

费托合成催化剂的研究进展

杨志琴, 贾 峰, 刘 荣

(南京师范大学 地理科学学院, 江苏 南京 210046)

[摘要] 费托合成反应是将生物质转化成生物质液体燃料的技术核心, 其关键是开发活性高、选择性好和稳定性好的催化剂。分析总结了近几年费托合成催化剂的分类体系、组成特点和发展状况, 着重介绍了氧化锆在费托合成催化剂中的应用现状, 分析发现 ZrO_2 可以显著改善费托合成催化剂的性能。

[关键词] 费托合成, 氧化锆, 催化剂

[中图分类号] O643; TQ54 **[文献标志码]** A **[文章编号]** 1672-1292(2011) 02-0062-06

The Advances of Catalysts for Fischer-Tropsch Synthesis

Yang Zhiqin, Jia Feng, Liu Rong

(School of Geography Science, Nanjing Normal University, Nanjing 210046, China)

Abstract: Fischer-Tropsch synthesis reaction is the technology core for biomass into liquid fuels. The key factors in this process are the activity and selectivity for catalyst. In this paper, the characteristics and development of catalysts are reviewed, and then the application of Zirconia in Fischer-Tropsch synthesis are introduced. It is found that ZrO_2 can significantly improve the performance of catalysts for Fischer-Tropsch synthesis.

Key words: Fischer-Tropsch synthesis, Zirconia, catalysts

随着全球经济的发展, 一次能源的需求量持续增加, 化石燃料资源难以长期满足全世界对一次能源的需求。新能源和可再生能源的开发和利用成为能源利用研究领域的热点方向。我国 2007 年制定《可再生能源中长期发展规划》, 到 2020 年可再生能源要达到能源消耗总量的 15% 左右。生物质是可再生能源的一种。我国的生物质资源丰富, 主要有农作物秸秆、树木枝桠、畜禽粪便、工业有机废水、城市生活污水和垃圾等。目前, 我国生物质资源可转化为能源的潜力约为 5 亿 t 标准煤, 其中农作物秸秆约为 1.5 亿 t 标准煤。现代生物质能的发展方向是高效清洁利用, 将生物质转化为优质能源, 包括电力、燃气、液体燃料和固体成型燃料等。我国以粮食为原料的燃料乙醇年生产能力超过 100 万 t, 生物柴油的年生产能力超过 5 万 t。随着我国对生物质液体燃料需求量的不断增加, 现有的生产能力无法满足对生物质液体燃料的需要。研发生物质液体燃料的生产新技术, 对提高生物质能源在我国能源消费总量中所占的比例具有重要意义。

1 概述

费托合成(Fischer-Tropsch synthesis)是指一氧化碳加氢生成烃类和含氧化合物的过程, 是 1925 年由德国人 Franz Fischer 和 Hans Tropsch 发明的, 主要应用于以合成气(主要成分是 CO 和 H_2) 为原料, 生产汽油、柴油、蜡、液化石油气等化工产品。费托合成最早用于煤的气化, 20 世纪 90 年代开始用于生物质的气化, 即以生物质为原料, 通过费托合成生产多种液体燃料。中科院广州能源所从 2003 年开始对生物质的费托合成进行研究, 已取得了阶段性的研究成果。

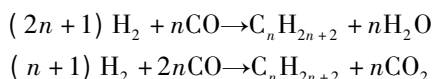
费托合成工艺的关键是催化剂的选择性, 随着所应用的催化剂和操作条件的不同, 发生的费托合成反应也不相同。费托合成过程中涉及的主要化学反应如下^[1]:

收稿日期: 2011-01-20.

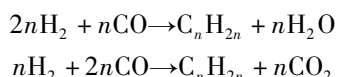
基金项目: 江苏省教育厅基金(2008112TSJ0125).

