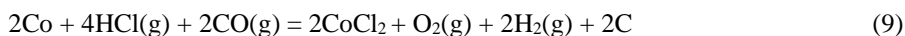
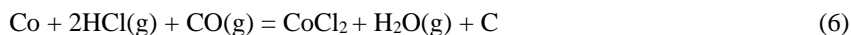


Figure 2. Relationship between Gibbs energy and temperature of equation (6)~(12)  
图 2. 式(6)~(12)的吉布斯自由能与温度的关系



### 2.2.3. Co-HCl-H<sub>2</sub> 体系

体系中 HCl 与 H<sub>2</sub> 共存时, 与催化剂中的活性组分 Co 可能发生的反应见式(13)~(14)。图 3 是反应式(13)~(14)的吉布斯自由能与温度的关系。由图 3 可知, 两个反应的  $\Delta G$  与温度呈负相关, 并且  $\Delta G > 0$ , 表明该系列反应不能自发向右进行, 不会造成钴基催化剂中毒。

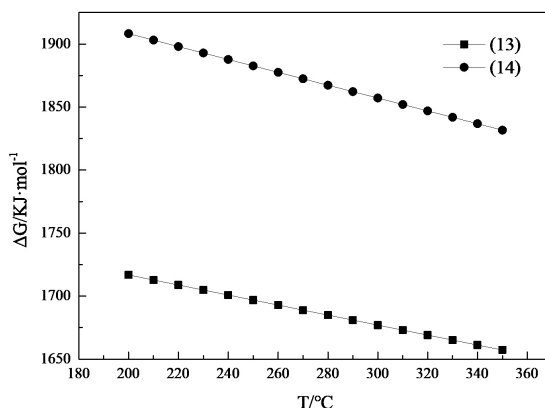
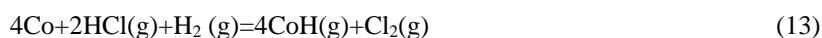


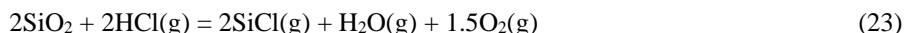
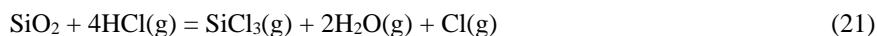
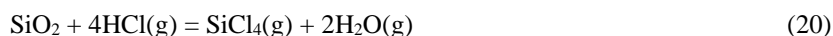
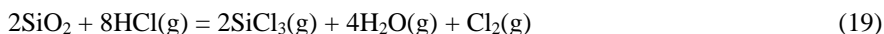
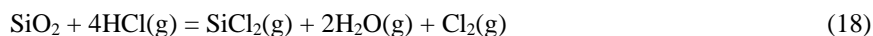
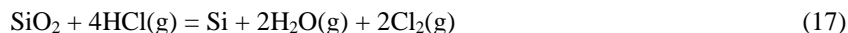
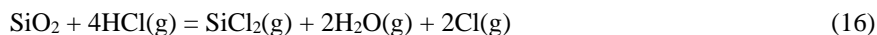
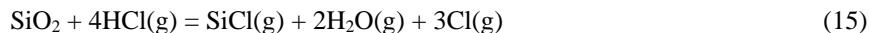
Figure 3. Relationship between Gibbs energy and temperature of equation (13)~(14)

图 3. 式(13)~(14)的吉布斯自由能与温度的关系

## 2.3. SiO<sub>2</sub>载体与 HCl、CO、H<sub>2</sub> 共存催化剂反应体系

### 2.3.1. SiO<sub>2</sub>-HCl 体系

当 SiO<sub>2</sub> 作为催化剂的载体时, 体系中仅存在 HCl 时, 其可能发生的反应见式(15)~(36)。图 4 是反应式(15)~(36)的吉布斯自由能与温度的关系。在图 4 中可以观察到在 200°C~350°C 范围内时, 所有反应式的  $\Delta G > 0$ , 且  $\Delta G$  与温度的变化不明显。由此表明, HCl 不会对载体 SiO<sub>2</sub> 产生影响。



