

TiN负载Co₃O₄纳米颗粒催化剂的费-托合成反应性能

赵燕熹, 郑卓石, 罗甜甜, 刘成超, 张煜华, 李金林*

(中南民族大学 催化转化与能源材料化学教育部重点实验室暨催化材料科学湖北省重点实验室, 武汉 430074)

摘要 采用水热法先合成了立方形的Co₃O₄纳米颗粒,再采用超声分散的方法以TiN为载体,制备了5%Co/TiN、10%Co/TiN、15%Co/TiN和20%Co/TiN 4个催化剂,并采用扫描透射电子显微镜(STEM)、X-射线粉末衍射(XRD)、X-光电子能谱(XPS)、氢气程序升温还原(H₂-TPR)、氮气物理吸附-脱附、电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)等多种表征方法对其结构和性能进行了分析. TEM和EDS元素面分布结果表明:Co₃O₄纳米颗粒大小均一,未因超声处理而发生明显变化,除20%Co/TiN催化剂有部分团聚现象外,Co₃O₄纳米颗粒都均匀地分散于其他3个催化剂表面.XPS和H₂-TPR表征说明钴物种与载体TiN之间存在较强的相互作用.费-托合成反应性能评价表明:催化反应的初始CO转化率、TOF和CTY值与钴负载量均呈线性关系.20%Co/TiN催化剂的初始CO转化率转化率最高,约为29.7%,但稳定性较差,在整个反应的过程中CO转化率不断减小,表明催化剂失活,主要由于其中钴金属的负载量相对较大,钴颗粒之间的距离较短,易于发生团聚.

关键词 费-托合成;钴基催化剂;四氧化三钴;氮化钛

中图分类号 TQ529.2;TQ426 文献标志码 A 文章编号 1672-4321(2025)04-0433-07

doi:10.20056/j.cnki.ZNMDZK.20240735

Catalytic performance of TiN-supported Co₃O₄ nanoparticles for Fischer-Tropsch synthesis

ZHAO Yanxi, ZHENG Zhuoshi, LUO Tiantian, LIU Chengchao, ZHANG Yuhua, LI Jinlin*

(Key Laboratory of Catalysis and Energy Materials Chemistry of Ministry of Education & Hubei Key Laboratory of Catalysis and Materials Science, South-Central Minzu University, Wuhan 430074, China)

Abstract Cubic Co₃O₄ nanoparticles were synthesized using a hydrothermal method. Subsequently, four catalysts, designated as 5%Co/TiN, 10%Co/TiN, 15%Co/TiN, and 20%Co/TiN, were prepared by ultrasonic dispersion using TiN as the support. A variety of characterization techniques, including scanning transmission electron microscopy (STEM), X-ray diffraction (XRD), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), hydrogen temperature-programmed reduction (H₂-TPR), nitrogen adsorption-desorption, and inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS), were employed to analyze the structures and performances of the catalysts. The results of TEM and EDS mapping indicated that the size of the Co₃O₄ nanoparticles was uniform and did not undergo significant changes after ultrasonic treatment. Except for the 20%Co/TiN catalyst, which exhibited partial agglomeration, the Co₃O₄ nanoparticles were uniformly dispersed on the remaining three catalysts. XPS and H₂-TPR analyses indicated a strong interaction between the cobalt species and TiN. The performance of Fischer-Tropsch synthesis demonstrated that the initial CO conversion, TOF, and CTY were all linearly correlated with the cobalt loading. The 20%Co/TiN catalyst showed the highest initial CO conversion rate of 29.7% among the series, but exhibited poor stability, with a continuous decline in CO conversion rate over time. The deactivation was mainly due to the relatively large loading of cobalt metal, which resulted in a relatively short distance between cobalt particles, making them prone to agglomeration.

Keywords Fischer-Tropsch synthesis; cobalt catalyst; Co₃O₄; TiN

收稿日期 2024-06-27 *通信作者 李金林,研究方向:多相催化与催化材料, E-mail: jinlinli@aliyun.com

作者简介 赵燕熹(1979-),男,副教授,博士,研究方向:多相催化与催化材料, E-mail: zhaoyanxi@126.com

基金项目 国家重点研发计划资助项目(2022YFB4101201);湖北省自然科学基金资助项目(2022BCA084);中央高校基本科研业务费专项资金资助项目(CZZ24008)

费-托合成(Fischer-Tropsch synthesis)是一种可利用非石油碳资源生产的合成气高效转化为液体燃料和高附加值化学产品的技术,可为解决全球石油资源日益枯竭以及由其带来的一系列问题提供一条可行的方法和途径^[1-4].钴是目前费-托合成反应中常用的活性金属,其对 C_5 的选择性相对较高.但金属钴的烧结、碳化物的形成以及钴与载体之间难还原化合物的形成等会引起钴基催化剂的失活^[5-9].设计合成高稳定性的新型钴基催化剂是费-托合成研究中的一个重要方向.