通讯联系人: 刘 荣, 博士, 副教授, 研究方向: 材料制备及加工工艺. E-mail: liurongle@163.com

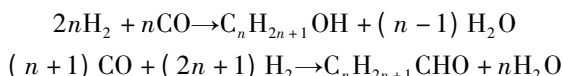
反应生成直链烷烃:



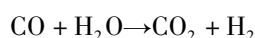
反应生成烯烃:



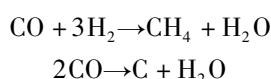
反应生成醇、醛等含氧有机化合物:



水煤气变换反应:



费托合成反应的主要副反应是甲烷化反应和 CO 歧化反应:



不难看出,费托合成反应产物的种类繁多,是一个非常复杂的反应体系。其反应产物主要遵从典型的 ASF(Anderson-Schulz-Flory)分布规律,由 $\text{C}_1 \sim 200$ 不同烷、烯的混合物及含氧化合物等组成,单一产物的选择性低。研究开发费托合成的目标是提高 CO 转化率,抑制甲烷等副产物的生成,选择性地合成目标烃类(液体燃料、重质烃或烯烃等)。因此,研发出活性高、选择性高、稳定性好、价格低廉且具有工业应用前景的催化剂,对费托合成生物质液体燃料技术的工业化应用具有重要意义。

2 费托合成催化剂的研究现状

自费托合成技术问世以来,研究者对催化剂的种类进行了广泛的研究。大量试验研究证明,对费托合成最具活性的金属是第Ⅷ族金属,如 Fe、Co、Ni、Ru 等。在反应条件下,这些元素一般以金属、氧化物或者碳化物形态存在,同时还可能对反应物进行物理吸附或者化学吸附。其中, Ni 作催化剂时具有很高的加氢能力,又能使 CO 易于离解,因此最适用于合成甲烷,不宜用作合成长链烃的催化剂。贵金属 Ru 的催化活性最高,选择性最好,但由于 Ru 的资源极少、价格昂贵,不能作为工业催化剂大量使用。因此,费托合成多采用 Co 和 Fe 催化剂, Co 和 Fe 催化剂也是最早实现工业化的费托合成催化剂。本文就近年来国内外催化剂的研究进展作简单总结。

2.1 Fe 基催化剂

金属铁储量丰富、价格低廉, Fe 基催化剂具有较高的反应活性和水煤气变换反应(WGS)活性,适用的 H_2/CO 比范围宽,这些特点使 Fe 基催化剂得到了广泛的研究和应用。

Fe 基催化剂中铁可以形成碳化铁和氧化铁,然而真正起催化作用的是碳化铁、氮化铁和碳氮化铁。Fe 基催化剂通常在两个温度范围内使用:低于 280°C 时在固定床或浆态床中使用,此时的 Fe 基催化剂完全浸没在油相中;高于 320°C 时在流化床中使用,温度将以最大限度地限制蜡的生产为界限。

Fe 基催化剂又可分为熔铁和沉淀铁催化剂。熔铁催化剂比表面积较低,孔径较小,适用于高温费托合成,产物多以低碳烃为主。沉淀铁催化剂具有高比表面积、大孔径和高活性,适用于低温费托合成,产物分布广, C_5^+ 选择性高,用途更为广泛。因此,沉淀铁催化剂是国内外费托合成催化剂研究的热点之一。

近年来国内外对提高 Fe 基催化剂的活性和选择性等做了大量的研究。针对沉淀铁催化剂抗磨损能力低的问题, Pham H N 等^[2]将 Fe-Cu 催化剂制备成耐磨的费托合成催化剂,并研究了它的微观结构。结果发现,制备好的 Fe-Cu 催化剂没有同类喷雾干燥法制备的催化剂耐用,喷雾干燥提高了催化剂的耐磨性。用超声波破碎法研究了浆态催化剂的耐磨性,发现经超声波破碎后,产生了低于 $5\text{ }\mu\text{m}$ 的超细粒子,这些细粒子易堵塞过滤元件引起浆态床费托合成反应器的过滤问题。添加硅作为黏结剂能提高低于 $5\text{ }\mu\text{m}$ 超细粒子催化剂的耐磨性。这项研究提供了一种在 Fe 基费托合成反应催化剂中耐磨催化剂微观结构的观测方法。

