

文章编号: 0253-2409(2015)10-1230-09

## Ru 添加对 Co/SiO<sub>2</sub> 费托合成催化剂性能的影响

邱成武<sup>1,2</sup>, 吴宝山<sup>1,3,4,\*</sup>, 常强<sup>1,2</sup>, 李永旺<sup>1,3,4</sup>

(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, 山西 太原 030001;

2. 中国科学院大学, 北京 100049; 3. 煤炭间接液化国家工程实验室, 北京 101407; 4. 中科合成油技术有限公司, 北京 101407)

**摘要:** 用初湿含浸法制备了不同 Ru 添加量的 Co/SiO<sub>2</sub> 模型催化剂, 然后进行 N<sub>2</sub> 物理吸附、XRD、H<sub>2</sub>-TPD、DRIFTS 等表征和微分固定床费托(F-T)反应评价。F-T 反应结果表明, 催化剂中添加 Ru 后, CO 转化率显著提高, TOF 值增大, CO<sub>2</sub> 和 CH<sub>4</sub> 选择性降低, 烯/烷比(O/P)降低。FT-IR 表征说明, 催化剂添加 Ru 后 Co-O 键的强度减弱, 相对应的 H<sub>2</sub>-TPR 也表明, 催化剂的还原度得到显著提高。还原后的催化剂 XRD 结果进一步证实, 加入 Ru 后, 催化剂无钴氧化物被检出, 并且当 Ru 添加量为 0.5% (质量分数) 时催化剂中金属钴主要以六方密堆(hcp)形式存在。CO-DRIFTS 结果显示, Ru 的加入使 CO 的吸收峰发生红移, 即 Ru 促进了 CO 的解离。H<sub>2</sub>-TPD 结果则表明, 随着 Ru 添加量的增加, 催化剂表面 CO<sub>ads</sub>/Co<sub>s</sub> 和 CO\*/Co<sub>s</sub> 增大, 这是 CH<sub>4</sub> 选择性降低的主要原因。

**关键词:** Ru; 钴催化剂; 表面吸附性; F-T 合成

**中图分类号:** O643.36 **文献标识码:** A

## Effect of ruthenium addition on the performance of Co/SiO<sub>2</sub> catalyst for Fischer-Tropsch synthesis

QIU Cheng-wu<sup>1,2</sup>, WU Bao-shan<sup>1,3,4,\*</sup>, CHANG Qiang<sup>1,2</sup>, LI Yong-wang<sup>1,3,4</sup>

(1. State Key Laboratory of Coal Conversion, Institute of Coal Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Taiyuan 030001, China;

2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China;

3. National Engineering Laboratory for Indirect Coal Liquefaction, Beijing 101407, China;

4. Synfuels China Technology CO. LTD., Beijing 101407, China)

**Abstract:** Three Co/SiO<sub>2</sub> catalysts doped with different amounts of Ru were prepared by incipient wetness impregnation. These catalysts were characterized by N<sub>2</sub> physisorption, XRD, H<sub>2</sub>-TPD, DRIFTS, etc.; their catalytic performance in Fischer-Tropsch (F-T) synthesis was investigated in a micro fixed-bed reactor. The F-T reaction results showed that the Co/SiO<sub>2</sub> catalysts doped with Ru exhibit higher CO conversion, higher turnover frequency (TOF), lower selectivity to CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub>, as well as lower ratio of olefin to paraffin, in comparison with undoped Co/SiO<sub>2</sub>. FT-IR spectra indicated that the Co-O bond in the as-prepared catalyst is weakened by the addition of Ru, which facilitates the reduction of the Co/SiO<sub>2</sub> catalysts; such results are also supported by the H<sub>2</sub>-TPR profiles and XRD patterns of the reduced catalysts. The main cobalt phase in the reduced catalyst with 0.5% (by weight) of Ru is in a hexagonal close packing (hcp) structure. CO-DRIFTS results revealed that the peak of linearly adsorbed CO is red-shifted by the addition of Ru, suggesting an improvement on the dissociation of adsorbed CO. CO-TPD results showed that the ratio of CO<sub>ads</sub>/Co<sub>s</sub> and CO\*/Co<sub>s</sub> on catalysts surface is increased by the addition of Ru, which may contribute to the decrease of the selectivity to CH<sub>4</sub> in F-T synthesis.

**Key words:** Ru; cobalt catalyst; surface adsorption; F-T synthesis

费托合成(即 F-T 合成或 F-T 反应)可将煤、天然气及其他含碳物质转化为清洁燃料, 具有重要的工业应用前景<sup>[1]</sup>。F-T 合成钴基催化剂具有水煤气变换反应活性低、合成气转化率高和碳烃选择性高<sup>[2]</sup>、稳定性好<sup>[3]</sup>等优点, 受到研究者的广泛关注。但因为钴元素的地壳储量较低、价格较高, 故钴基 F-T 催化剂一般采用负载型。常用的载体有 SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、TiO<sub>2</sub> 等, 但这些载体会与钴物种产生相互作用,

形成一些难还原的物质, 降低了催化剂的还原度。而目前研究者们普遍认为, 金属钴是 F-T 反应的活性物种, 钴氧化物(尤其是 CoO)的存在会促进 CH<sub>4</sub> 和 CO<sub>2</sub> 的生成<sup>[4]</sup>, 从而降低了原料气的利用率。

影响催化剂还原性的因素有: 催化剂制备方法<sup>[5-7]</sup>、载体的选用<sup>[2,8,9]</sup>、制备过程中的其他操作如还原方式<sup>[10]</sup>及焙烧温度<sup>[11]</sup>的选取等。除此之

Received: 2015-03-10; Revised: 2015-05-16.

\* Corresponding author: Tel: +86-10-69667779, E-mail: wbs@sxicc.ac.cn.

The project was supported by the National Natural Science Foundation of China (21273261).

国家自然科学基金(21273261)资助项目

外,添加助还原剂(如贵金属 Ru、Pt、Pd、Re 等)是改善催化剂还原性能最常用的方法,而且在提高催化剂还原度的同时还可调变催化剂的本征反应活性、增加催化剂的稳定性等<sup>[5,11]</sup>。其中,Ru 作为 F-T 反应催化剂的助剂得到广泛关注,不仅是由于其显著的助还原效率,而且 Ru 作为 F-T 反应催化剂具有优异的反应性能——较高的 CO 转化率、高碳烃选择性和低副反应等<sup>[12]</sup>。Trépanier 等<sup>[13]</sup>研究 Ru 对碳纳米管负载的钴催化剂影响时发现,Ru 可同时改善催化剂的还原性和分散性,提高 F-T 合成的反应速率和高碳烃的选择性。Park 等<sup>[14]</sup>用溶剂热法制备了不同 Ru 含量的 CoRu<sub>x</sub> 纳米粒子然后负载于  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 上,结果发现,Ru 的添加显著提高了催化剂的还原性和 F-T 反应性,CH<sub>4</sub> 选择性降低、C<sub>5+</sub> 选择性升高,烯/烷比降低。他们认为这是催化剂中的 Ru 和 Co 接触紧密,产生了较好的 Co-Ru 协同作用。

