

## 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

吕兆坡, 唐浩东, 刘采来, 刘化章\*

浙江工业大学催化研究所, 浙江杭州 310032

**摘要:** 以不同浓度硝酸处理的活性炭 (AC) 为载体, 制备了 Co-Zr-La/AC 催化剂, 并考察了其催化 CO 加氢制备高碳醇 (C<sub>6</sub> 以上) 的反应性能. 通过 Boehm 滴定法和 N<sub>2</sub> 物理吸附考察了各 AC 的表面性质, 并采用 CO 化学吸附、程序升温还原和 X 射线衍射对催化剂进行了表征. 结果表明, 经硝酸处理后, AC 表面酸性基团 (如羧基和内酯基) 的数量增加, 同时催化剂样品上 Co 和 Co<sub>2</sub>C 晶相衍射峰强度也发生变化, 从而使催化剂上 CO 转化率从 9.9% 提高到 65.3%, 但醇选择性从 62.3% 降低到 40.5%. 当用 4.6 mol/L 硝酸处理 AC 时, 相应催化剂上的金属态 Co 和 Co<sub>2</sub>C 的比例较为适宜, 从而提高了高碳醇在醇中的分布, 达 40.3%.

**关键词:** 合成气; 高碳醇; 活性炭; 钴; 铈; 镧; 硝酸; 酸性基团

**中图分类号:** O643      **文献标识码:** A

收稿日期: 2011-03-01. 接受日期: 2011-04-15.

\*通讯联系人. 电话/传真: (0571)88320063; 电子信箱: cuihua@zjut.edu.cn

## Effect of Acid Pretreatment of Activated Carbon (AC) on Catalytic Performance of Co-Zr-La/AC Catalysts for Higher Alcohols Production from Syngas

LÜ Zhaopo, TANG Haodong, LIU Cailai, LIU Huazhang\*

*Institute of Industrial Catalysis, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310032, Zhejiang, China*

**Abstract:** Activated carbon (AC) was treated with nitric acid of different concentrations prior to the preparation of Co-Zr-La/AC higher alcohol synthesis catalysts. The effect of acid pretreatment on the catalyst activity was studied. The surface properties of the samples were investigated by Boehm titration and N<sub>2</sub> physisorption. And the Co dispersion, reduction properties, and physical structure of the catalysts were characterized by CO chemisorption, temperature-programmed reduction, and X-ray diffraction (XRD), respectively. The results show that the nitric acid pretreatment causes the surface oxygen groups on the AC surface increase significantly and the XRD peak intensities of Co and Co<sub>2</sub>C in the catalysts vary dramatically. As a result, CO conversion increases from 9.9% to 65.3%, and the selectivity for total alcohol decreases from 62.3% to 40.5%. Although total alcohol selectivity decreases after the pretreatment, the selectivity for C<sub>6+</sub> alcohols increases from about 12.6% to 40.3% when there are suitable amounts of Co and Co<sub>2</sub>C active sites in the catalyst that is treated with 4.6 mol/L nitric acid.

**Key words:** syngas; higher alcohol; activated carbon; cobalt; zirconium; lanthanum; nitric acid; acidic group

Received 1 March 2011. Accepted 15 April 2011.

\*Corresponding author. Tel/Fax: +86-571-88320063; E-mail: cuihua@zjut.edu.cn

高碳醇 (C<sub>6+</sub>醇) 是合成增塑剂、表面活性剂和洗涤剂精细化学品的的基础原料, 附加值高, 具有广泛的应用前景. 由合成气制混合醇的催化剂主要包括改性的 Cu-Zn-Al 甲醇合成催化剂、Cu-Fe 催化剂、碱金属掺杂的 Mo 基催化剂和改性的 Co 等费托合成催化剂<sup>[1~4]</sup>, 但产物醇以 C<sub>1</sub>~C<sub>5</sub> 醇为主, 而有关由合成

气制备高碳醇的报道较少. 苏运来等<sup>[4~6]</sup>分别用熔融法和共沉淀法制备了合成气制备醇的 Cu-Fe 基催化剂, 发现醇选择性高达 57.9%, 其中 C<sub>2+</sub>醇占总醇的 70% 左右. 丁云杰等<sup>[7~9]</sup>报道了一种由合成气制高碳醇的 Co/AC 催化剂, 在适宜的助剂、还原和反应条件下, 醇选择性可高达 42.0%, 其中高碳醇含量可达

50.4%.