Fe 基催化剂的助剂效应非常明显,添加助剂对调节 Fe 基催化剂的活性和选择性有着至关重要的作

用. Hoc W N 等^[3]研究了不同的碱金属对 Fe/SiO₂ 催化剂催化性能的影响,试验结果表明,添加 K 既提高了费托合成反应活性,也提高了 WGS 反应活性,促进了 CO₂ 的生成;而添加 Li、Cs、Rb 后 CO 转化率反而下降.所有碱金属的添加均降低了 CH₄ 的选择性,添加 Na 可获得最佳的 C_{5~11} 烃选择性(约 35%),而添加 Cs 可获得最佳的 C_{12~20} 烃选择性(约 20%).同时,添加碱金属可提高 C₂ 烃中乙烯的选择性,其中添加 Cs 最有效,乙烯与 C₂ 烃的物质的量之比可达 0.8. Cu 助剂加入 Fe 基催化剂中,可以降低还原温度,促进催化剂的还原性能.张成华等^[4]研究表明, Cu 加入 Fe-Mn/SiO₂ 催化剂中使催化剂的还原性能提高,促进 H₂ 的吸附,在一定程度上提高了费托合成反应活性,缩短了反应诱导期,但对烃产物分布的影响不明显.

石玉林等^[5]对沉淀铁催化剂的配方和制备工艺进行了研究,开发了一种低温浆态床费托合成 Fe 基催化剂,创新性地提出以 Fe-Cu-K 为基本元素,添加 Si 提高结构稳定性和抗磨性,添加少量 Co 与 Fe 形成“主-次双活性中心”,提高催化剂的活性和化学稳定性.其组成的质量比为 Fe: Cu: K: Co: SiO₂ = 100: (0.1~10): (0.1~10): (0.01~5): (5~30).在工业浆态床费托合成工艺条件下,催化剂的 CO 转化率高, CO₂ 和 CH₄ 选择性低,重质烃选择性高,机械强度和稳定性好.

2.2 Co 基催化剂

与 Fe 基催化剂相比, Co 基催化剂具有较高的链增长能力,对水煤气变换反应不敏感,在反应过程中稳定、不易积炭和中毒、产物中含氧化合物少,且金属 Co 的加氢活性与 Fe 相似,虽然 Co 的价格高于 Fe,但 Co 基催化剂仍是近年来费托合成催化剂的研究热点之一.

Co 基催化剂的活性相是金属相,由金属钴原子组成的活性位决定了催化剂的活性和选择性. Bezemer 等^[6]认为除了活性位的数量,活性位的大小也影响催化剂的性能.以惰性碳纳米管为载体,制备出金属钴颗粒大小为 2.6~27 nm 的一系列催化剂,在 3.5 MPa 的反应压力下,钴颗粒粒径大于 8 nm 时, CO 的转化频率(TOF) 为常数, C₅⁺ 选择性保持不变;在 2.6~8 nm 粒径范围内, TOF 从 $23 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ 降到 $1.4 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, C₅⁺ 选择性从 85% 降到 51%;反应压力为 0.1 MPa 时,试验结果类似.因此,认为适合费托合成反应的最小钴颗粒粒径为 6~8 nm.

一般情况, Co 基催化剂受助剂的影响不大,但添加少量贵金属作为助剂能促进催化剂的催化性能.张辉等^[7]考察了贵金属 Ru 对 Co 基催化剂催化性能的影响,发现贵金属助剂的添加能够降低 Co 基催化剂的还原温度,提高催化剂的活性钴中心数,在费托合成反应中表现出优异的 CO 加氢活性和较高的 C₅⁺ 长链烃选择性.

Co 基催化剂载体效应非常明显.张俊岭等^[8]考察了 SiO₂、Al₂O₃、ZrO₂ 载体负载 Co 基催化剂时 CO 加氢性能的差异,发现载体对活性和产物选择性都有一定影响. Co/SiO₂、Co/Al₂O₃、Co/ZrO₂ 催化剂上高碳烃产物分别集中在 C_{9~18}、C_{6~13}、C_{10~25}, Co/Al₂O₃ 催化剂中由于金属-载体间的强相互作用,生成了难还原物质 CoAl₂O₄,从而抑制了碳链的增长.