CO 和 H<sub>2</sub> 在催化剂表面的吸附是 F-T 合成反应的必经步骤,吸附 CO 和 H<sub>2</sub> 的存在状态深刻影响 F-T 反应的活性及选择性等。而目前关于 Ru 助剂对钴催化剂表面的吸附性影响的研究报道较少,因此,研究运用 TPD 和 DRIFTS 等表征手段及固定床微分反应器来考察助剂 Ru 对钴基 F-T 合成催化剂的吸附和反应性能的影响。

## 1 实验部分

### 1.1 催化剂的制备

商业白炭黑(SiO<sub>2</sub>-W, 165 m<sup>2</sup>/g, 太原开诚化工)作为催化剂载体活性较差,故用硝酸铵(NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>, AR, 天津北辰方正试剂厂)溶液对其进行处理<sup>[15]</sup>。将白炭黑置于 50 g/L 的 NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>(aq) 中并在 80 °C 下搅拌 2.0 ~ 3.0 h, 洗涤干燥后在 500 °C 下焙烧 8 h, 得载体 SiO<sub>2</sub>-C。为使催化剂钴物种粒度均一,以水-乙二醇(ethylene glycol, 简记 EG, AR, 北京化工厂)混合溶液为溶剂<sup>[16]</sup>(H<sub>2</sub>O/(H<sub>2</sub>O+EG) 质量比为 0.92), 硝酸钴(Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, AR, 国药集团化学试剂有限公司)和亚硝酰硝酸钌(Ru(NO)NO<sub>3</sub>, Ru 元素含量为 5% (质量分数), 北京百灵威科技有限公司)为前驱体,用共浸渍法制备 Ru 含量为 0、0.1% (质量分数,  $n_{\text{Ru}}/n_{\text{Co}} = 0.00385$ ) 和 0.5% (质量分数,  $n_{\text{Ru}}/n_{\text{Co}} = 0.01926$ ) 的钴基催化剂,其中,钴负载量均为 15% (质量分数)。120 °C 干燥 10 h 后,置于 250 °C 中焙烧 10 h, 所得催化剂记作 Co<sub>x</sub>Ru/SiO<sub>2</sub>,  $x$  为 Ru 的质量分数。

### 1.2 催化剂的表征及 F-T 反应性能

催化剂的孔道性质在 Micromeritics-ASAP 2420 物理吸附仪上进行表征。样品先经 250 °C、压力 1.3 Pa 条件下处理 8 h, 然后采用静态法测定样品的 N<sub>2</sub> 等温吸脱附曲线。催化剂的物相结构用 Bruker AXS-D8 型 X 射线衍射仪(XRD, Co 靶,  $\lambda = 0.179 \text{ nm}$ )进行表征。根据 Scherrer 公式( $d = K\lambda/B\cos\theta$ ,  $B$  为半峰宽, 形状因子  $K$  取 0.89), Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 晶粒粒径由最强衍射峰(43.1°)得出;金属 Co<sup>0</sup> 颗粒粒径( $d(\text{Co}^0)$ )由经验公式  $d(\text{Co}^0) = 3/4d(\text{Co}_3\text{O}_4)$  获得。

程序升温实验在 Micromeritics ASAP 2920 化学吸附仪上进行。H<sub>2</sub>-TPR 实验方法为:称取 50 mg 催化剂于 U 型石英样品管中,然后在 10% H<sub>2</sub>/Ar 气氛中(流量 50 mL/min)从室温程序升温(升温速率 10 °C/min)至 900 °C。TPD 实验(H<sub>2</sub>-TPD 和 CO-TPD)过程如下:称取 200 mg 催化剂于样品管中,用纯 H<sub>2</sub> 在 350 °C 下还原 6 h, 然后切换成惰性气体吹扫至表面 H 完全脱附后降温至 45 °C, 再切换成 H<sub>2</sub> 或 5% CO/He( $\Phi$ ) 吸附至饱和,之后再用惰性气体吹扫 30 min 以除去弱吸附和气相组分,最后程序升温至 700 °C, 用热导检测器(TCD)和四极质谱(MS)检测脱附成分,质谱取  $m/z$  为 2、15、28、44、18 等信号。

傅里叶变换红外光谱实验在 Bruker VERTEX70 红外光谱仪上进行,样品用 KBr 稀释后压片、扫谱,可获得氧化态催化剂的透射红外光谱图(FT-IR)。CO 漫反射红外光谱实验(CO-DRIFTS)过程为:取 13 mg 样品在纯氢中 350 °C 下还原 6 h 后用 He 吹扫至表面吸附 H 完全脱附后,降至室温(20 °C), 切换为 10% CO/He( $\Phi$ ) 吸附至饱和之后,再切换成 He 吹扫至 CO 吸附信号基本消失。然后分别在 100、200、220 和 300 °C 等温度下进行吸脱附实验。

F-T 反应评价在微分固定床反应器中进行,用在线色谱(GC, Agilent 7890A)进行尾气产物全分析。取 0.200 g 催化剂稀释后装填到不锈钢反应管中,在 350 °C、常压、50 mL/min 纯 H<sub>2</sub> 中还原 6 h, 降温至 150 °C 后,切换成 H<sub>2</sub>/CO(体积比)=2 的合成气(Ar 内标,空速 30 000 mL/(g<sub>cat</sub>·h)),再缓慢调节到 1.25 MPa、220 °C 反应至稳态(20 h 以上)。

## 2 结果与讨论

### 2.1 N<sub>2</sub> 物理吸附表征

SiO<sub>2</sub>-W 载体在经过 NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> 处理后比表面积变小,孔径变大。处理后的载体 SiO<sub>2</sub>-C 负载钴后,比表面积、孔体积和孔径均减小;但 Ru 含量增加,催化剂的孔道性质未有明显变化,具体见表 1。因为 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 和 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 与载体中的阴阳离子发生了交换,占据原先载体中杂质离子的位置,形成了不稳定结构,而在高

温焙烧时,NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 和 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 分别以 NO<sub>2</sub> 和 NH<sub>3</sub> 形式挥发脱出,导致载体孔道坍塌,孔径变大,比表面积变小<sup>[15]</sup>。负载金属之后,催化剂的钴氧化物颗粒粒径大致相同(见图 1(a)),对载体孔道的堵塞情况相当,从而使得催化剂的比表面积、孔体积和孔径相近。

表 1 Co<sub>x</sub>Ru/SiO<sub>2</sub> 催化剂的孔道结构性质  
Table 1 Textural properties of the CoRu/SiO<sub>2</sub> catalysts

| Sample                  | BET surface area                     | BJH pore volume                       | BJH average pore         |
|-------------------------|--------------------------------------|---------------------------------------|--------------------------|
|                         | $A/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$ | $v/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$ | diameter $d_p/\text{nm}$ |
| Co05Ru/SiO <sub>2</sub> | 127.8                                | 0.67                                  | 21.0                     |
| Co01Ru/SiO <sub>2</sub> | 131.1                                | 0.64                                  | 19.2                     |
| Co00Ru/SiO <sub>2</sub> | 128.7                                | 0.64                                  | 19.7                     |
| SiO <sub>2</sub> -C     | 152.1                                | 0.88                                  | 23.3                     |
| SiO <sub>2</sub> -W     | 164.7                                | 0.89                                  | 21.6                     |