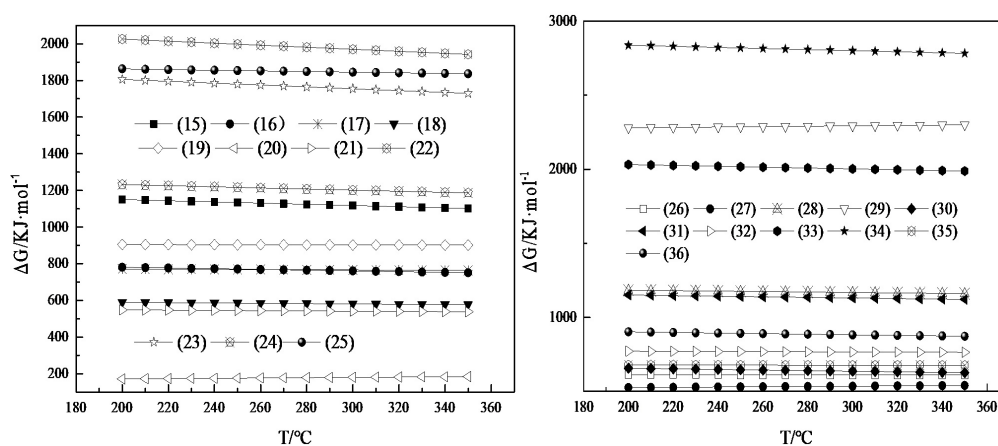
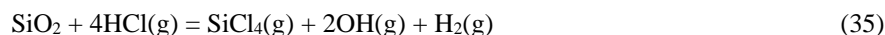
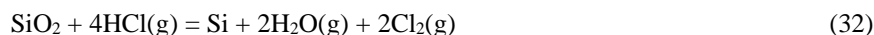
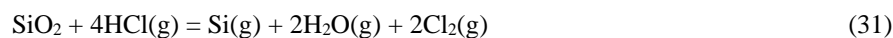
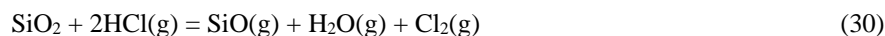
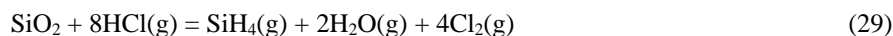
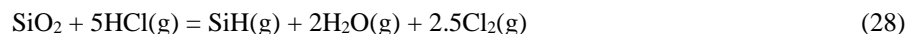
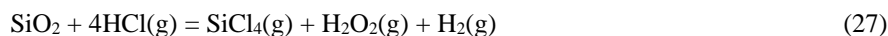
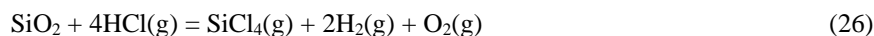
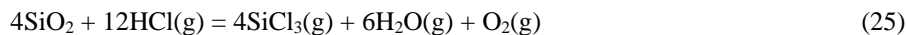
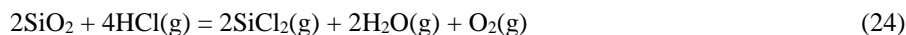
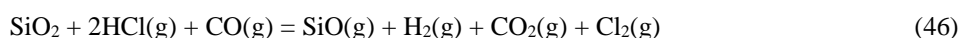
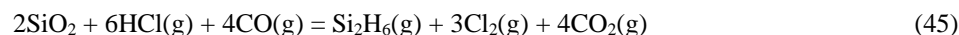
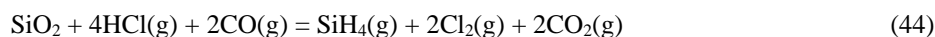
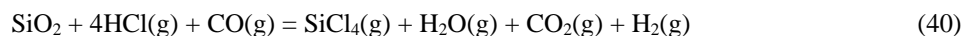
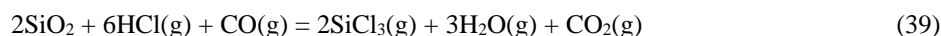
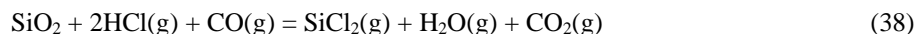
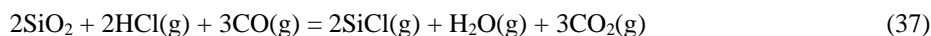