活性炭(AC)具有的高比表面积、丰富的孔结构和表面官能团,有利于Co物种在其表面的分散,并且基本上不形成难还原物种,可提高Co基催化剂活性.同时催化剂上形成的Co<sub>2</sub>C晶相有利于醇的生成,因此成为近年来高碳醇合成Co基催化剂载体的研究热点<sup>[8-12]</sup>.研究表明<sup>[13-16]</sup>,AC比表面积和孔体积及其表面官能团都有可能对催化剂上Co分散度乃至催化性能产生很大的影响.本文采用不同浓度硝酸处理AC,在不同程度上改变其比表面积、孔体积和表面酸性基团含量,考察了它们对Co-Zr-La/AC催化剂上合成气制高碳醇反应性能的影响.

## 1 实验部分

### 1.1 催化剂的制备

将18~36目的商业椰壳活性炭置于纯H<sub>2</sub>气氛下在850℃处理14h备用<sup>[17]</sup>,记为AC-0.分别用2.3, 4.6和6.9 mol/L的HNO<sub>3</sub>溶液在90℃下处理AC-0,洗涤至中性后,于110℃干燥12h备用,分别记为AC-1, AC-2和AC-3.

将上述AC-0~AC-3样品于110℃真空干燥6h,再将适量的Co, Zr和La的硝酸盐溶液滴加于其上,在室温阴干后,于90℃干燥8h,然后在N<sub>2</sub>气氛中于350℃焙烧3h即得一系列Co-Zr-La/AC催化剂,其组成均为15%Co, 1%Zr, 0.5%La(基于载体).

### 1.2 催化剂的评价

合成气制高碳混合醇反应在固定床反应器中进行,反应管内径为12mm,催化剂装填量为6ml,用粒度相同的石英砂等体积稀释.催化剂在常压下用纯H<sub>2</sub>分别在400和430℃还原12和1h.降至220℃后,切换成合成气( $n(\text{H}_2)/n(\text{CO})=2$ )进行反应,反应压力和空速分别为3.0MPa和1000h<sup>-1</sup>.反应经48h稳定后,气相产物以N<sub>2</sub>为内标气,采用岛津2014型气相色谱仪在线分析.液相产物经冷阱收集,静置,待水油相分层后,用分液漏斗分离、称重.油相产物(烃)采用氧化铝毛细柱和FID检测器分析,以面积归一法计算产物含量;水相含氧化合物采用外标法定量,用FFAP毛细柱和FID检测器分析.产物选择性以碳数选择性计算.

### 1.3 催化剂的表征

AC的比表面积、孔径和孔体积在Micromeritics

ASAP 2010型物理吸附仪上测定.样品先在250℃脱气处理5h,以N<sub>2</sub>为吸附质,在液氮温度下实验.

采用Boehm滴定法测定AC表面酸性基团的种类和数量.根据不同强度的碱与AC表面酸性基团的反应可能性对其进行定量与定性分析,即NaHCO<sub>3</sub>仅与AC表面的羧基反应,Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>与AC表面羧基和内酯基反应,而NaOH可与AC表面的羧基、内酯基和酚羟基反应.根据碱消耗量来计算相应酸性基团的含量<sup>[18]</sup>.

在Micromeritics Autochem 2910型化学吸附仪上进行CO脉冲吸附实验.催化剂装量为100mg,在纯H<sub>2</sub>流中升温至400℃,还原1h,切换成He吹扫0.5h后降至50℃,继续吹扫0.5h.用脉冲进气法定量通入CO,用TCD检测未被吸附的CO,根据峰面积计算出CO的化学吸附量,并以CO与Co的化学吸附计量数为1来讨论Co分散度.

X射线衍射(XRD)测试在日本理学D/max-rA型X射线衍射仪上进行. Cu K<sub>α</sub>光源,电压40kV,电流30mA,扫描速度0.2°/min,扫描范围 $2\theta=5^\circ\sim 75^\circ$ .