在以往的研究中发现载体中的氮元素对催化剂的稳定性和活性具有显著的影响.CHEN等^[10]使用氮掺杂石墨烯作为铁基催化剂的载体,促进了CO的加氢活性,降低了甲烷的选择性,低碳烯烃的选择性达到50%.ZHAO等^[11]的研究表明氮物种的给电子能力能够增加CO的解离能力和C2-C4产物中烯烃的选择性.QI等^[12]研究发现氮掺杂可以提高Ru活性中心的数目,增强金属与载体之间的相互作用,提高催化剂的活性、增强抗烧结能力和催化反应稳定性.ZHAO等^[13]以少量 $g-C_3N_4$ 修饰的SBA-15为载体负载的钴基催化剂在65%的转化率的条件下显示较高的催化反应稳定性.由此可见氮原子在载体中的给电子效应可增强活性金属的分散性和金属与载体之间的相互作用,从而增强催化反应的活性和稳定性.本文采用具有良好稳定性的氮化钛(TiN)作为载体,利用载体中氮的锚定作用来提高活性金属的分散,限制活性金属的迁移和团聚^[14],提高催化剂的稳定性.一般采用满孔浸渍法制备的钴基催化剂,活性金属钴的粒径往往分布不均,而且会因负载量的改变而改变.为探究负载量对催化反应性能的影响,尽量减弱粒径变化对反应性能所带来的影响,本文将固定粒径大小的 Co_3O_4 纳米颗粒与TiN载体混合后超声分散,制备了不同负载量的钴基催化剂,并考察了其费-托合成反应性能.

1 实验部分

1.1 试剂

纳米氮化钛、四水乙酸钴(阿拉丁生化科技有限公司);乙醇、氨水(国药集团化学试剂有限公司);所有试剂均为分析纯.

1.2 催化剂的制备

1.2.1 Co_3O_4 纳米颗粒的制备

在40℃水浴条件下,先将一定质量的乙酸钴溶

解于358 mL水和乙醇的混合溶液中,再滴加25 mL氨水,充分搅拌后将上述混合溶液转入高压反应釜中,于150℃条件下水热6 h,冷却至室温后倒出,分多次离心,用乙醇反复洗涤,最后放入烘箱中于110℃干燥12 h,即得到 Co_3O_4 纳米颗粒.

1.2.2 催化剂的制备

先将一定质量的TiN和预先制备好的 Co_3O_4 纳米颗粒混合后,加入50 mL水和乙醇的混合溶液,于超声波中超声分散,最后采用旋转蒸发仪旋蒸2 h,并于烘箱中干燥12 h,得到的催化剂分别命名为5%Co/TiN、10%Co/TiN、15%Co/TiN和20%Co/TiN.

1.3 催化剂的表征

扫描透射电子显微镜(STEM, Talos F200X):测试前将样品研磨成粉末置于乙醇溶液中,并进行超声分散,用玻璃毛细管移取液样于镀有碳膜的铜载网上并进行干燥处理.

X射线粉末衍射(XRD, Bruker-D8 advance):采用Cu K α 射线源($\lambda = 0.154056$ nm)进行测试.测量条件为电压40 kV,电流40 mA,扫描速率 $2^\circ \cdot \text{min}^{-1}$,扫描的 2θ 范围为 $20^\circ \sim 80^\circ$.物相分析采用国际粉末衍射标准联合会的标准XRD卡片(JCPDS)进行对比分析.

X射线光电子能谱(XPS, VG Multilab 2000):以Al-K α 靶($h\nu = 1486.6$ eV)为X光源进行测试,真空度优于 2.0×10^{-7} Pa,能量分辨率为0.47 eV,最小分析面积为100 μm .荷电校正采用碳外标法,参照C 1s峰位于284.8 eV.

氢气-程序升温还原(H_2 -TPR, AMI-300):使用电子天平精确称取0.050 g样品,将样品缓慢装入上下垫有石英棉的U型石英管中,防止样品洒出;随后将U型石英管装入仪器中进行测试.首先通入氩气将温度升至150℃并吹扫1 h除去水分等杂质,降至50℃后切换为5%氢气(5% H_2 -95%Ar)的混合气体.待基线平稳后,升温至800℃,升温速率为 $10^\circ \text{C} \cdot \text{min}^{-1}$.氢气的消耗信号采用热导检测器(TCD)进行检测.