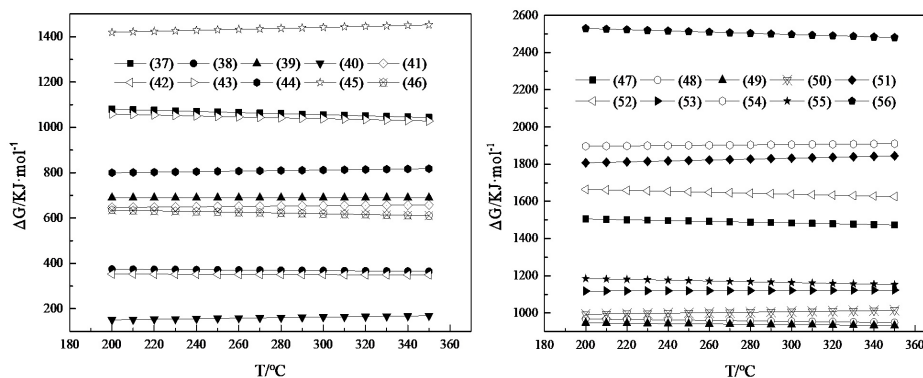
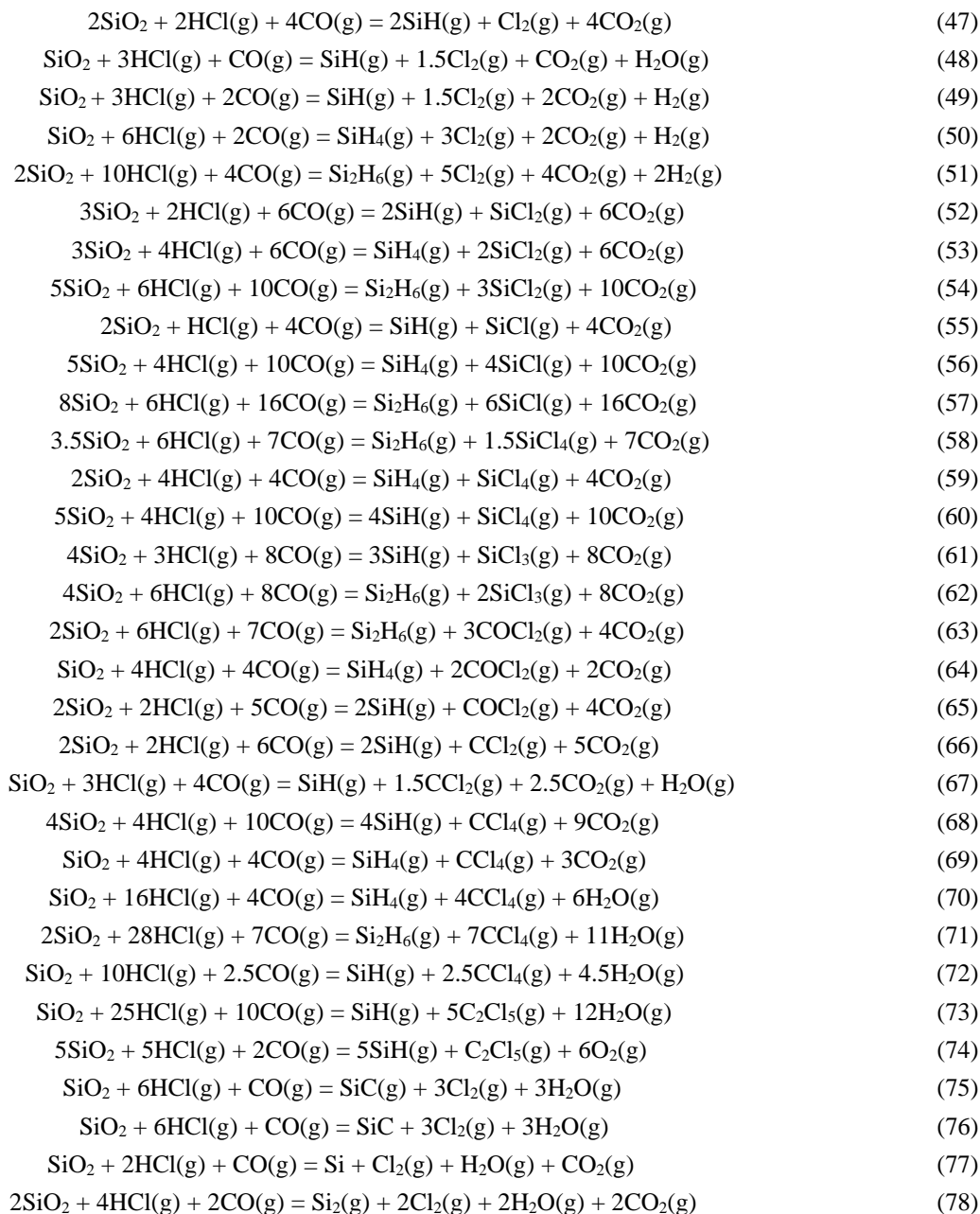
Figure 4. Relationship between Gibbs energy and temperature of equation (15)~(36)