介孔分子筛具有有序的介孔孔道、大的比表面积与孔体积,以其作为 Co 基催化剂的载体,可以获得高分散度的钴基催化剂,增强费托合成的催化活性.贾利宏等^[9]以六甲基二硅胺烷(HMDS) 为偶联剂,利用气相硅烷化方法对载体介孔分子筛 SBA-45 进行疏水处理,再采用等体积浸渍法制备了负载型钴基催化剂,结果显示,加入 2.4 mmol/g HMDS 处理的催化剂反应活性最高,催化剂中氧化态钴物种分散性好,还原度高,还原后暴露的钴活性位数目较多,导致了催化剂活性的提高.

综上所述, Fe 基催化剂具有较高的活性,是最早工业化使用的费托合成催化剂,但易于发生水汽变换反应,影响产物的选择性和反应速率.而 Co 基催化剂则没有这种影响,因此接近理论转化率.但是 Co 基催化剂的缺点在于,要获得合适的选择性,必须在低温下操作,使反应速率下降,导致时空产率比 Fe 基催化剂低,同时由于 Co 催化剂在低温下反应,产品中烯烃含量较低.因此,研究者仍在不断寻找新的催化剂以代替铁、钴基催化剂.

3 氧化锆在费托合成领域的应用

ZrO₂ 具有良好的化学稳定性,是一种同时具有表面酸性位和碱性位的过渡金属氧化物,还具有优良的离子交换性能及表面富集的氧缺位,因此它既可以单独作为催化剂使用,也可以以载体或助剂的角色出现.纳米 ZrO₂ 因其粒径小,比表面积大,使纳米 ZrO₂ 作为催化剂及其载体时,具有优越的催化性能.采用

纳米 ZrO_2 作为催化剂或催化剂的载体时,由于它具有较强的耐酸性和良好的热稳定性,可用于烯烃加氢、环氧化、醇脱水、缩合反应等。在费托合成反应中,纳米 ZrO_2 已经作为催化剂助剂或催化剂载体投入研究使用中。

3.1 作为载体

载体的比表面积、表面酸碱性、载体与金属活性组分的相互作用力都能影响到费托合成的反应活性和产物的选择性。 ZrO_2 由于其独特的性能、良好的热稳定性和机械强度、不易与 Co 生成难还原的化合物等优点,作为负载型费托合成催化剂的载体而备受关注。Enache Dan I 等^[10] 将以 ZrO_2 为载体的 Co 基催化剂用于费托合成反应中,研究表明 ZrO_2 的存在使催化剂有较好的活性相还原能力,同时有利于氢吸附。

赵红霞等^[11] 采用并流共沉淀法制备了 ZrO_2 载体,采用等体积浸渍法制备了钴质量分数为 10% 的负载型催化剂,考察了载体焙烧温度对催化剂催化性能的影响。结果表明,焙烧温度对载体的物化性质有显著影响,提高焙烧温度可降低载体的表面酸性,减弱 Co、Zr 之间的相互作用,提高催化剂的活性和选择性。Co 负载到低温焙烧的载体上促进了 ZrO_2 由无定形向四方相的转变,提高了催化剂的分散度,降低了催化剂的活性和选择性。

马中义等^[12] 以无定形、四方相和单斜相 3 种形态的 ZrO_2 为载体制备了 Co 基催化剂,并对催化剂上的吸附和反应行为进行了试验研究。结果表明:CO 在以不同形态 ZrO_2 为载体的催化剂上的吸附形式和转化行为具有较大差异。在单斜 ZrO_2 为载体的催化剂上生成桥式和多桥式吸附的 CO,并容易进一步加氢生成烃类,具有较高的反应活性和 C_5^+ 烃的选择性;而以四方 ZrO_2 为载体的催化剂上桥式吸附的 CO 较稳定,加氢反应活性较低。