## 2.2 XRD 表征

图 1(a)为氧化态催化剂的 XRD 谱图,其中,各尖锐的衍射峰均归属于 Fd3m 空间群的 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>。由谢乐公式估算而得的 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 晶粒粒径均约为 10 nm。用纯 H<sub>2</sub> 在 350 °C 下还原 6 h 后,催化剂 Co00Ru/SiO<sub>2</sub> 有明显的 CoO 衍射峰存在,而添加 Ru 的催化剂中却只有金属钴的衍射峰被检出;还原态的催化剂中金属钴以六方(Co(hcp))和面心立方(Co(fcc))形式共存,但随着 Ru 含量的增加,

Co(hcp)含量增加。F-T 反应后,虽然检测出 CoO 的衍射峰,但催化剂中的 Co(hcp)仍能稳定存在。氧化态催化剂的晶粒粒径相同说明 Ru 的添加未能对催化剂中的钴产生分散作用。Co05Ru/SiO<sub>2</sub> 催化剂中的 Co(hcp)明显多于其他两者,说明一定范围内六方密堆结构的金属钌可以促进或稳定 Co(hcp)的存在<sup>[17]</sup>。各催化剂在经过 F-T 反应后,钴的 hcp 晶型仍能保持,说明在 F-T 反应时催化剂中金属钴虽然发生了部分氧化却未发生晶型转变。

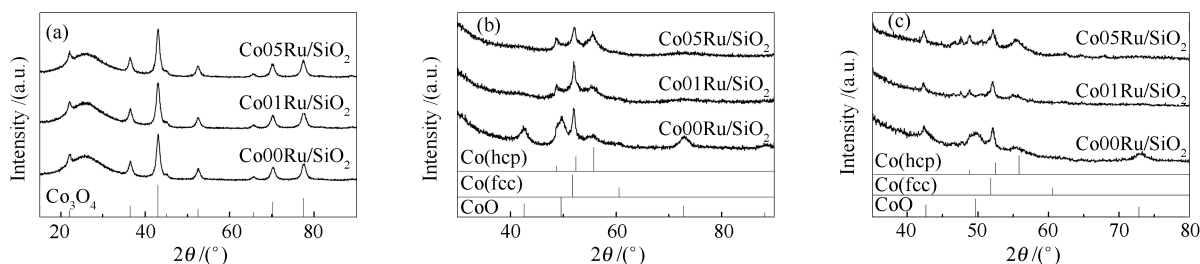


图 1 氧化态(a)、还原态(b)及反应后(c)Co<sub>x</sub>Ru/SiO<sub>2</sub> 催化剂的 XRD 谱图

Figure 1 XRD patterns of oxidized (a), reduced (b) and used (c) Co<sub>x</sub>Ru/SiO<sub>2</sub> catalysts

## 2.3 FT-IR 和 H<sub>2</sub>-TPR 表征

对未还原的 Co<sub>x</sub>Ru/SiO<sub>2</sub> 系列催化剂进行傅里叶变换透射红外光谱测试,具体见图 2。图 2 中位于 805 和 473 cm<sup>-1</sup> 的吸收峰为载体 SiO<sub>2</sub> 的骨架 Si-O-Si 振动,其吸收峰峰位和强度对于各催化剂均相同;而位于 665 和 568 cm<sup>-1</sup> 附近的红外吸收峰则归属于 Co-O 键的振动<sup>[18,19]</sup>,其峰位随着催化剂中 Ru 含量的增加发生红移,但峰强度无明显区别。载体 SiO<sub>2</sub> 的骨架振动无变化,说明 Ru 添加未对载体结构产生影响。Co-O 键的吸收峰随着 Ru 的添

加而红移,说明贵金属 Ru 的加入减弱了 Co-O 间的键合。而 Co-O 吸收峰的强度相似说明催化剂中 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 颗粒粒径相当<sup>[18]</sup>,印证了 XRD 的结果。

图 3 为各催化剂的 H<sub>2</sub>-TPR 谱图。载体 SiO<sub>2</sub>-C 无 H<sub>2</sub> 消耗,催化剂中添加 Ru 后,其还原峰温度明显提前。Co00Ru/SiO<sub>2</sub> 催化剂中的前、中、后三个耗氢峰分别归属为 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> → CoO, CoO → Co 和 Co<sub>x</sub>Si<sub>y</sub>O<sub>z</sub> → Co 的三个过程<sup>[20]</sup>。由于含 Ru 催化剂中 Co 含量明显大于 Ru ( $n_{\text{Ru}}/n_{\text{Co}} < 0.02$ ),故第一个还原峰不能归属为 RuO<sub>2</sub> → Ru 的还原过程<sup>[14,21]</sup>,而

应归属为与 Ru 紧密结合的 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 还原到 CoO 的过程;第二个还原峰则是催化剂中孤立的 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 颗粒还原到 CoO 的过程<sup>[22]</sup>;第三个还原峰主要是 CoO→Co 的还原过程,但也不排除少量 Co<sub>x</sub>Si<sub>y</sub>O<sub>3</sub> (实际为 (CoO)<sub>x</sub>·(SiO<sub>2</sub>)<sub>y</sub>) 的还原亦在此发生。含 Ru 催化剂的还原峰向低温移动,一般认为是氢溢流效应所致<sup>[22,23]</sup>,即活性 H 从 Ru 上溢流到钴氧化物中,增加了其表面 H 的浓度,最终使还原反应平衡向右移动,钴氧化物被还原。随着 Ru 含量的增加,这种助还原效应显著增强,可以判断催化剂 Co05Ru/SiO<sub>2</sub> 在 300℃ 以前即可完全还原。

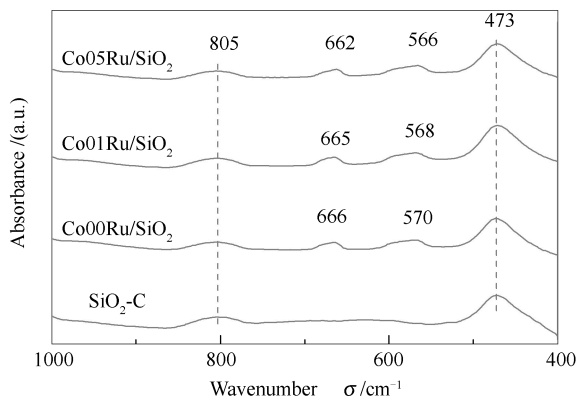


图 2 氧化态 CoxRu/SiO<sub>2</sub> 催化剂的 FT-IR 谱图

Figure 2 FT-IR spectra of oxidized CoxRu/SiO<sub>2</sub> catalysts

在 350℃ 的还原温度下,用 H<sub>2</sub>-TPR 实验测算催化剂的还原度,结果发现,含 Ru 催化剂的还原度几乎为 100%;由 H<sub>2</sub>-TPD 结果而得的金属钴粒子粒径随着催化中 Ru 的增多而增大,具体见表 2。催化剂 Co01Ru/SiO<sub>2</sub> 中脱附的 H<sub>2</sub> 最多,这主要是由于该催化剂还原度提高及钴粒子的聚集尚不明显,使暴露于表面的金属态钴原子较多,吸附的 H 较多。催化剂 Co05Ru/SiO<sub>2</sub> 中 H<sub>2</sub> 脱附量的减少,一方面,是由于催化剂中存在更多的低原子位密度的 Co (hcp)<sup>[24]</sup>;另一方面,是催化剂中钴与载体间的作用较弱,其在还原时发生钴粒子聚集的程度较强,从而使分散度降低,表面吸附 H 减少。