氮气物理吸附-脱附(ASAP 2020 HD88):在进行测试前,需对催化剂进行脱气处理.于200℃下脱气处理6 h,以去除样品在空气中吸附的水分和其他杂质气体.脱气处理完成后再进行吸附-脱附实验.选择相对压力(p/p_0)在0.05~0.3范围内的等温脱附数据,采用BET模型计算比表面积.使用氮气脱附等温线数据,结合BJH(Barrett-Joyner-Halenda)模型计算孔径分布.仪器在相对压力为0.99时测得的氮气吸附量用于计算催化剂的孔体积.

电感耦合等离子体质谱(ICP-MS, NEXLON

300X):测试前,先将少量焙烧干燥后的样品溶解在浓硝酸中,然后用超纯水稀释至不同的浓度梯度进行测试。

1.4 催化剂的费-托合成反应性能评价

在固定床上进行费-托合成反应性能评价.催化剂的质量为0.4 g,石英砂质量为0.6 g,充分混合后装填入反应器中,先在常压、350 °C、纯氢气、空速为

3 NL·h⁻¹·g⁻¹条件下还原8 h,待床层降到室温后,再切换为合成气(V(CO):V(H₂)=1:2, GHSV=2 SL·h⁻¹·g⁻¹),吹扫1 h后将反应器压力升至1 MPa,以2 °C·min⁻¹的升温速率程序升温至240 °C进行反应.反应尾气采用Agilent MicroGC 3000A型气相色谱仪进行在线分析.CO转化率和各产物选择性的计算公式如下:

$$\text{CO 转化率}(\%) = \frac{\text{进口CO摩尔量} - \text{出口CO摩尔量}}{\text{进口CO摩尔量}} \times 100\%, \quad (1)$$

$$\text{CO}_2 \text{ 选择性}(\%) = \frac{\text{出口CO}_2 \text{ 摩尔量}}{\text{进口CO摩尔量} - \text{出口CO摩尔量}} \times 100\%, \quad (2)$$

$$\text{CH}_4 \text{ 选择性}(\%) = \frac{\text{出口CH}_4 \text{ 摩尔量}}{\text{进口CH}_4 \text{ 摩尔量} - \text{出口CO摩尔量} - \text{出口CO}_2 \text{ 摩尔量}} \times 100\%, \quad (3)$$

$$\text{C}_n\text{H}_m \text{ 选择性}(\%) = \frac{n \times \text{出口C}_n\text{H}_m \text{ 摩尔量}}{\text{进口CO摩尔量} - \text{出口CO摩尔量} - \text{出口CO}_2 \text{ 摩尔量}} \times 100\%, \quad (4)$$

$$\text{C}_{5+} \text{ 选择性}(\%) = 100 - \text{CH}_4 \text{ 选择性} - \sum_{n=2}^{n=4} \text{C}_n\text{H}_m \text{ 选择性}. \quad (5)$$

2 结果与讨论

2.1 Co₃O₄的表征

2.1.1 Co₃O₄纳米颗粒的物相分析

为探究水热法所制得的黑色固体颗粒的物相结构,对其进行了XRD表征.图1中位于31.2°、36.8°、44.8°、55.6°、59.6°和65.5°处的衍射峰,与立方晶型的Co₃O₄的(220)、(311)、(400)、(422)、(511)和(440)晶面的特征衍射峰相同^[15],说明水热法制备出的钴物种为Co₃O₄.

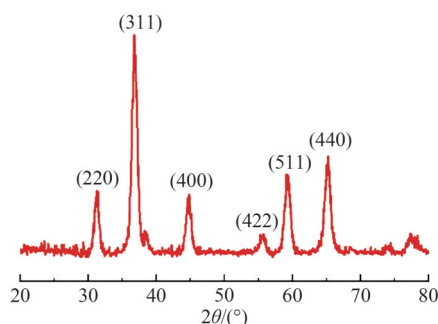


图1 Co₃O₄纳米颗粒的XRD图
Fig. 1 XRD pattern of Co₃O₄ nanoparticles

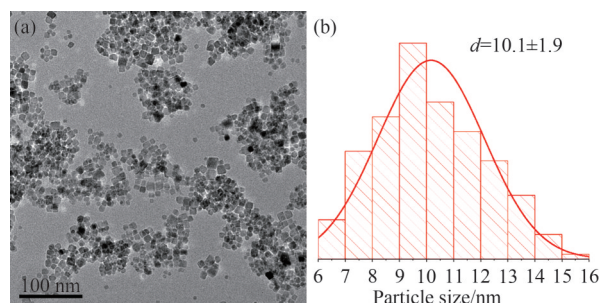
2.1.2 Co₃O₄纳米颗粒的形貌表征

本文制备出的Co₃O₄纳米颗粒的TEM和粒径分布图如图2所示.由图2可知:Co₃O₄纳米颗粒多为立方形,且粒径大小均匀,经粒径统计得到其平均粒径约为10.1 nm.