H<sub>2</sub>程序升温还原(H<sub>2</sub>-TPR)实验在自制的石英反应器内进行.称取50mg催化剂,在120℃通入He(99.999%)预处理2h,降温至80℃后切换成5% H<sub>2</sub>-95% Ar混合气(50ml/min),以10℃/min升温至900℃,用TCD检测耗氢量.

## 2 结果与讨论

### 2.1 催化剂的反应性能

表1为各Co-Zr-La/AC催化剂上CO加氢制备高碳醇的反应性能.由表可见,以未经硝酸处理的AC为载体时,相应催化剂上CO转化率仅为9.9%,但产物中醇选择性达62.3%,其中高碳醇占12.6%;AC经不同浓度硝酸处理后,相应催化剂活性显著增加,CO转化率达到40%以上,但醇选择性降至40%~45%,其中高碳醇含量略有提高.当采用的硝酸浓度为4.6mol/L时,相应Co-Zr-La/AC-2催化剂上总醇选择性和高碳醇含量均达最大,分别为45.3%和40.3%.酸处理的硝酸浓度为4.6mol/L较为适宜.

### 2.2 载体的结构性质

表2是硝酸处理前后AC的结构性质.由表可见,AC比表面积和孔体积均随着硝酸浓度的增大而略有降低,最可几孔径均在1.9nm左右,表明硝酸处

表 1 Co-Zr-La/AC 催化剂上 CO 加氢反应性能及产物分布  
Table 1 Performance of Co-Zr-La/AC catalysts and distribution of products

Sample	Conversion of CO (%)	Selectivity for products (%)				Distribution of alcohols (%)		
		CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	HC <sub>2+</sub>	ROH	CH <sub>3</sub> OH	C <sub>2</sub> -C <sub>5</sub>	C <sub>6+</sub>
Co-Zr-La/AC-0	9.9	4.9	14.5	18.3	62.3	30.2	57.2	12.6
Co-Zr-La/AC-1	65.3	1.4	33.2	24.9	40.5	29.8	46.6	23.6
Co-Zr-La/AC-2	44.8	1.1	28.2	25.4	45.3	20.6	39.1	40.3
Co-Zr-La/AC-3	53.4	2.0	31.4	24.0	42.6	24.6	55.9	19.5

Reaction conditions:  $n(\text{H}_2)/n(\text{CO}) = 2$ ,  $p = 3.0$  MPa,  $t = 220^\circ\text{C}$ . HC<sub>2+</sub>: Hydrocarbons with carbon numbers of 2–21; ROH: Total alcohol. AC-0, AC-1, AC-2, and AC-3 denote the activated carbon untreated with acid, treated with 2.3, 4.6, and 6.9 mol/L nitric acid, respectively.

表 2 活性炭载体的物理结构参数  
Table 2 Texture properties of activated carbon

Sample	$A_{\text{BET}}/(\text{m}^2/\text{g})$	Pore volume ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	Pore size (nm)
AC-0	1039	0.56	1.8
AC-1	974	0.53	1.9
AC-2	953	0.51	1.8
AC-3	947	0.49	1.9

理对 AC 织构性质的影响不大。

### 2.3 催化剂上 Co 分散度

表 3 为各 Co-Zr-La/AC 催化剂上 Co 分散度。由表可见, 相对于未经硝酸处理的催化剂, 用 2.3 mol/L 的硝酸处理时, 相应催化剂上 Co 的分散度略有提高; 随着硝酸浓度的增加, Co 分散度反而稍有下降。总体而言, AC 经硝酸处理对催化剂表面 Co 分散度的影响较小, 均在 3.0% 左右, 表明 Co 分散度不是导致催化剂性能改变的主要原因。

表 3 Co-Zr-La/AC 催化剂上 Co 分散度  
Table 3 Dispersion of Co on the surface of Co-Zr-La/AC catalysts

Sample	CO uptake ( $\mu\text{mol}/\text{g}_{\text{cat}}$ )	Co dispersion (%)
Co-Zr-La/AC-0	76.4	3.00
Co-Zr-La/AC-1	83.7	3.28
Co-Zr-La/AC-2	69.5	2.73
Co-Zr-La/AC-3	67.3	2.66

### 2.4 AC 表面的酸性基团

表 4 是用 Boehm 滴定法测定的各 AC 表面酸性基团的数量。由表可见, 未经硝酸处理的 AC 表面酸性基团的含量很低; 经硝酸处理后, AC 表面酸性基

表 4 活性炭表面酸性基团数量和总酸量  
Table 4 Amount of acidic sites on the surface of activated carbon