图 4. 式(15)~(36)的吉布斯自由能与温度的关系

### 2.3.2. SiO<sub>2</sub>-HCl-CO 体系

SiO<sub>2</sub>载体与 HCl 和 CO 共存时，三者可能发生的反应见式(37)~(78)。图 5 是反应式(37)~(78)的吉布斯自由能与温度的关系。由图 5 可知，在 200℃~350℃时，所有反应式的 ΔG > 0。因此，该体系内的反应不会自发向右进行，合成气中的燃料气体 CO 和杂质气体 HCl 共存时也不会对载体 SiO<sub>2</sub> 产生影响。





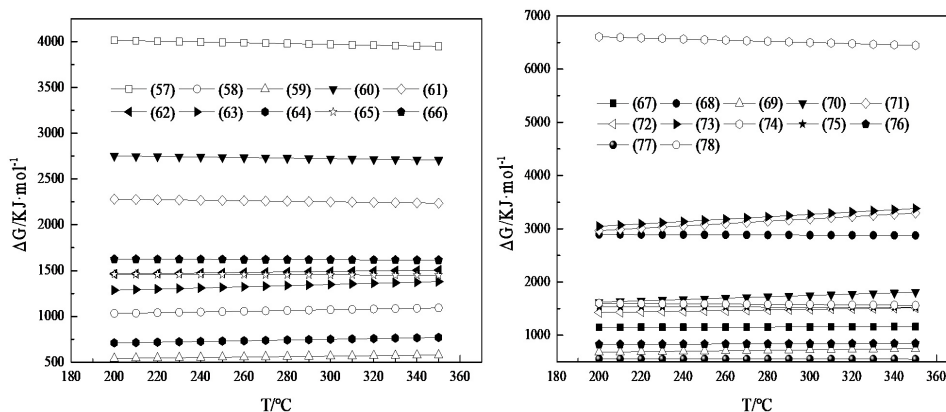


Figure 5. Relationship between Gibbs energy and temperature of equation (37)~(78)