2.2 催化剂的表征

2.2.1 催化剂的物相结构表征

图3(a)为4个不同钴负载量催化剂(5%Co/TiN、



(a)TEM图;(b)粒径分布图
图2 Co₃O₄纳米颗粒的形貌表征

Fig. 2 Morphological characterization of Co₃O₄ nanoparticles

10%Co/TiN、15%Co/TiN、20%Co/TiN)的XRD图,可以看到4个催化剂的XRD谱图中呈现出的是TiN的特征衍射峰.在对55°~70°局部放大后的图3(b)中,存在2个相对较弱的衍射峰,分别位于59.6°和65.5°处,对应于Co₃O₄的(511)和(440)晶面的特征衍射峰.衍射峰的强度随着负载量的增加而增加.

2.2.2 催化剂中钴元素含量分析

为获得催化剂中钴元素的实际含量,采用电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)对不同钴负载量的4个催化剂进行了分析,5%Co/TiN、10%Co/TiN、15%Co/TiN和20%Co/TiN 4个催化剂的ICP数据分别为4.7%、9.4%、13.9%和18.9%,说明采用本文中的方法制备的钴基催化剂,其钴的实际含量与理论负载量相差不大.

2.2.3 催化剂的形貌和元素面分布表征

为分析钴物种在催化剂中分布情况,采用TEM、STEM和EDS mapping对催化剂进行了分析,结果如图4所示.从图4(a)-(c)中可见,Co₃O₄颗粒均

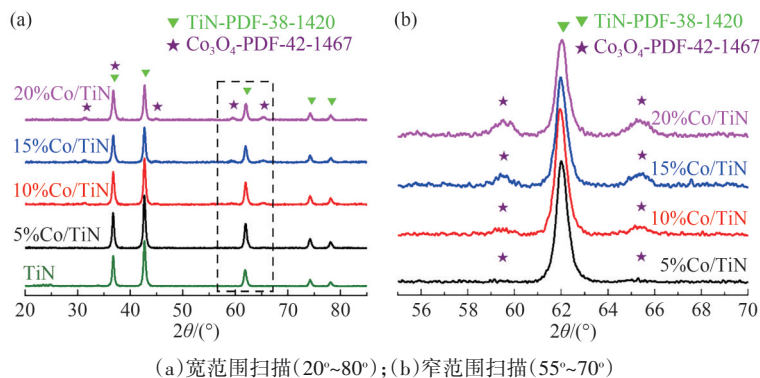


图3 5%Co/TiN、10%Co/TiN、15%Co/TiN和20%Co/TiN催化剂的XRD图

Fig. 3 XRD patterns of 5%Co/TiN, 10%Co/TiN, 15%Co/TiN and 20%Co/TiN catalysts

匀的分散在催化剂中.图4(a)对应于5%Co/TiN催化剂,由于钴的负载量较低,催化剂中含有的 Co_3O_4 纳米颗粒的数目相比于其他3个催化剂较少,颗粒之间的距离相对较大.图4(d)为20%Co/TiN催化剂的TEM和EDS mapping图,由于钴的负载量相对较高,达到20%,催化剂中含有的 Co_3O_4 纳米颗粒数目较多,颗粒之间的距离相对较小,甚至在部分区域出现了 Co_3O_4 纳米颗粒堆积的现象.

2.2.4 催化剂的孔结构表征

为对比催化剂的孔体积、孔径和比表面积差异,采用氮气物理吸-脱附表征对4个催化剂进行了孔结构表征.图5为TiN载体和4个催化剂的氮气物理吸-脱附等温线,由图5可见:纯载体和不同钴负载量催化剂的氮气物理吸-脱附等温线为第IV类型的吸-脱附曲线^[16],表现为H3型回滞环.在相对压力(p/p_0)为0.85~1.0的范围内,5%Co/TiN、10%Co/TiN、15%Co/TiN、20%Co/TiN 4个催化剂的回滞环面积与载体相比均有所增加.4个催化剂的其孔体积分别为0.30、0.34、0.31和0.41 $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$,与TiN载体(0.20 $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)相比均增大.在 p/p_0 趋近于1.0时,5条吸附曲线和脱附曲线均呈指数形式上升,说明催化剂和载体中存在较大的孔径^[17],其孔径大小分别为14.41、14.05、13.63和16.71 nm,均大于TiN载体的孔径(10.38 nm).负载 Co_3O_4 纳米颗粒后,4个催化剂的比表面积分别为64.68、65.81、67.2和70.68 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,与TiN载体(66.22 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)相比变化不大.