Sample	Amount of acidic sites (mmol/g)			Total amount (mmol/g)
	-COOH	-COOR	-OH	
AC-0	0.13	0.01	0.03	0.17
AC-1	0.35	0.35	0.15	0.85
AC-2	0.63	0.26	0.17	1.06
AC-3	0.79	0.56	0.24	1.59

团增加, 其中羧基、酚羟基及总基团的含量均随硝酸浓度的增加而增加, 而内酯基的数量却在硝酸浓度为 4.6 mol/L 时出现较低值。

结合表 1 可知, 未经硝酸处理时, AC 表面酸性较强的羧基和内酯基含量很低, 导致其吸附  $\text{Co}^{2+}$  的能力减弱, 降低了  $\text{Co}^{2+}$  进入载体孔道内的几率<sup>[19]</sup>, 这可能使得载体表面较多的 Co 在反应过程中与解离的 CO 形成较多的  $\text{Co}_2\text{C}$ , 使活性中心金属 Co 的数量减少, 导致催化剂活性下降。另外, 未经硝酸处理的 AC 表面存在少量的氯、硫等元素, 可能造成了部分活性中心 Co 的中毒<sup>[20]</sup>, 从而导致催化剂活性降低。另一方面, 未经硝酸处理的 AC 比表面积较大, 同时, 起固定活性中心作用的表面酚羟基<sup>[19]</sup>含量较低, 导致载体表面活性中心 Co 的间距较大, 不利于反应中间体的链增长, 从而减少了高碳链产物的形成。经硝酸处理后, AC 表面羧基和内酯基含量明显增加, 其吸附  $\text{Co}^{2+}$  的能力增强, 使得  $\text{Co}^{2+}$  容易进入到载体孔道内, 这就可能降低了反应过程中  $\text{Co}_2\text{C}$  的形成几率, 增加了活性中心 Co 数量和催化剂的热稳定性, 同时硝酸处理还可能除去 AC 表面少量有毒的氯、硫等元素, 从而提高了催化剂的活性<sup>[21–24]</sup>。另外, 载体比表面积减小和酚羟基含量的增加使其表面活性中心 Co 的间距较小, 有利于反应中间体的链增长, 提高了碳链增长几率乃至高碳链产物选择性。

但是当处理 AC 的硝酸浓度较大时, 会使其表面生成过多的羧基, 而过多的羧基往往表现出不稳定性, 尤其是一部分相邻的羧基基团会受热脱水形成其他基团, 从而导致催化剂上部分 Co 烧结或团聚, Co 分散度下降, 因而催化剂活性略有降低<sup>[25–27]</sup>。

### 2.5 催化剂的还原性能

图 1 为各 Co-Zr-La/AC 催化剂样品的  $\text{H}_2$ -TPR 谱。由图可见, 各催化剂分别在 200, 250, 350 和 520  $^\circ\text{C}$  左右出现还原峰, 其中 200  $^\circ\text{C}$  左右的肩峰可归属

为  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  的分解<sup>[28,29]</sup>, 250 °C 左右的为  $\text{Co}_3\text{O}_4$  还原为  $\text{CoO}$  的耗氢峰, 350 °C 左右的可归属于  $\text{CoO}$  还原为金属  $\text{Co}$  的过程, 520 °C 左右可能是高温时 AC 甲烷化的耗氢峰<sup>[28]</sup>. 还可以看出, 催化剂的还原温度随着处理载体所用硝酸浓度的增加而升高. 这是因为随着硝酸浓度的增加, AC 表面酸性基团的数量增加, 增强了载体与  $\text{Co}$  间的相互作用, 使得催化剂的还原变得困难. 但在本文的还原条件下, 催化剂上  $\text{Co}$  物种基本上可全部被还原为金属态  $\text{Co}$ , 因此催化剂活性的变化不是由还原后活性位金属态  $\text{Co}$  数量的差别造成的.