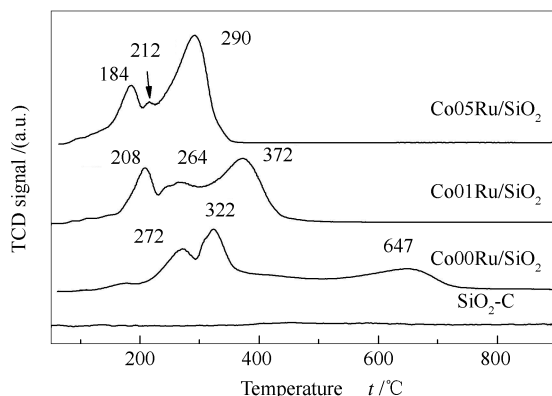


图 3 CoxRu/SiO<sub>2</sub> 催化剂的 H<sub>2</sub>-TPR 谱图

Figure 3 H<sub>2</sub>-TPR profiles of the CoxRu/SiO<sub>2</sub> catalysts

表 2 CoxRu/SiO<sub>2</sub> 催化剂的还原和分散性能

Table 2 Degree of reduction (DR) and dispersion of the CoxRu/SiO<sub>2</sub> catalysts

| Catalyst                | DR/% | H <sub>2</sub> desorbed                 | Percentage        | Corrected percentage            | Particle size d/nm               |     |
|-------------------------|------|---|-------------------|---------------------------------|----------------------------------|-----|
|                         |      | /(μmol·g <sub>cat</sub> <sup>-1</sup> ) | dispersion (D) /% | dispersion (D <sub>c</sub> ) /% | H <sub>2</sub> -TPD <sup>a</sup> | XRD |
| Co05Ru/SiO <sub>2</sub> | 100  | 53.3                                    | 4.5               | 4.5                             | 16.4 <sup>a</sup>                | 7.5 |
| Co01Ru/SiO <sub>2</sub> | 98.5 | 81.9                                    | 6.8               | 6.9                             | 13.9                             | 7.0 |
| Co00Ru/SiO <sub>2</sub> | 61.9 | 64.6                                    | 5.3               | 8.6                             | 11.2                             | 7.2 |

<sup>a</sup>: hexagonal close packing,  $d=74/D_c$ ; the other catalysts,  $d=96/D_c$ .

## 2.4 H<sub>2</sub>-TPD 表征

H<sub>2</sub>-TPD 实验的温度为 50 ~ 700℃,但 250℃ 以后的脱附峰不属于金属钴表面吸附 H 的脱附且实际的 F-T 反应温度低于 250℃,故此温度区间不做讨论<sup>[25]</sup>。对于 250℃ 以前的解离 H 原子<sup>[26]</sup>的脱附结果见图 4 和表 3。催化剂的 H<sub>2</sub> 脱附量随着 Ru 添加量的增大而先增加后减小(表 2、表 3),而峰位(分别为 99.9、96.6 和 86.4℃)随着 Ru 的增加向低温偏移。用 Gaussian 拟合 H<sub>2</sub> 脱附谱图可得 α、β 和 γ 三个拟合峰<sup>[27]</sup>,其中,α 和 β 活性位的 H<sub>2</sub> 脱附温度较低,峰位随钴颗粒粒径的增大而向低温偏移;吸附在 γ 位上的 H<sub>2</sub> 脱附峰峰位则在 Co01Ru/SiO<sub>2</sub>

催化剂处最低;三种类型的 H<sub>2</sub> 脱附量在 Co01Ru/SiO<sub>2</sub> 处均最大(表 3)。这些现象说明,随着催化剂中 Ru 含量的增加,减弱了催化剂表面对 H 的吸附,即 Ru 的添加减弱了 H-Co 键的键合能力。Iglesia 等<sup>[28]</sup>认为,活性金属电子云密度越高,氢脱附峰温度越高,而电负性较大的 Ru 的存在会使金属 Co 的电子云密度略有下降而带上微量正电荷。催化剂表面某些 H 吸附位点(H<sub>α</sub> 和 H<sub>β</sub>)随着 Ru 含量的增加向低温偏移主要是由 Ru 的电子效应引起的;对于 γ 位点吸附的 H 还因为金属钴晶型的不同而在催化剂 Co01Ru/SiO<sub>2</sub> 处脱附温度最低<sup>[29]</sup>。Co01Ru/SiO<sub>2</sub> 上 H<sub>2</sub> 的脱附量最大说明该催化剂表面各类 H

物种数目最多。但随着 Ru 含量增加到 0.5% (质量分数) 时, 钴与载体间的作用减弱, 诱使在还原过程中发生了聚集, 再因更多低位密度的六方晶型钴的存在, 使各类吸附 H 减少。

$\text{Co}_x\text{Ru}/\text{SiO}_2$  系列催化剂 CO-TPD 中 CO 脱附质谱信号见图 5, CO 的脱附峰集中在 50 ~ 300 °C 和 400 ~ 600 °C。低温区域: 添加助剂 Ru 后催化剂的 CO 脱附峰宽化、错杂, 其中,  $\text{Co01Ru}/\text{SiO}_2$  尤为明显; 但 Ru 含量增加, CO 的总包脱附峰温度升高 (峰位分别为 93.6、113.4 和 119.4 °C)。高温区域: 各催化剂均为弥散峰,  $\text{Co01Ru}/\text{SiO}_2$  峰位偏高。用 Gaussian 拟合后, 各催化剂在低温区主要有三个拟合峰 ( $\zeta$ 、 $\eta$  和  $\iota$ ), 但是  $\text{Co01Ru}/\text{SiO}_2$  还有一较弱的  $\delta$  峰; 高温区可拟合为一单峰 ( $\varepsilon$ )。  $\zeta$ 、 $\eta$ 、 $\iota$  和  $\varepsilon$  四种拟合峰, 除  $\zeta$  峰随着 Ru 含量的增加略向高温偏移外, 其他三种拟合峰峰温均在催化剂  $\text{Co01Ru}/\text{SiO}_2$  处出现高点 (表 4)。据 Galhenage 等<sup>[30]</sup> 报道可知, 低温区的 CO 脱附归属为分子态 CO ( $\text{CO}_{\text{ads}}$ ) 的脱附, 高温区则应是解离的  $\text{C}^*$  和  $\text{O}^*$  再结合脱附的 CO ( $\text{CO}^*$ )。催化剂中加入 Ru 后  $\text{CO}_{\text{ads}}$  脱附温度升

高, 可见 Ru 的加入使 CO 与钴的结合增强, 这有利于 CO 的解离。  $\text{Co05Ru}/\text{SiO}_2$  催化剂上某些位点上  $\text{CO}_{\text{ads}}$  的脱附峰移向低温是因为其活性金属主要是 Co (hcp), 虽然 Co (hcp) 表面 CO 的平均吸附能高于 Co (fcc) 表面<sup>[29]</sup>, 但在具体的吸附位点上 CO 则有不同的吸附能垒; 且解离后的  $\text{C}^*$  或  $\text{O}^*$  物种的脱附能垒在 Co (hcp) 表面低于 Co (fcc)。