2.2.5 催化剂的XPS表征

利用XPS对催化剂进行了表征.图6(a)为催化剂的Co 2p的电子结合能谱图,可见5%Co/TiN、10%Co/TiN、15%Co/TiN、20%Co/TiN 4个催化剂的Co 2p的电子结合能均比纯相 Co_3O_4 高.分峰拟合后所得 $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ 值分别为0.62、0.57、0.56和0.53,比纯相 Co_3O_4 的要大,说明催化剂中TiN具有一定的给电子

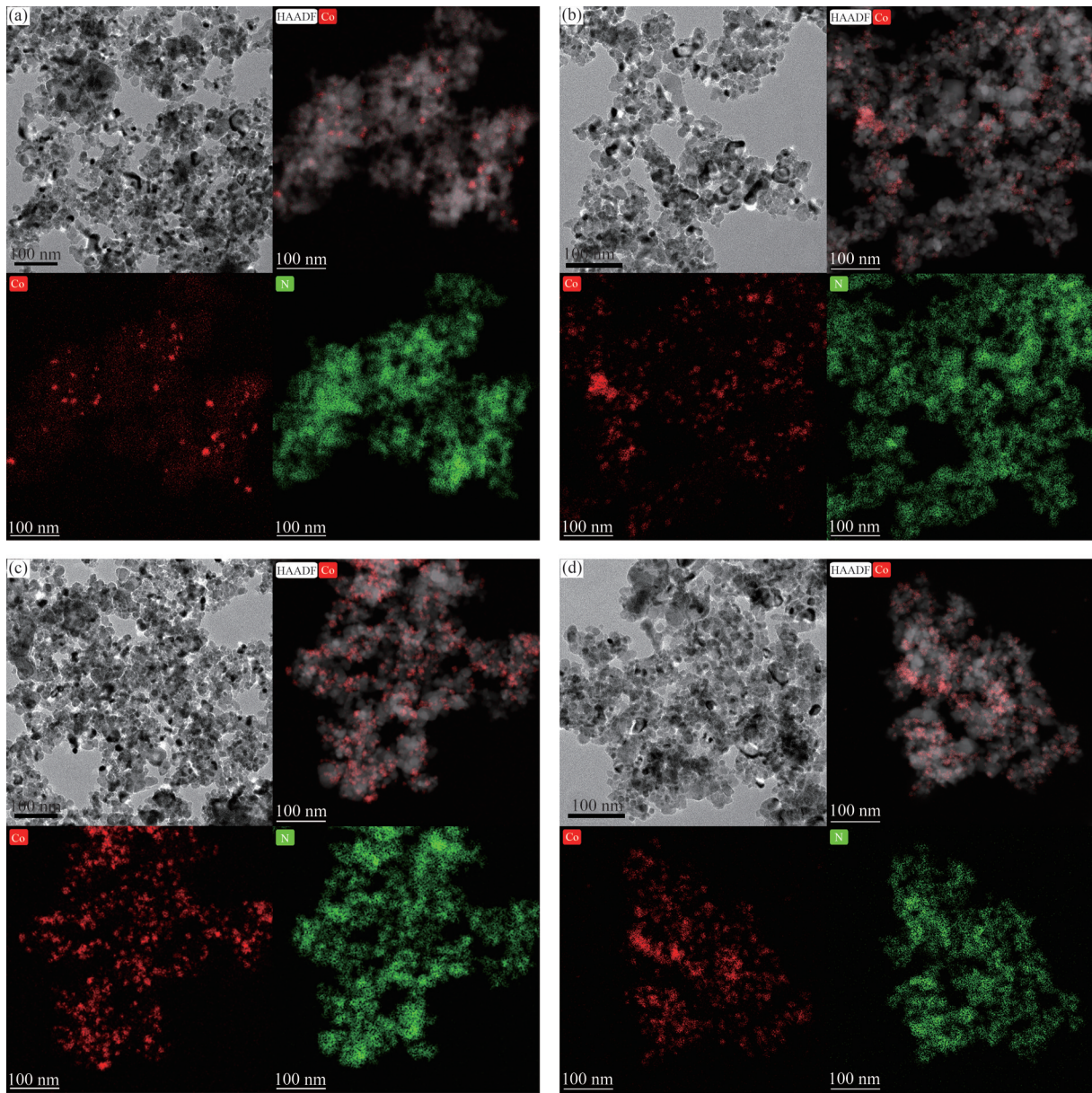
能力,使部分 Co^{3+} 转变为 Co^{2+} .而随着负载量的增加,4个催化剂的Co 2p的电子结合能依次向减小,钴物种与TiN载体间的相互作用在逐渐减弱^[18].图6(b)列出了N 1s的电子结合能谱图,对于载体TiN,位于396.03、397.15和399.18 eV处的能谱峰分别归属于TiN载体表面被部分氧化为 TiO_xN_y 的N、TiN中的 N^{3-} 的结合能,以及 TiO_xN_y 中N的卫星峰^[19-20].4个催化剂中的 TiO_xN_y 的N和TiN中 N^{3-} 的电子结合能均比TiN中的大,表明钴物种与载体表面的N元素存在一定的相互作用.随着催化剂中钴负载量的增加,Co/Ti值(分别为0.12、0.19、0.34、0.38)逐渐增大, $\text{N}^{3-}/\text{TiO}_x\text{N}_y$ 值(分别为1.93、1.80、1.74、1.71, TiN为2.03)逐渐变小,说明钴物种在TiN载体表面的数目增加,且因钴氧化物的增加,表面被氧化为 TiO_xN_y 的物种增多.