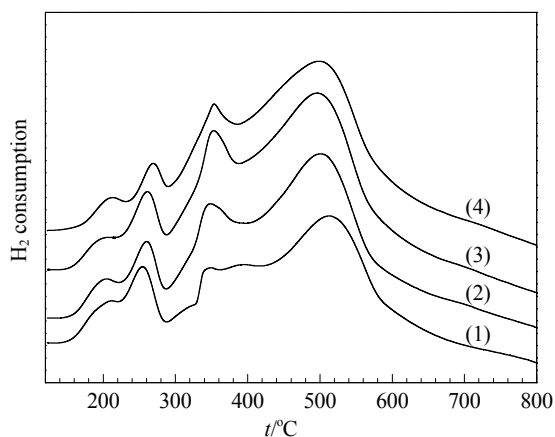


图 1 不同 Co-Zr-La/AC 催化剂的  $\text{H}_2$ -TPR 谱

Fig. 1.  $\text{H}_2$ -TPR profiles of Co-Zr-La/AC catalysts. (1) Co-Zr-La/AC-0; (2) Co-Zr-La/AC-1; (3) Co-Zr-La/AC-2; (4) Co-Zr-La/AC-3.

## 2.6 催化剂的物相结构

图 2(a) 为各 Co-Zr-La/AC 催化剂还原和钝化后的 XRD 谱. 由图可见, 还原后的各催化剂样品均出现金属态  $\text{Co}$  ( $2\theta=44.2^\circ$ ) 晶相的衍射峰, 还在  $36.8^\circ$  处出现  $\text{Co}_3\text{O}_4$  晶相的衍射峰, 但未出现明显的  $\text{Co}_2\text{C}$  衍射峰. 图 2(b) 是反应后催化剂样品的 XRD 谱. 由图可见, 反应后催化剂样品上主要存在金属态的  $\text{Co}$  ( $2\theta=44.2^\circ$  和  $47.6^\circ$ ) 和  $\text{Co}_2\text{C}$  ( $2\theta=37.0^\circ$ ,  $41.3^\circ$ ,  $42.6^\circ$  和  $45.7^\circ$ ) 晶相衍射峰, 但未出现  $\text{Co}_3\text{O}_4$  晶相衍射峰. 可以看出, 经纯  $\text{H}_2$  还原后, 催化剂样品上没有出现明显的  $\text{Co}_2\text{C}$  衍射峰, 说明在  $\text{H}_2$  中金属  $\text{Co}$  与载体间没有形成  $\text{Co}_2\text{C}$  晶体, 但在  $\text{CO}$  和  $\text{H}_2$  的反应氛围中, 催化剂上出现了明显的  $\text{Co}_2\text{C}$  晶体, 说明在反应过程中可能解离的  $\text{CO}$  与金属态  $\text{Co}$  发生反应, 导致了  $\text{Co}_2\text{C}$  的生成.

还可以看出, 不同浓度硝酸的处理对相应催化

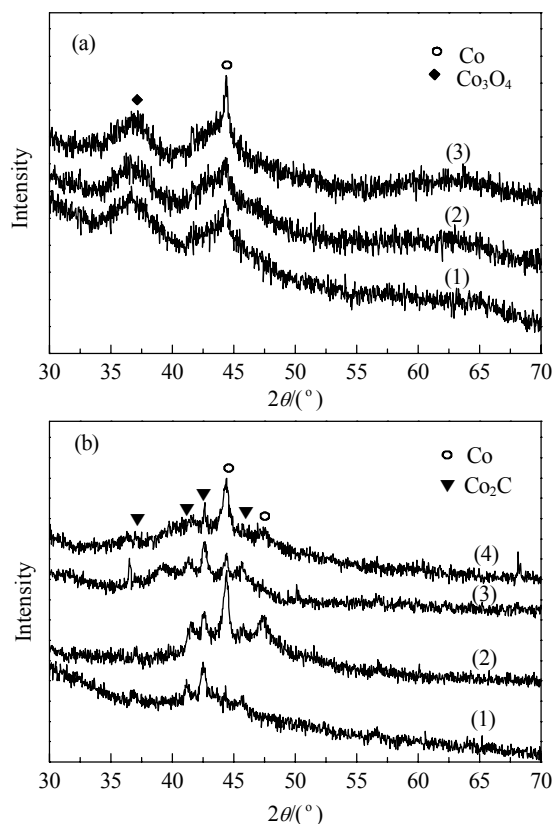


图 2 不同 Co-Zr-La/AC 催化剂的 XRD 谱

Fig. 2. XRD patterns of different Co-Zr-La/AC catalysts. (a) After reduction and passivation; (b) After reaction. (1) Co-Zr-La/AC-0; (2) Co-Zr-La/AC-1; (3) Co-Zr-La/AC-2; (4) Co-Zr-La/AC-3.