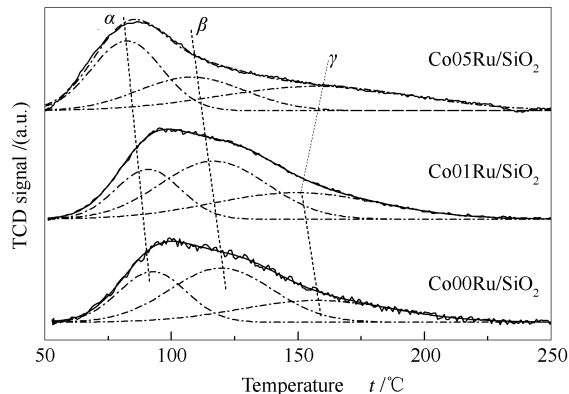


图 4  $\text{Co}_x\text{Ru}/\text{SiO}_2$  催化剂的  $\text{H}_2$ -TPD 谱图

Figure 4  $\text{H}_2$ -TPD profiles of the  $\text{Co}_x\text{Ru}/\text{SiO}_2$  catalysts

表 3  $\text{Co}_x\text{Ru}/\text{SiO}_2$  催化剂  $\text{H}_2$ -TPD 谱线拟合结果

Table 3 Fitted results of  $\text{H}_2$ -TPD for the  $\text{Co}_x\text{Ru}/\text{SiO}_2$  catalysts

| Catalyst                     | $\text{H}_2$ desorbed peak $t/^\circ\text{C}$ |         |          | $\text{H}_2$ desorbed / ( $\mu\text{mol} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$ ) |         |          |
|------------------------------|---|---------|----------|--|---------|----------|
|                              | $\alpha$                                      | $\beta$ | $\gamma$ | $\alpha$   | $\beta$ | $\gamma$ |
| $\text{Co05Ru}/\text{SiO}_2$ | 82.4  | 108.0   | 157.4    | 16.5   | 14.9    | 21.8     |
| $\text{Co01Ru}/\text{SiO}_2$ | 90.8  | 116.6   | 149.4    | 17.1   | 36.6    | 28.3     |
| $\text{Co00Ru}/\text{SiO}_2$ | 92.6  | 119.6   | 157.5    | 12.9   | 28.8    | 22.9     |

定量脉冲 CO 标定 CO-TPD 中 CO 脱附信号可估算得到各催化剂中  $\text{CO}_{\text{ads}}$  和  $\text{CO}^*$  的脱附量 (表 4)。  $\text{CO}_{\text{ads}}$  的脱附量在催化剂  $\text{Co01Ru}/\text{SiO}_2$  处最大; 而  $\text{CO}^*$  的脱附量和  $\text{CO}_{\text{ads}}/\text{Co}_s$  及  $\text{CO}^*/\text{Co}_s$  比则随催化剂中 Ru 含量的增大而增大; 但它们的脱附量明显低于  $\text{H}_2$ -TPD 中  $\text{H}_2$  的脱附量 (表 2)。这说明催化剂在进行 F-T 反应时主要受制于表面碳物种的存在状态。低温区  $\text{CO}_{\text{ads}}$  脱附量的变化趋势与  $\text{H}_2$ -TPD 的结果相应, 主要是由催化剂表面原子暴露量所致。高温区的  $\text{CO}^*$  脱附量一方面受到表面钴原子暴露量的影响; 另一方面, 是因为 CO 在 hcp 和 fcc 两种晶型的钴表面进行不同形式的吸附解离: 在 Co (hcp) 表面 CO 倾向于表现直接解离, 在 Co (fcc) 表面则 H 助解离能垒较低<sup>[29]</sup>。  $\text{CO}^*$  的脱附量和  $\text{CO}_{\text{ads}}/\text{Co}_s$  及  $\text{CO}^*/\text{Co}_s$  比则随催化剂中 Ru 含量的增大而增大, 说明 Ru 的添加促进了 CO

的解离。

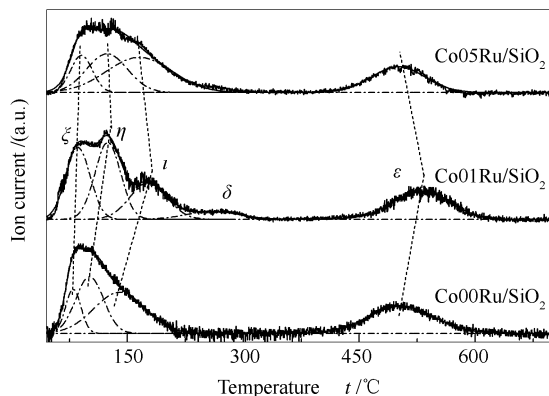


图 5  $\text{Co}_x\text{Ru}/\text{SiO}_2$  催化剂 CO-TPD 之 CO 信号

Figure 5 CO signals of CO-TPD for the  $\text{Co}_x\text{Ru}/\text{SiO}_2$  catalysts

## 2.5 DRIFTS

$\text{Co}_x\text{Ru}/\text{SiO}_2$  系列催化剂在不同温度下 CO 吸附饱和的漫反射红外光谱见图 6。

表 4 Co<sub>x</sub>Ru/SiO<sub>2</sub> 催化剂 CO-TPD 谱线拟合结果  
Table 4 Fitted CO signals of CO-TPD for the Co<sub>x</sub>Ru/SiO<sub>2</sub> catalysts

| Catalyst                | CO desorbed peak <i>t</i> /°C |       |       |       |       | CO desorbed / (μmol·g <sup>-1</sup> ) |     |     |     |                     | CO <sub>ads</sub> / ×10 <sup>2</sup> | CO <sup>*</sup> / Co <sub>s</sub> / ×10 <sup>2</sup> |     |
|-------------------------|-------------------------------|-------|-------|-------|-------|---------------------------------------|-----|-----|-----|---------------------|--------------------------------------|--|-----|
|                         | ζ                             | η     | ι     | δ     | ε     | ζ                                     | η   | ι   | δ   | ε(CO <sup>*</sup> ) |                                      |  |     |
| Co05Ru/SiO <sub>2</sub> | 90.5                          | 123.6 | 165.2 | -     | 501.6 | 1.4                                   | 2.9 | 4.5 | -   | 3.9                 | 8.8                                  | 8.3  | 3.7 |
| Co01Ru/SiO <sub>2</sub> | 85.9                          | 124.5 | 177.3 | 260.7 | 530.2 | 3.7                                   | 4.0 | 2.8 | 0.7 | 3.3                 | 10.5                                 | 6.4  | 2.1 |
| Co00Ru/SiO <sub>2</sub> | 79.7                          | 101.1 | 139.7 | -     | 503.7 | 1.0                                   | 2.2 | 3.0 | -   | 2.6                 | 6.2                                  | 4.8  | 2.0 |