2.2.6 催化剂的 H_2 -TPR分析

图7为催化剂的氢气程序升温还原曲线图.300~480 $^{\circ}\text{C}$ 出现的两个还原峰,分别为 Co_3O_4 的两步还原,即 Co_3O_4 到CoO的还原和CoO到 Co^0 的还原,这与文献报道相吻合^[21-23].随钴负载量增大,第一步还原峰向低温移动,说明催化剂更易于还原.在530 $^{\circ}\text{C}$ 附近出现的还原峰归属于钴物种与TiN载体之间所形成的化合物的耗氢峰.在TiN载体的 H_2 -TPR图中,位于637 $^{\circ}\text{C}$ 处出现的耗氢峰为TiN载体在高温条件下与氢气反应的耗氢峰.

2.3 催化剂的费-托合成反应性能评价

催化剂的费-托合成反应性能评价条件为: $V(\text{CO}):V(\text{H}_2)=1:2$,空速2 $\text{SL} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$,反应压力1 MPa,反应温度240 $^{\circ}\text{C}$,反应结果如表1所示.CO的初始转化率随着钴负载量的增加呈现逐步增加趋势.由初始CO转化率计算得出的CTY和TOF值也相应地逐渐增大,三者与钴负载量之间呈现出线性关系,如图8所示.



(a) 5%Co/TiN; (b) 10%Co/TiN; (c) 15%Co/TiN; (d) 20%Co/TiN

图 4 催化剂的 TEM, STEM 和 EDS mapping 图

Fig. 4 TEM, STEM and EDS mapping images of the catalysts

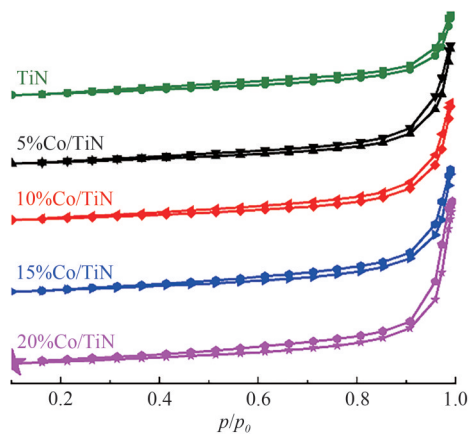
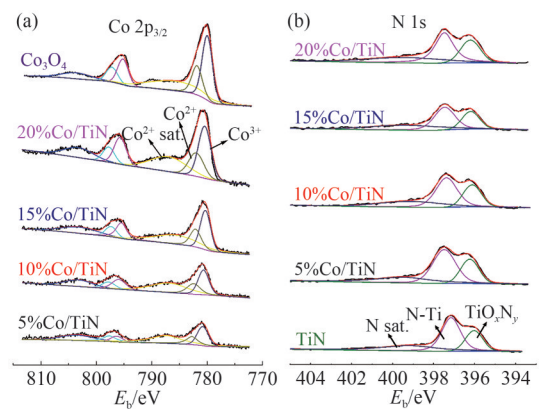