李金林等^[13] 通过碱液回流老化法制备了高比表面积的 ZrO_2 载体,采用溶胶-凝胶法制备了 ZrO_2 - SiO_2 复合载体,并将其应用于 Co 基费托合成催化剂载体,考察了载体性质对其费托合成催化性能的影响。结果发现碱液回流老化后可显著提高 ZrO_2 的比表面积和热稳定性,由其制得的 Co 基催化剂费托合成活性最高,可见载体的孔结构显著影响催化剂的反应性能;由 ZrO_2 - SiO_2 复合载体制备的 Co 基催化剂活性虽不高,但费托合成反应产物中 CO_2 、 CH_4 选择性较低, C_5^+ 选择性较高,表现出较高的重质烃选择性。

Liu Yachun 等^[14] 采用介孔 ZrO_2 负载费托合成 Co 基催化剂,提高了清洁柴油的产油。结果表明,相较于介孔 SiO_2 和传统 ZrO_2 9.1 nm 孔尺寸的介孔 ZrO_2 负载 Co 基催化剂表现出了较好的费托合成催化性能和较高的以 C_{12-18} 石蜡为主要成分的清洁柴油馏分的选择性。

3.2 作为助剂

ZrO_2 是唯一同时具有酸性、碱性、氧化性及还原性的金属氧化物。近年来,将 Zr 作为助剂也是费托合成催化剂的研究热点之一。Jongsomjit 等^[15] 研究了 ZrO_2 的助剂作用,认为 ZrO_2 助剂的存在,阻止了费托合成中产生的水蒸气与钴的相互作用,即阻止形成难以还原且活性较低的表面钴铝尖晶石物种,从而提高了 Co 的分散度,促进了催化剂活性的增加。Rohr 等^[16] 认为,添加 Zr 助剂有利于增大反应中间物种在催化剂表面的浓度,提高反应活性,不改变活性相分散度和还原度。Zr 的加入使高碳烃选择性增强。

李强等^[17] 制备了以 ZrO_2 为助剂的 Co 基催化剂,考察了 Zr 含量和焙烧温度对催化剂费托合成反应性能的影响规律。结果显示, Zr 能显著提高催化剂的活性,使 C_5^+ 烃类的选择性增大。Zr 含量和催化剂焙烧温度、反应温度均对催化剂的性能有较大影响。较适宜的费托合成条件为: $\text{Zr}/\text{Co} = 0.36$ (原子比),焙烧温度为 400°C ,反应温度为 215°C 左右,空速 (GHSV) 为 500 h^{-1} ,此时 C_5^+ 收率最大。另外,加入 Zr 能有效抑制积炭的生成,但催化剂上炭物种的活性变差。

王涛等^[18] 考察了 Zr 助剂对 Co/AC 催化剂催化费托合成反应性能的影响。结果表明,加入 Zr 助剂使 Co 晶相衍射峰明显减弱,Co 粒径变小。15% Co/AC 中 Co 的平均粒径为 20 nm,加入 Zr 后,15% Co-6% Zr/AC 中 Co 的粒径为 10 nm。费托合成反应结果表明,加入适量的 Zr 助剂可以提高活性组分 Co 的分散度,从而提高催化剂的催化活性以及对 C_5^+ 和中间馏分的选择性,并且可抑制气态烃和石蜡烃的生成,有利于生成重质烃。

常杰等^[19] 采用一系列表征手段对 ZrO_2 改性前后的 Co/ SiO_2 催化剂在费托合成过程中因结构变化而失活进行了研究。研究结果表明, Co^0 晶粒的氧化和长大均可导致 Co/ SiO_2 催化剂失活,在高的水分压条

件下,氧化是主要的失活原因.在相同条件下,经 ZrO_2 改性的 Co/SiO_2 催化剂的失活可以得到明显抑制,催化剂稳定性显著提高.

综上所述,使用 ZrO_2 改善费托合成催化剂的性能已经取得了一些研究进展.制备方法、反应条件等因素对费托合成催化性能有着至关重要的影响,对 ZrO_2 作用的认识和理解还有待进一步的研究.