<sup>a</sup>: Co<sub>s</sub>, surface cobalt from H<sub>2</sub>-TPD

图 6 中 2 175 和 2 113 cm<sup>-1</sup> 是气相 CO 的红外吸收峰, 而分布于 2 090 ~ 2 000 cm<sup>-1</sup> 的 CO 吸收峰则对应 CO 的线式吸附<sup>[1,31]</sup>。在较低温度时 (≤ 200 °C), 随着 Ru 含量的增加, 催化剂的线式 CO 吸收峰向低波数偏移; 但在较高温度下 (> 200 °C) Co05Ru/SiO<sub>2</sub> 红移缓慢, 而 Co00Ru/SiO<sub>2</sub> 红移最显著。随着温度升高, 各催化剂的线式 CO 吸收峰均向低波数偏移, 且在升高温度的过程中会激发更低波数的 CO 吸附产生, 具体见表 5。催化剂中添加 Ru 后 CO 的吸收峰会明显增强。以上结果说明, 催化剂中添加 Ru 会加强 Co-C 键的结合, 减弱 C-O 间的振动频率, 促进 C-O 的解离, 增加表面 C\* 的浓度, 这与 CO-TPD 结果一致。温度的升高使各催化剂的 CO 红外吸收峰红移, 说明温度升高会促进某些强的 CO 吸附位点的产生<sup>[32]</sup>, 并使较弱的吸附位点消退, 从而使 Co-C 键的结合增强, C-O 键的结合减弱。在高温下催化剂表面易吸附诱导重构<sup>[33]</sup>、碳沉积<sup>[34,35]</sup> 等, 而 Ru 的加入可减缓这种表面效应的发生, 表现为较高温度时 Co05Ru/SiO<sub>2</sub> 催化剂中的红移减缓(表 5)。催化剂中添加 Ru 后 CO 的吸收

峰增强, 一方面, 是因为 Ru 添加促进了催化剂的还原, 使表面暴露钴原子数增加, 增加了吸附位点; 另一方面, 则可能是改变了 CO 在催化剂表面的吸脱附平衡常数, 使吸附在催化剂上的 CO 不易离去, 这就增加了表面 CO<sub>ads</sub> 物种浓度, 进而增加了表面 C\* 浓度。

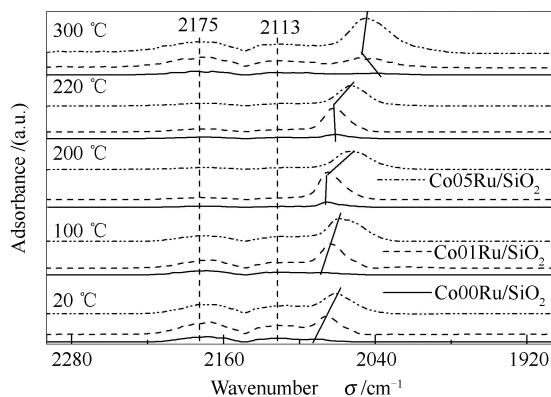


图 6 Co<sub>x</sub>Ru/SiO<sub>2</sub> 催化剂在各温度下 CO-DRIFTS 吸附饱和结果

Figure 6 DRIFTS spectra of the Co<sub>x</sub>Ru/SiO<sub>2</sub> catalysts at different temperatures in CO/He flow

表 5 Co<sub>x</sub>Ru/SiO<sub>2</sub> 催化剂的 CO-DRIFTS 饱和吸收峰汇总

Table 5 Peak wavenumbers in the CO-DRIFTS spectra of the Co<sub>x</sub>Ru/SiO<sub>2</sub> catalysts at different temperatures

| Catalyst                | Wavenumber σ/cm <sup>-1</sup> |             |             |        |        |
|-------------------------|-------------------------------|-------------|-------------|--------|--------|
|                         | 20 °C                         | 100 °C      | 200 °C      | 220 °C | 300 °C |
| Co05Ru/SiO <sub>2</sub> | 2 071                         | 2 068/1 996 | 2 060       | 2 059  | 2 047  |
| Co01Ru/SiO <sub>2</sub> | 2 079                         | 2 076/2 017 | 2 077/2 006 | 2 073  | 2 048  |
| Co00Ru/SiO <sub>2</sub> | 2 088                         | 2 085       | 2 079       | 2 071  | 2 040  |

## 2.6 F-T 反应测试

由表 6 可知, 催化剂中加入 Ru 助剂后 CO 转化率显著提高, CO<sub>2</sub> 和 CH<sub>4</sub> 选择性降低, C<sub>2+</sub> 选择性增加, O/P<sub>C<sub>2+</sub></sub> 降低, TOF 明显增大。但催化剂 Co01Ru/SiO<sub>2</sub> 和 Co05Ru/SiO<sub>2</sub> 之间的差异相对较小。添加 Ru 后催化剂的 CO 转化率明显提高, 一方面, 是由于 Ru 极大促进了钴氧化物的还原, 使催化剂的活性相增加; 另一方面, 尽管加入 0.5% (质量分数) 的 Ru 后催化剂中会发生部分钴粒子的聚集,

但因为这时其主要以高反应活性的 hcp 结构金属钴<sup>[29,36]</sup> 存在, 最终使其 CO 转化率仍会增加。TOF 随 Ru 添加量的增大说明活性相晶体结构在 CO 转化率升高上起重要作用。

CO<sub>2</sub> 选择性随催化剂中 Ru 的增加而降低, 是因为 Ru 极大地促进了催化剂的还原(表 1), 使 CoO 的含量减少<sup>[4]</sup>, 水煤气变换反应等减弱。而由 CO-TPD(表 4) 可知, 添加 Ru 后催化剂表面的 CO<sup>\*</sup> / Co<sub>s</sub> 比增加, 即表面 C/H 比增大, 这将抑制

CH<sub>4</sub>的产生<sup>[37]</sup>,使CH<sub>4</sub>选择性降低。Ru的添加使H<sub>2</sub>-TPD谱图中H<sub>2</sub>脱附温度降低(图4),即金属钴带上微量的正电荷,这有利于CO插入<sup>[38]</sup>,使长链产物增多,C<sub>2+</sub>选择性提高。

由F-T反应机理知,催化剂表面烷基物种的β-H离去产生α-烯;而表面烷基物种的加氢或α-烯的二次吸附加氢则生成正构烷烃<sup>[39,40]</sup>。由催化剂中加入Ru后DRIFTS中CO吸收峰红移和CO-TPD中CO脱附温度升高说明,CO在含Ru催化剂表面的吸附增强,那么可知催化剂表面吸附的中间体亦较难发生脱附。再对比H<sub>2</sub>-TPD和CO-TPD结果可知,催化剂表面拥有足够的H物种,那么烷烃的生成主要取决于表面烷基物种的状态。由于含Ru催化剂表面的CO<sub>ads</sub>/CO<sub>s</sub>和C\*/CO<sub>s</sub>高于Co00Ru/SiO<sub>2</sub>,即含Ru催化剂表面的碳物种较为丰富,那么其表面发生加氢反应的速率要高于催化剂Co00Ru/SiO<sub>2</sub>,这就使得含Ru催化剂的烯烃选择性

降低,烯/烷比减小。催化剂Co01Ru/SiO<sub>2</sub>和Co05Ru/SiO<sub>2</sub>之间的烯/烷比无明显差异,具体见图7,其原因尚需进一步研究。

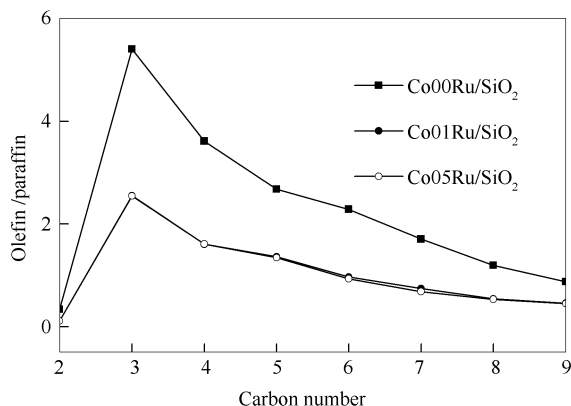


图7 Co<sub>x</sub>Ru/SiO<sub>2</sub>催化剂C<sub>2-9</sub>产物的烯/烷比  
Figure 7 Olefin/Paraffin ratios in the C<sub>2-9</sub> products for F-T synthesis over the Co<sub>x</sub>Ru/SiO<sub>2</sub> catalysts