图 5 催化剂和 TiN 的氮气物理吸-脱附等温线

Fig. 5 N_2 physical adsorption-desorption isotherms of the catalysts and TiN



(a) Co 2p; (b) N 1s

图 6 催化剂和 TiN 的 XPS 图

Fig. 6 XPS profiles of the catalysts and TiN

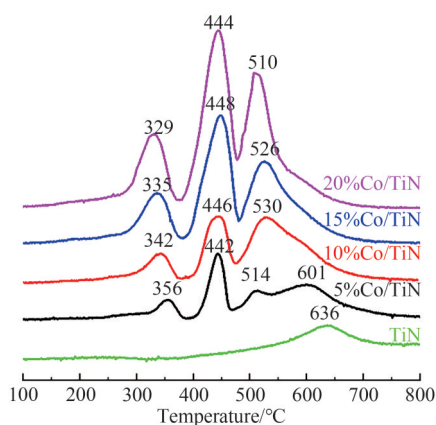
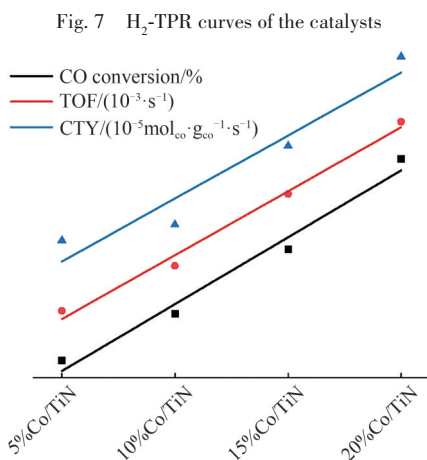
图7 催化剂的H₂-TPR图

图8 CO转化率、TOF和CTY随负载量的变化关系图

Fig. 8 Influence of cobalt loading on the CO conversion, TOF and CTY

表1 CO转化率、TOF、CTY及产物选择性数据

Tab. 1 CO conversion, TOF, CTY and product selectivity

催化剂	氢气脱附量 $I/(\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1})$	TOF ^① $I/(10^{-3} \cdot \text{s}^{-1})$	CTY ^② $I/(10^{-5} \text{mol}_{\text{CO}} \cdot \text{g}_{\text{Co}}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$	CO起始 转化率/%	CO平均 转化率/% ^③	烃类产物的选择性/% ^③		
						CH ₄	C ₂ -C ₄	C ₅₊
20%Co/TiN	199.81	5.5	1.17	29.7	22.0	13.3	20.4	66.3
15%Co/TiN	180.29	3.9	1.00	18.7	17.2	14.6	20.3	65.1
10%Co/TiN	176.24	2.3	0.85	10.8	10.7	14.5	14.9	70.6
5%Co/TiN	142.76	1.3	0.82	5.1	4.8	16.2	27.7	56.1

注:1. 还原条件:还原温度 350 °C, 纯 H₂, 空速为 3 NL·h⁻¹·g⁻¹, 还原时间 8 h.

2. 反应条件:反应温度 240 °C, 压力 1 Mpa, V(CO):V(H₂)=1:2, 空速为 2 NL·h⁻¹·g⁻¹.

①由CO的初始转化率、反应空速和氢气脱附量数据计算得到.

②由CO的初始转化率、反应空速和钴金属的负载量数据计算得到.

③反应进行 20 h后, 80 h内的平均转化率或平均选择性(摩尔百分比).

3 结语

本文采用水热法制备了立方形的Co₃O₄纳米颗粒,其平均粒径约为10 nm,采用超声分散法将Co₃O₄纳米颗粒均匀分散于TiN载体上,制备了5%Co/TiN、10%Co/TiN、15%Co/TiN、20%Co/TiN 4个不同钴含量的催化剂.TEM和EDS元素面分布图结果表明:5%Co/TiN、10%Co/TiN、15%Co/TiN催化剂中Co₃O₄

图9展示了催化剂的CO转化率随时间的变化关系图.5%Co/TiN、10%Co/TiN和15%Co/TiN催化剂在100 h的测试期间内均呈现出较好的稳定性,未发现明显失活现象.对于20%Co/TiN催化剂,由于钴的负载量过高,钴物种之间的距离相对较短,钴物种易于发生团聚,造成催化剂表面活性位点的数量减少,使其与合成气的有效接触面积降低,表现出CO转化率降低的现象^[24].此外,在相对较高的转化率条件下,高的水分压也会增加活性金属钴的氧化现象,进一步使CO转化率、TOF和CTY值降低.

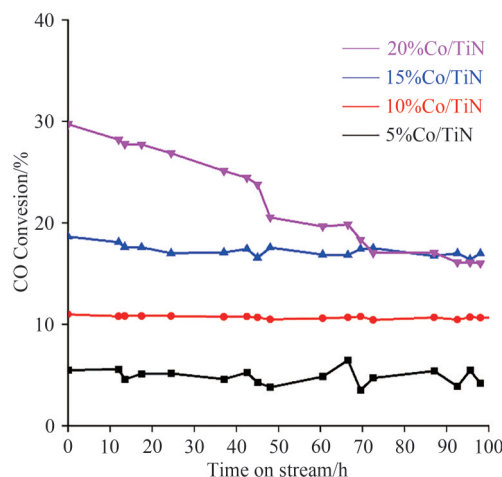


图9 CO转化率随时间的变化关系图

Fig. 9 CO conversion with time on stream

纳米颗粒分布均匀,颗粒大小与未负载时对比基本保持一致,未因超声处理而发生明显的变化.因为20%Co/TiN催化剂中的钴负载量较高,出现了Co₃O₄纳米颗粒团聚现象.随着催化剂中钴含量的增加,表面活性位点数目的增多,其初始CO转化率、TOF和CTY值逐渐增大,呈现线性增加的趋势.20%Co/TiN催化剂表现出了较差的稳定性,存在明显的失活现象,虽然钴物种与TiN载体之间存在较强的相互作用

用,但是在较高负载量的情况下,颗粒之间距离较短,反应过程中钴颗粒仍发生了团聚.