4 结语

催化剂本身的性质对费托合成反应的催化活性、产物选择性有着非常显著的影响.因此,研发高性价比的催化剂对费托合成技术的发展具有重要意义.要求所制备的催化剂既要有好的费托合成反应活性,又要有高的长链烃选择性,且催化剂的价格不能太贵,否则难以工业化应用.目前的工业过程多是通过首先从合成气制得蜡状高碳烃,而后经由催化裂解制得液体燃料.如果能将合成气高选择性地直接转化为汽油、柴油等高品质液体燃料,将使费托合成技术迎来新的重大突破.因此,未来的研究趋势将向催化剂的复合化、多功能化发展,如核壳结构催化剂等,可以以一种催化剂解决多个问题.同时,各种新材料、新技术的出现也将为催化剂的研究提供更多的选择空间.

[参考文献](References)

- [1] 苏海全,张晓红,丁宁,等. 费托合成催化剂的研究进展[J]. 内蒙古大学学报:自然科学版,2009,40(4): 409-513.
Su Haiquan, Zhang Xiaohong, Ding Ning, et al. Research progress of Fischer-Tropsch synthesis catalysts[J]. Journal of Inner Mongolia University: Natural Science Edition, 2009, 40(4): 409-513. (in Chinese)
- [2] Pham H N, Datye A K. The synthesis of attrition resistant slurry phase iron, Fischer-Tropsch catalysts[J]. Catalysis Today, 2000, 58(4): 233-240.
- [3] Hoc W N, Zhang Yongqing, O'Brien R J, et al. Fischer-Tropsch syntheses: Activity and selectivity for group I alkali promoted iron-based catalysts[J]. Applied Catalysis A: General, 2002, 236(1/2): 77-89.
- [4] 张成华,杨勇,陶智超,等. Cu、K 助剂对 FeMn/SiO_2 催化费托合成的影响[J]. 物理化学学报,2006,22(11): 1310-1316.
Zhang Chenghua, Yang Yong, Tao Zhichao, et al. Effects of Cu and K on Co-precipitated FeMn/SiO_2 catalysts for Fischer-Tropsch synthesis[J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 2006, 22(11): 1310-1316. (in Chinese)
- [5] 石玉林,吕毅军,王鹏,等. 神华低温浆态床费托合成铁系催化剂的研究开发[J]. 石油学报(石油加工),2010,10: 240-245.
Shi Yulin, Lü Yijun, Wang Peng, et al. Catalyst research and development for low temperature slurry Fischer-Tropsch synthesis[J]. Acta Petrolei Sinica (Petroleum Processing Section), 2010, 10: 240-245. (in Chinese)
- [6] Bezemer G Leendert, Bitter Johannes H, Kuipers Herman P C E, et al. Cobalt particle size effects in the Fischer-Tropsch reaction studied with carbon nanofiber supported catalysts[J]. Journal of the American Chemical Society, 2006, 128(1/2): 3956-3964.
- [7] 张辉,储伟. 贵金属助剂对费-托合成用钴基催化剂的促进作用[J]. 化学进展,2009,21(4): 622-628.
Zhang Hui, Chu Wei. Effects of noble metal promoters on supported Cobalt-based Fischer-Tropsch catalysts[J]. Progress in Chemistry, 2009, 21(4): 622-628. (in Chinese)
- [8] 张俊岭,陈建刚,任杰,等. 钴基 F-T 合成重质烃催化剂载体效应研究[J]. 催化学报,2001,22(3): 275-278.
Zhang Junling, Chen Jiangang, Ren Jie, et al. Role of supports in Cobalt-based catalysts for Fischer-Tropsch synthesis of heavy hydrocarbons[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2001, 22(3): 275-278. (in Chinese)
- [9] 贾利宏,贾丽涛,李德宝,等. 硅烷化对 SBA-15 负载钴催化剂的费-托合成反应性能的影响[J]. 天然气化工,2010,35(4): 6-11.
Jia Lihong, Jia Litao, Li Debao, et al. Effect of silylation of SBA-15 supported cobalt catalysts on their performances in Fischer-Tropsch synthesis[J]. Natural Gas Chemical Industry, 2010, 35(4): 6-11. (in Chinese)
- [10] Enache Dan I, Roy-Auberger Magalie, Revel Renaud. Differences in the characteristics and catalytic properties of cobalt-based Fischer-Tropsch catalysts supported on Zirconia and Alumina[J]. Applied Catalysis A: General, 2004, 268(1/2): 51-60.
- [11] 赵红霞,陈建刚,孙予罕. 载体焙烧温度对 Co/ZrO_2 催化剂催化 F-T 合成反应的影响[J]. 催化学报,2003,24(12): 933-936.
Zhao Hongxia, Chen Jiangang, Sun Yuhuan. Effect of calcination temperature of support on catalytic performance of Co/ZrO_2