图 5. 式(37)~(78)的吉布斯自由能与温度的关系

### 2.3.3. SiO<sub>2</sub>-HCl-H<sub>2</sub> 体系

SiO<sub>2</sub> 载体与 HCl 和 H<sub>2</sub> 共存时可能发生的反应见式(79)~(88)。图 6 是反应式(79)~(88)的吉布斯自由能与温度的关系。由图 6 可知，在 200℃~350℃时，所有反应式的 ΔG > 0，并且大部分反应的 ΔG 值集中在 500~1000 KJ/mol。由此表明，该体系内的反应不能自发向右进行。

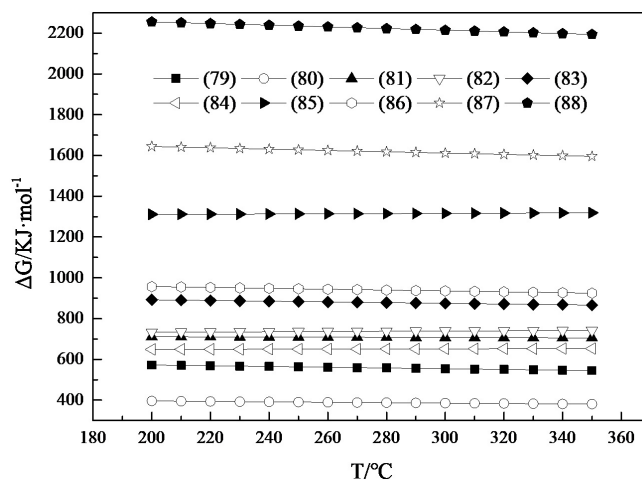
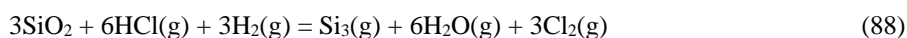
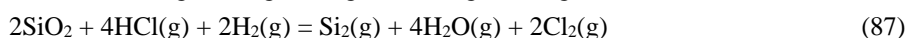
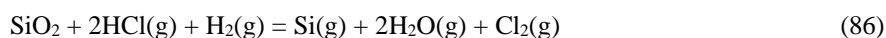
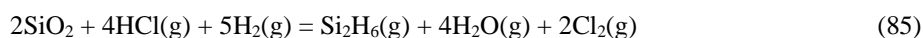
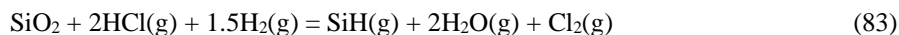
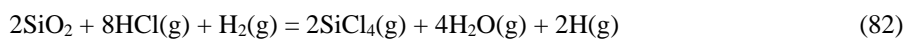
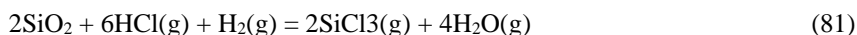
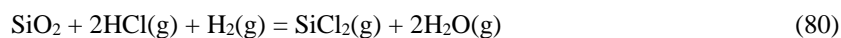
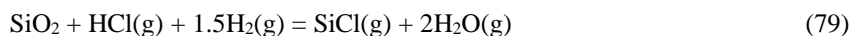


Figure 6. Relationship between Gibbs energy and temperature of equation (79)~(88)

图 6. 式(79)~(88)的吉布斯自由能与温度的关系

## 4. 结论

(1) 在 200℃~350℃操作温度范围内, 体系中仅存在 HCl 时, 与催化剂中的活性组分 Co 会产生中毒产物  $\text{CoCl}_2$ 。

(2) 体系中共存 CO 时, Co 对 HCl 的抗毒性较差, 会产生中毒产物 C 和  $\text{CoCl}_2$ 。

(3) 在 200℃~350℃操作温度范围内, HCl 无论是单独存在还是与合成气( $\text{CO}$ 、 $\text{H}_2$ )共存时, 均不能与  $\text{SiO}_2$  发生反应。表明费托合成钴基催化剂中, HCl 不会对  $\text{SiO}_2$  产生影响。因此,  $\text{SiO}_2$  适合作为钴基催化剂的载体。