剂上金属态  $\text{Co}$  晶相衍射峰影响不同: 与 Co-Zr-La/AC-0 催化剂相比, AC 经 2.3 mol/L 硝酸处理后, 相应催化剂上金属态  $\text{Co}$  的衍射峰强度有所减弱, 峰宽略有增加, 说明催化剂上  $\text{Co}$  分散度有所提高; 而当硝酸浓度增加到 4.6 mol/L 时, 金属态  $\text{Co}$  衍射峰强度明显增强, 并且  $\text{Co}_3\text{O}_4$  晶相的衍射峰峰宽略有减小, 可认为此时  $\text{Co}$  的分散度稍有下降. 这与  $\text{CO}$  化学吸附结果一致.

由图 2(b) 可见, 反应后的 Co-Zr-La/AC-0 催化剂上  $\text{Co}_2\text{C}$  的衍射峰较强, 而金属态  $\text{Co}$  的衍射峰很弱; 但经硝酸处理后, 催化剂上金属态  $\text{Co}$  晶相衍射峰明显增强, 而  $\text{Co}_2\text{C}$  晶相的则略有减弱; 当硝酸浓度为 4.6 mol/L 时, 相应催化剂上  $\text{Co}_2\text{C}$  晶相的衍射峰最强, 而金属态  $\text{Co}$  晶相的衍射峰最弱.

Khodakov 等<sup>[30]</sup>认为, 催化剂上金属态  $\text{Co}$  的存在有利于  $\text{CO}$  的解离和多碳物种的生成. 熊建民等<sup>[31]</sup>也发现, 金属态  $\text{Co}$  晶相衍射峰的增强有利于提高  $\text{CO}$  转化率. Volkova 等<sup>[12]</sup>认为  $\text{Co}$  基催化剂上存

在的  $\text{Co}_2\text{C}$  晶相具有类贵金属性质, 能提供并促进非解离吸附的 CO 插入到烃基中形成醇, 故醇选择性随着  $\text{Co}_2\text{C}$  含量的增加而提高. 比较后可知, 经硝酸处理后, 催化剂样品上金属态 Co 晶相的衍射峰增强, 提高了其解离 CO 的能力, 因而 CO 转化率增加; 而催化剂上  $\text{Co}_2\text{C}$  晶相的衍射峰略有减弱, 导致非解离吸附的 CO 减少, 因而醇选择性下降. 比较不同浓度硝酸处理后催化剂反应后的 XRD 谱可知, 当硝酸浓度为 4.6 mol/L 时, 相应催化剂上金属态 Co 的衍射峰较弱, 可能造成金属态 Co 的活性位密度和数量略有减少, 因而其活性略有下降<sup>[32]</sup>; 但催化剂上  $\text{Co}_2\text{C}$  晶相衍射峰较强, 因此醇选择性稍有增加. 另外, 催化剂上  $\text{Co}_2\text{C}$  晶相衍射峰的强度顺序为 Co-Zr-La/AC-0 > Co-Zr-La/AC-2 > Co-Zr-La/AC-1 > Co-Zr-La/AC-3, 结合表 4 可知,  $\text{Co}_2\text{C}$  衍射峰强度的变化可能与载体表面内酯基的含量有关, 这与文献[7,33]结果一致.