- for Fischer-Tropsch synthesis [J]. Chinese Journal of Catalysis ,2003 ,24(12) : 933-936. (in Chinese)
- [12] 马中义,杨成,董庆年,等. 不同形态 ZrO_2 负载 Co 催化剂上 $CO + H_2$ 吸附与反应行为研究 [J]. 高等学校化学学报, 2005 ,26(5) : 902-906.
- Ma Zhongyi , Yang Cheng , Dong Qingnian , et al. Adsorption and reaction behavior over Co catalysts supported by different Zirconia Polymorphs [J]. Chemical Journal of Chinese Universities ,2005 ,26(5) : 902-906. (in Chinese)
- [13] 李金林,刘行宇. 高比表面积 ZrO_2 负载的钴基费-托合成催化剂结构和催化性能 [J]. 中南民族大学学报: 自然科学版, 2010 ,29(2) : 1-5.
- Li Jinlin , Liu Xingyu. Studies on the structure and catalytic property of high surface area Zirconia supported Cobalt Fischer-Tropsch synthesis catalysts [J]. Journal of South Central University for Nationalities: Natural Science Edition ,2010 ,29(2) : 1-5. (in Chinese)
- [14] Liu Yachun , Fu Zaihui , Jia Litao , et al. Improvement of yield of clean diesel oil from mesoporous Zirconia supported Cobalt catalyst for Fischer-Tropsch synthesis [J]. Journal of Natural Science of Hunan Normal University ,2010 ,33(2) : 68-71.
- [15] Jongsomjit Bunjerd , Panpranot Joongjai , Goodwin James G Jr. Effect of Zirconia-modified alumina on the properties of Co/ γ - Al_2O_3 catalysts [J]. Journal of Catalysis ,2003 ,215(1) : 66-77.
- [16] Rohr F , Lindvag O A , Holmen A , et al. Fischer-Tropsch synthesis over Cobalt supported on Zirconia-modified alumina [J]. Catalysis Today ,2000 ,58(4) : 247-254.
- [17] 李强,徐继鹏,代小平,等. 助剂锆对费托合成反应性能的影响 [J]. 石油与天然气化工, 2003 ,32(2) : 71-74.
- Li Qiang , Xu Jipeng , Dai Xiaoping , et al. Effect of ZrO_2 loadings on catalytic performance of Co/ SiO_2 for F-T synthesis [J]. Chemical Engineering of Oil & GAS ,2003 ,32(2) : 71-74. (in Chinese)
- [18] 王涛,丁云杰,熊建民,等. Zr 助剂对 Co/AC 催化剂催化费-托合成反应性能的影响 [J]. 催化学报, 2005 ,26(3) : 178-182.
- Wang Tao , Ding Yunjie , Xiong Jianmin , et al. Effect of Zr promoter on catalytic performance of Co/AC catalyst for F-T synthesis [J]. Chinese Journal of Catalysis ,2005 ,26(3) : 178-182. (in Chinese)
- [19] Chang Jie , Chen Jiangang , Teng Botao , et al. Effect of ZrO_2 promoter on structural change of Co/ SiO_2 catalyst during its deactivation in F-T synthesis [J]. Chinese Journal of Catalysis ,2005 ,26(9) : 731-733.

[责任编辑: 严海琳]