表6 Co<sub>x</sub>Ru/SiO<sub>2</sub>催化剂F-T反应评价

Table 6 Results of F-T synthesis test over the Co<sub>x</sub>Ru/SiO<sub>2</sub> catalysts

| Catalyst                | CO conversion<br>x/% | CO <sub>2</sub> selectivity<br>x/% | Hydrocarbon selectivity s/% |                 | O/P <sub>C<sub>2-9</sub></sub> | Apparent TOF<br>×10 <sup>2</sup> /s <sup>-1</sup> |
|-------------------------|----------------------|------------------------------------|-----------------------------|-----------------|--------------------------------|---|
|                         |                      |                                    | CH <sub>4</sub>             | C <sub>2+</sub> |                                |   |
| Co05Ru/SiO <sub>2</sub> | 14.33                | 0.44                               | 10.99                       | 90.01           | 2.07                           | 11.53   |
| Co01Ru/SiO <sub>2</sub> | 12.58                | 0.47                               | 11.66                       | 88.34           | 2.11                           | 7.35  |
| Co00Ru/SiO <sub>2</sub> | 4.17                 | 1.23                               | 12.19                       | 87.79           | 3.85                           | 3.09  |

reaction conditions; H<sub>2</sub>/CO/Ar=8:4:3, GHSV=30 000 mL/(g<sub>cat</sub>·h), p=1.25 MPa, t=220 °C; steady-state CO conversion after running 20 h

### 3 结论

F-T反应评价结果表明,Ru的引入会显著提高Co<sub>x</sub>Ru/SiO<sub>2</sub>催化剂的CO转化率,使TOF值增大,CO<sub>2</sub>和CH<sub>4</sub>选择性及烯/烷比降低,C<sub>2+</sub>选择性升高。这是因为加入Ru后减弱了催化剂中Co-O键的强度,使其还原度显著提高。同时发现,添加0.5%(质量分数)Ru后可稳定高活性的六方结构金属钴的存在。CO-DRIFTS结果显示,Ru的加入使CO

的吸收峰发生了红移,加强了CO的解离。H<sub>2</sub>-TPD结果表明,随着Ru添加量的增加,催化剂中金属钴略带正电荷且表面CO<sub>ads</sub>/CO<sub>s</sub>和CO\*/CO<sub>s</sub>增大,抑制了CH<sub>4</sub>的生成,促进了C<sub>2+</sub>选择性的提高。综上所述可知,由于Ru影响了催化剂的还原度和金属钴相晶型而引起催化剂表面吸附性的不同,最终造成了F-T反应结果的差异。

### 参考文献

- [1] SONG D, LI J, CAI Q. In situ diffuse reflectance FT-IR study of CO adsorbed on a cobalt catalyst supported by silica with different pore sizes [J]. J Phys Chem C, 2007, **111**: 18970-18979.
- [2] 孙予罕, 陈建刚, 王俊刚, 贾丽涛, 侯博, 李德宝, 张娟. 费托合成钴基催化剂的研究进展[J]. 催化学报, 2010, **31**(8): 919-927. (SUN Yu-han, CHEN Jian-gang, WANG Jun-gang, JIA Li-tao, HOU Bo, LI De-bao, ZHANG Juan. The development of cobalt-based catalysts for Fischer-Tropsch synthesis[J]. Chin J Catal, 2010, **31**(8): 919-927.)
- [3] BOTES F G, NIEMANTSWERDRIET J W, VAN DE LOOSDRECHT J. A comparison of cobalt and iron based slurry phase Fischer-Tropsch synthesis[J]. Catal Today, 2013, **215**: 112-120.
- [4] PRIETO G, MARTÍNEZ A, CONCEPCIÓN P, MORENO-TOST R. Cobalt particle size effects in Fischer-Tropsch synthesis: Structural and in situ spectroscopic characterization on reverse micelle-synthesised Co/ITQ-2 model catalysts[J]. J Catal, 2009, **266**: 129-144.
- [5] 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[J]. Chem Rev, 2007, **107**: 1692-1744.
- [6] MARTÍNEZ A, PRIETO G. Breaking the dispersion-reducibility dependence in oxide-supported cobalt nanoparticles[J]. J Catal, 2007, **245**:

- 470-476.
- [7] WANG Z, SKILES S, YANG F, YAN Z, GOODMAN D W. Particle size effects in Fischer-Tropsch synthesis by cobalt[J]. *Catal Today*, 2012, **181**: 75-81.
- [8] REUEL R C, BARTHOLOMEW C H. Effects of support and dispersion on the CO hydrogenation activity/selectivity properties of cobalt[J]. *J Catal*, 1984, **85**(1): 78-88.
- [9] 石利红, 李德宝, 侯博, 孙予罕. 有机改性二氧化硅及其负载钴催化剂的费托合成反应性能[J]. *催化学报*, 2007, **28**(11): 999-1002. (SHI Li-hong, LI De-bao, HOU Bo, SUN Yu-han. Organic modification of SiO<sub>2</sub> and its influence on the properties of Co-based catalysts for Fischer-Tropsch synthesis[J]. *Chin J Catal*, 2007, **28**(11): 999-1002.)
- [10] 贾丽涛. 钴锆共沉淀催化剂预处理及其对费托合成反应影响的研究[D]. 太原: 中国科学院山西煤炭化学研究所, 2007. (JIA Li-tao. Studies of pretreatment for co-precipitated Co-ZrO<sub>2</sub> catalysts and its influence on Fischer-Tropsch synthesis[D]. Taiyuan: Institute of Coal Chemistry, Chinese Academy of Sciences, 2007.)
- [11] BELAMBE A R, OUKACI R, GOODWIN J G Jr. Effect of pretreatment on the activity of a Ru-promoted Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Fischer-Tropsch catalyst[J]. *J Catal*, 1997, **166**: 8-15.
- [12] MARÍA J, GARBALLO G, FINOCCHIO E, RODRIGUEZ S G, OJEDA M, FIERRO J L G, BUSCA G, ROJAS S. Insights into the deactivation and reactivation of Ru/TiO<sub>2</sub> during Fischer-Tropsch synthesis[J]. *Catal Today*, 2013, **214**: 2-11.
- [13] TRÉPANIÉ M, TAVASOLI A, DALAI A K, ABATZOGLOU N. Co, Ru and K loadings effects on the activity and selectivity of carbon nanotubes supported cobalt catalyst in Fischer-Tropsch synthesis[J]. *Appl Catal A: Gen*, 2009, **353**: 193-202.
- [14] PARK J Y, LEE Y J, KARANDIKAR P R, JUN K W, BAE J W, HA K S. Ru promoted cobalt catalyst on  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> support: Influence of pre-synthesized nanoparticles on Fischer-Tropsch reaction[J]. *J Mol Catal A: Chem*, 2011, **344**: 153-160.
- [15] 高海燕. 改性商业硅胶负载的钴基催化剂用于合成重质烃反应的研究[D]. 太原: 中国科学院山西煤炭化学研究所, 2003. (GAO Hai-yan. Cobalt-based catalysts supported on modified commercial silica for synthesis of long-chain hydrocarbon[D]. Taiyuan: Institute of Coal Chemistry, Chinese Academy of Sciences, 2003.)
- [16] BORG Ø, DIETZEL P D C, SPEJKAVIK A I, TVETEN E Z, WALMSLEY J C, DIPLAS S, ERI S, HOLMEN A, RYTTER E. Fischer-Tropsch synthesis: Cobalt particle size and particle size and support effects on intrinsic activity and product distribution[J]. *J Catal*, 2008, **259**: 161-164.
- [17] JUNG J S, LEE J S, CHOI G, RAMESH S, MOON D J. The characterization of micro-structure of cobalt on  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for FTS: Effects of pretreatment on Ru-Co/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>[J]. *Fuel*, 2015, **149**: 118-129.
- [18] TAGHAVIMOHADDAM J, KNOWLES G P, CHAFFEE A L. Preparation and characterization of mesoporous silica supported cobalt oxide as a catalyst for the oxidation of cyclohexanol[J]. *J Mol Catal A: Chem*, 2012, **358**: 79-88.
- [19] SANTOS G A, SANTO C M B, DA SILVA S W, URQUIETA-GONZÁLEZ E A, SARTORATTO P P C. Sol-gel synthesis of silica-cobalt composites by employing Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> colloidal dispersions[J]. *Colloids Surf A: Physicochem Eng Aspects*, 2012, **395**: 217-224.
- [20] DU PLESSIS H E, FORBES R P, BARNARD W, ERASMUS W J, STEUWER A. In situ reduction study of cobalt model Fischer-Tropsch synthesis catalysts[J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2013, **15**: 11640-11645.
- [21] INFANTES-MOLINA A, MÉRIDA-ROBLES J, RODRÍGUEZ-CASTELLÓN E, FIERRO J L G, JIMÉNEZ-LÓPEZ A. Synthesis, characterization and catalytic activity of ruthenium-doped cobalt catalysts[J]. *Appl Catal A: Gen*, 2008, **341**(1/2): 35-42.
- [22] XU D, LI W, DUAN H, GE Q, XU H. Reaction performance and characterization of Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Fischer-Tropsch catalysts promoted with Pt, Pd and Ru[J]. *Catal Lett*, 2005, **102**: 229-234.
- [23] JONGSOMJIT B, SAKDAMNUSON C, PANPRANOT J, PRASERTHDAM P. Role of ruthenium in the reduction behavior of ruthenium-promoted cobalt/titania Fischer-Tropsch catalysts[J]. *React Kinet Catal Lett*, 2006, **88**(1): 65-71.
- [24] REUEL R C, BARTHOLOMEW C H. The stoichiometries of H<sub>2</sub> and CO adsorption on cobalt: Effects of supported and preparation[J]. *J Catal*, 1984, **85**: 63-77.
- [25] 张俊岭, 任杰, 陈建刚, 孙予罕. 锰助剂对F-T合成Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>催化剂反应性能的影响[J]. *物理化学学报*, 2002, **18**(3): 260-263. (ZHANG Jun-ling, REN Jie, CHEN Jian-gang, SUN Yu-han. Effect of manganese promoter on the performance of Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for Fischer-Tropsch synthesis[J]. *Acta Phys Chim Sin*, 2002, **18**(3): 260-263.)
- [26] DUŠR, LISOWSKI W. Adsorption of hydrogen on evaporated cobalt films[J]. *Surf Sci*, 1976, **61**: 635-645.
- [27] RODRIGUES E L, BUENO J M C. Co/SiO<sub>2</sub> catalysts for selective hydrogenation of crotonaldehyde III. Promoting effect of zinc[J]. *Appl Catal A: Gen*, 2004, **257**: 201-211.
- [28] IGLESIA E, SOLED S L, FIATO R A. Fischer-Tropsch synthesis on cobalt and ruthenium. Metal dispersion and support effects on reaction rate and selectivity[J]. *J Catal*, 1992, **137**: 212-224.
- [29] LIU J X, SU H Y, SUN D P, ZHANG B Y, LI W X. Crystallographic dependence of CO activation on cobalt catalysts: HCP versus FCC[J]. *J Am Chem Soc*, 2013, **135**: 16284-16287.
- [30] GALHENAGE R P, YAN H, AHSEN A S, CHEN. D A Understanding the growth and chemical activity of Co-Pt bimetallic clusters on TiO<sub>2</sub> (110): CO adsorption and methanol reaction[J]. *J Phys Chem C*, 2014, **118**(31): 17773-17786.
- [31] SONG D, LI J. Effect of catalyst pore size on the catalytic performance of silica supported cobalt Fischer-Tropsch catalysts[J]. *J Mol Catal A: Chem*, 2006, **247**: 206-212.
- [32] KUMAR N, JOTHIMURUGESAN K, STANLEY G G, SCHWARTZ V, SPIVEY J J. In situ FT-IR study on the effect of cobalt precursors on CO adsorption behavior[J]. *J Phys Chem C*, 2011, **115**: 990-998.
- [33] CIOBÎCĂ I M, VAN SANTEN R A, VAN BERGE P J, VAN DE LOOSDRECHT. Adsorbate induced reconstruction of cobalt surfaces[J]. *Surf Sci*, 2008, **602**: 17-27.
- [34] NIKOLAOS E, TSAKOUMIS, RØNNING M, BOR Ø, RYTTER E, HOLMEN A. Deactivation of cobalt Fischer-Tropsch catalysts: A



- review[J]. *Catal Today*, 2010, **154**: 162-182.
- [35] SAIB A M, MOODLEY D J, CIOBÎCĂ I M, HAUMAN M M, SIGWEBELA B H, WESTSTRATE C J, NIEMANTSVERDRIET J W, VAN DE LOOSDRECHTA J. Fundamental understanding of deactivation and regeneration of cobalt Fischer-Tropsch synthesis catalysts[J]. *Catal Today*, 2010, **154**: 271-282.
- [36] GNANAMANI M K, JACOBS G, DAVIS W D S B H. Fischer-Tropsch synthesis: Activity of metallic phases of cobalt supported on silica [J]. *Catal Today*, 2013, **215**: 13-17.
- [37] DEN BREEJEN J P, RADSTAKE P B, BEZEMER G L, BITTER J H, FRØSETH V, HOLMEN A, DE JONG P K. On the origin of the cobalt particle size effects in Fischer-Tropsch catalysis[J]. *J Am Chem Soc*, 2009, **131**: 7197-7203.
- [38] 高海燕, 相宏伟, 李永旺. Ru 助剂对 Co/SiO<sub>2</sub> 催化剂费托合成反应性能的影响[J]. *催化学报*, 2010, **31**: 307-312. (GAO Hai-yan, XIANG Hong-wei, LI Yong-wang. Effect of Ru promoter on Fischer-Tropsch synthesis performance of Co/SiO<sub>2</sub> catalyst [J]. *Chin J Catal*, 2010, **31**: 307-312.)
- [39] FISCHER N, VAN STEEN E, CLAEYS M. Structure sensitivity of the Fischer-Tropsch activity and selectivity on alumina supported cobalt catalysts[J]. *J Catal*, 2013, **299**: 67-80.
- [40] SCHWEICHER J. Kinetic and mechanistic studies of CO hydrogenation over cobalt-based catalysts[D]. Bruxelles, Belgium: Universite Librede Bruxelles, 2010.