由表 1 可知, Co-Zr-La/AC-2 催化剂表现出较高的高碳醇选择性, 这可能归因于硝酸处理对 AC 表面含氧基团的影响. 用不同浓度的硝酸处理 AC 可以改变其表面含氧基团的数量乃至 Co 与载体间的相互作用, 使催化剂在还原和反应的过程中出现不同强度的金属态 Co 和  $\text{Co}_2\text{C}$  的衍射峰. 众所周知, 金属态 Co 不仅是 CO 解离的活性中心, 也是碳链增长的必然要素. 而  $\text{Co}_2\text{C}$  虽然不能显著影响碳链增长, 但可促进非解离吸附 CO 插入烃基中形成醇类产物, 因而是提高产物醇选择性的重要因素. 所以高碳醇的生成并不能单纯依靠金属态的 Co 或  $\text{Co}_2\text{C}$ , 因为如果催化剂上只存在金属态的 Co 或者金属态的 Co 远远多于  $\text{Co}_2\text{C}$ , 如催化剂 Co-Zr-La/AC-3, 那么解离吸附的 CO 远远多于要插入烃基中非解离吸附的 CO, 使得大部分非解离吸附 CO 在烃基形成的初期(即碳链较短时)插入烃基中形成低碳醇, 降低了插入长链烃基的 CO 的量, 导致产物中高碳醇含量降低. 然而, 如果催化剂上  $\text{Co}_2\text{C}$  或者 Co 的量远远多于金属态的 Co, 如催化剂 Co-Zr-La/AC-0, 则非解离吸附的 CO 过多, 达到饱和的 CO 极易插入到起初形成的烃基(低碳烃基)中, 限制了长链烃基的形成. 另外, 很少的金属态 Co 也造成碳链增长几率降低, 导致长链烃基含量减少, 从而抑制了高碳醇的生成. 而当金属态 Co 和  $\text{Co}_2\text{C}$  较为适宜时, 如催化剂 Co-Zr-La/AC-2, 不但金属态 Co 能为碳链增长提供保障, 而且  $\text{Co}_2\text{C}$  也能

提供充足的非解离吸附的 CO, 这样既保证了中间产物长链烃基的生成, 也使催化剂能够提供充足的 CO 可以插入到长链烃基中, 从而促进高碳醇的生成.

### 3 结论

通过考察硝酸预处理 AC 对 Co-Zr-La/AC 催化剂上 CO 加氢合成高碳醇反应性能的影响, 发现硝酸处理可以显著提高催化剂活性, 同时也使得高碳醇在总醇中的含量增加. 硝酸处理能在一定程度上提高催化剂上金属态 Co 衍射峰的强度, 这是催化剂活性提高的主要因素; 但也使得催化剂上  $\text{Co}_2\text{C}$  衍射峰减弱, 从而降低了醇的选择性; 当用适宜浓度的硝酸处理 AC 后, 相应催化剂上金属态 Co 和  $\text{Co}_2\text{C}$  较为适宜, 从而促进高碳醇的生成.

### 参 考 文 献

- 1 Subramani V, Gangwal S K. *Energy Fuel*, 2008, **22**: 814
- 2 王峰云, 张慧, 辛勤, 吴世华, 黄维平, 戴丽珍, 陆大勋, 彭少逸. 催化学报 (Wang F Y, Zhang H, Xin Q, Wu Sh H, Huang W P, Dai L Zh, Lu D X, Peng Sh Y. *Chin J Catal*), 1994, **15**: 79
- 3 张业, 李永旺, 孙予罕, 钟炳, 汤丁亮, 徐富春, 王水菊. 催化学报 (Zhang Y, Li Y W, Sun Y H, Zhong B, Tang D L, Xu F Ch, Wang Sh J. *Chin J Catal*), 2000, **21**: 109
- 4 Zhang H T, Yang X M, Zhou L P, Su Y L, Liu Zh M. *J Nat Gas Chem*, 2009, **18**: 337
- 5 苏运来, 刘博, 裴素朋, 王向宇, 刘中民. 催化学报 (Su Y L, Liu B, Pei S P, Wang X Y, Liu Zh M. *Chin J Catal*), 2004, **25**: 683
- 6 Yang X M, Yan W, Su Y L, Zhou L P. *Fuel Process Technol*, 2010, **91**: 1168
- 7 焦桂萍, 丁云杰, 朱何俊, 李显明, 李经纬, 董文达, 裴彦鹏. 催化学报 (Jiao G P, Ding Y J, Zhu H J, Li X M, Li J W, Dong W D, Pei Y P. *Chin J Catal*), 2009, **30**: 825
- 8 焦桂萍, 丁云杰, 朱何俊, 李显明, 董文达, 李经纬, 吕元. 催化学报 (Jiao G P, Ding Y J, Zhu H J, Li X M, Dong W D, Li J W, Lü Y. *Chin J Catal*), 2009, **30**: 92
- 9 Jiao G P, Ding Y J, Zhu H J, Li X M, Li J W, Lin R H, Dong W D, Gong L F, Pei Y P, Lü Y. *Appl Catal A*, 2009, **364**: 137
- 10 Xiong J M, Ding Y J, Wang T, Yan L, Chen W M, Zhu H J, Lü Y. *Catal Lett*, 2005, **102**: 265
- 11 Ma W P, Ding Y J, Lin L W. *Ind Eng Chem, Res*, 2004, **43**: 2391
- 12 Volkova G G, Yurieva T M, Plyasova L M, Naumova M I, Zaikovskii V I. *J Mol Catal A*, 2000, **158**: 389
- 13 Kang M, Bae Y S, Lee C H. *Carbon*, 2005, **43**: 1512
- 14 Fraga M A, Mendes M J, Jordao E. *J Mol Catal A*, 2002,