## 参考文献

- [1] 周心悦, 薛同晖, 李福双, 等. 费托合成铁基催化剂研究进展[J]. 当代化工, 2022, 51(12): 2957-2963.
- [2] 侯朝鹏, 夏国富, 李明丰, 等. F-T 合成催化剂羰基硫中毒热力学分析[J]. 燃料化学学报, 2012, 40(1): 68-74.
- [3] 吴建民, 孙启文, 张宗森, 等. 钴基费托合成催化剂硫中毒热力学分析[J]. 化学工程, 2020, 48(7): 48-52.
- [4] 蒋明, 何永美, 李元, 等. 铜基低温水汽变换催化剂 HF 中毒热力学分析[J]. 化学工程师, 2016, 30(3): 18-22.
- [5] Shafer, W., Gnanamani, M., Graham, U., Yang, J., Masuku, C., Jacobs, G., *et al.* (2019) Fischer-Tropsch: Product Selectivity—The Fingerprint of Synthetic Fuels. *Catalysts*, **9**, Article 259. <https://doi.org/10.3390/catal9030259>
- [6] 何若南, 秦绍东, 李加波, 等. 钴基费托合成催化剂失活机理及再生研究进展[J]. 化工进展, 2021, 40(z1): 182-190.
- [7] Visconti, C.G., Lietti, L., Forzatti, P. and Zennaro, R. (2007) Fischer-Tropsch Synthesis on Sulphur Poisoned  $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$  Catalyst. *Applied Catalysis A: General*, **330**, 49-56. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2007.07.009>
- [8] Saib, A.M., Moodley, D.J., Ciobică, I.M., Hauman, M.M., Sigwebela, B.H., Weststrate, C.J., *et al.* (2010) Fundamental Understanding of Deactivation and Regeneration of Cobalt Fischer-Tropsch Synthesis Catalysts. *Catalysis Today*, **154**, 271-282. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2010.02.008>
- [9] 邱会东, 王世杰, 原金海, 等. 合成气制备液体燃料费托合成催化剂的研究进展[J]. 应用化工, 2016, 45(12): 2351-2353.
- [10] 李昕, 吕帅帅, 张晓昕. 钴基费-托合成催化剂研究进展[J]. 应用化工, 2023, 52(4): 1225-1230.
- [11] 姚程, 吴小龙, 王俊, 等. 碱处理 HY 分子筛负载 Co 基催化剂对费-托合成反应的催化性能[J]. 石油炼制与化工, 2024, 55(5): 53-57.
- [12] 黄礼春, 王缠和, 周建强, 等. 费托合成钴基催化剂助剂研究进展[J]. 现代化工, 2020, 40(9): 56-60.
- [13] Adeleke, A.A., Liu, X., Lu, X., Moyo, M. and Hildebrandt, D. (2020) Cobalt Hybrid Catalysts in Fischer-Tropsch Synthesis. *Reviews in Chemical Engineering*, **36**, 437-457. <https://doi.org/10.1515/revce-2018-0012>
- [14] Hodala, J.L., Moon, D.J., Reddy, K.R., Reddy, C.V., Kumar, T.N., Ahamed, M.I., *et al.* (2021) Catalyst Design for Maximizing  $\text{C}_{5+}$  Yields during Fischer-Tropsch Synthesis. *International Journal of Hydrogen Energy*, **46**, 3289-3301. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.12.021>
- [15] Munirathinam, R., Pham Minh, D. and Nzihou, A. (2018) Effect of the Support and Its Surface Modifications in Cobalt-Based Fischer-Tropsch Synthesis. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **57**, 16137-16161. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.8b03850>
- [16] 姚守拙, 朱元保, 何双娥. 元素化学反应手册[M]. 长沙: 湖南教育出版社, 1998.