- 179: 243
- 15 Torres G C, Jablonski E L, Baronetti G T, Castro A A, de Miguel S R, Scelza O A, Blanco M D, Pena Jimenez M A, Fierro J L G. *Appl Catal A*, 1997, **161**: 213
- 16 Okhlopkova L B, Lisitsyn A S, Likholobov V A, Gurrath M, Boehm H P. *Appl Catal A*, 2000, **204**: 229
- 17 Han W F, Liu H Zh, Zhu H. *Catal Commun*, 2007, **8**: 351
- 18 Boehm H P. *Carbon*, 1994, **32**: 759
- 19 Calvo L, Gilarranz M A, Casas J A, Mohedano A F, Rodriguez J J. *Ind Eng Chem, Res*, 2005, **44**: 6661
- 20 朱虹, 韩文峰, 柴海芳, 刘化章. 催化学报 (Zhu H, Han W F, Chai H F, Liu H Zh. *Chin J Catal*), 2007, **28**: 196
- 21 Lopez Ramon M V, Stoeckli F, Moreno-Castilla C, Carrasco-Marin F. *Carbon*, 1999, **37**: 1215
- 22 Li Y H, Lee C W, Gullett B K. *Fuel*, 2003, **82**: 451
- 23 Prado Burguete C, Linares Solano A, Rodriguez Reinoso F, Lecea C S M. *J Catal*, 1989, **115**: 98
- 24 潘崇根, 冯国全, 李瑛, 刘化章. 化学反应工程与工艺 (Pan Ch G, Feng G Q, Li Y, Liu H Zh. *Chem React Eng Technol*), 2010, **26**: 532
- 25 李晓芸, 马丁, 包信和. 催化学报 (Li X Y, Ma D, Bao X H. *Chin J Catal*), 2008, **29**: 259
- 26 郑超, 王榕, 荣成, 魏可镁. 工业催化 (Zheng Ch, Wang R, Rong Ch, Wei K M. *Ind Catal*), 2005, **13**(10): 31
- 27 韩文锋, 赵波, 霍超, 刘化章. 催化学报 (Han W F, Zhao B, Huo Ch, Liu H Zh. *Chin J Catal*), 2004, **25**: 194
- 28 王涛, 丁云杰, 熊建民, 陈维苗, 尹红梅, 何代平, 严丽, 林励吾. 催化学报 (Wang T, Ding Y J, Xiong J M, Chen W M, Yi H M, He D P, Yan L, Lin L W. *Chin J Catal*), 2005, **26**: 178.
- 29 Guerrero-Ruiz A, Sepulveda-Escribano A, Rodriguez-Ramos I. *Appl Catal A*, 1994, **120**: 71
- 30 Khodakov A Y, Chu W, Fongarland P. *Chem Rev*, 2007, **107**: 1692
- 31 熊建民, 丁云杰, 王涛, 吕元, 朱何俊, 罗洪原, 林励吾. 催化学报 (Xiong J M, Ding Y J, Wang T, Lü Y, Zhu H J, Luo H Y, Lin L W. *Chin J Catal*), 2005, **26**: 874
- 32 Coulter K E, Sault A G. *J Catal*, 1995, **154**: 56
- 33 Davis B H, Ocelli M L. *Fischer-Tropsch Synthesis*. Sasolburg: Elsevier B V, 2007. 45