参 考 文 献

- [1] ROSTRUP-NIELSEN J R. New aspects of syngas production and use[J]. *Catalysis Today*, 2000, 63(2/4): 159-164.
- [2] MAITLIS P M, ZANOTTI V. The role of electrophilic species in the Fischer-Tropsch reaction [J]. *Chemical Communications*, 2009(13): 1619-1634.
- [3] 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]. *Chemical Reviews*, 2007, 107(5): 1692-1744.
- [4] ZHANG R, WANG Y, GASPARD P, et al. The oscillating Fischer-Tropsch reaction[J]. *Science*, 2023, 382(6666): 99-103.
- [5] IGLESIA E. Design, synthesis, and use of cobalt-based Fischer-Tropsch synthesis catalysts[J]. *Applied Catalysis A: General*, 1997, 161(1/2): 59-78.
- [6] RYTTER E, HOLMEN A. Deactivation and regeneration of commercial type Fischer-Tropsch co-catalysts—A mini-review[J]. *Catalysts*, 2015, 5(2): 478-499.
- [7] TSAKOUMIS N E, RØNNING M, BORG Ø, et al. Deactivation of cobalt based Fischer-Tropsch catalysts: A review[J]. *Catalysis Today*, 2010, 154(3/4): 162-182.
- [8] 李金林, 向容, 蔡君, 等. ZSM-5分子筛中Na对钴基费-托合成催化剂的毒害作用[J]. *中南民族大学学报(自然科学版)*, 2023, 42(2): 145-149.
- [9] 李金林, 完友军, 张煜华, 等. 不同载体负载的钴基费-托合成催化剂的还原过程研究[J]. *中南民族大学学报(自然科学版)*, 2007, 26(2): 1-6.
- [10] CHEN X, DENG D, PAN X, et al. N-doped graphene as an electron donor of iron catalysts for CO hydrogenation to light olefins[J]. *Chemical Communications*, 2015, 51(1): 217-220.
- [11] ZHAO Q, HAN X, LIANG H, et al. Activating nitrogen-doped carbon nanosheets by KOH treatment to promote the Fischer-Tropsch synthesis performance [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 455: 140810.
- [12] QI Z, GAO F, ZHOU C, et al. Ruthenium nanoparticles anchored on nitrogen-doped carbon nanocages for Fischer-Tropsch synthesis [J]. *Acta Chimica Sinica*, 2022, 80(8): 1100.
- [13] ZHAO Y, HUANG S, LIU C, et al. Enhancing the stability of a cobalt-based Fischer-Tropsch synthesis catalyst using g-C₃N₄-coated SBA-15 as support [J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2024, 156: 105328.
- [14] XIONG H, MOYO M, MOTCHELAHO M A, et al. Fischer-Tropsch synthesis: Iron catalysts supported on N-doped carbon spheres prepared by chemical vapor deposition and hydrothermal approaches [J]. *Journal of Catalysis*, 2014, 311: 80-87.
- [15] KHODAKOV A Y, BECHARA R, GRIBOVAL-CONSTANT A. Fischer-Tropsch synthesis over silica supported cobalt catalysts: Mesoporous structure versus cobalt surface density [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2003, 254(2): 273-288.
- [16] PHAAHLAMOHLAKA TUMELO N, KUMI DAVID O, DLAMINI MBONGISENI W, et al. Effects of Co and Ru intimacy in Fischer-Tropsch catalysts using hollow carbon sphere supports: Assessment of the hydrogen spillover processes [J]. *ACS Catalysis*, 2017, 7(3): 1568-1578.
- [17] TIAN T, ZHOU S, FU D, et al. Characterization and controlling factors of pores in the Lower Cambrian Niutitang shale of the Micangshan Tectonic Zone, SW China [J]. *Arabian Journal of Geosciences*, 2019, 12(7): 251.
- [18] PERRET N, ALEXANDER A M, HUNTER S M, et al. Synthesis, characterisation and hydrogenation performance of ternary nitride catalysts [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2014, 488: 128-137.
- [19] JAEGER D, PATSCHEIDER J. A complete and self-consistent evaluation of XPS spectra of TiN [J]. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 2012, 185(11): 523-534.
- [20] LU F H, CHEN H Y. XPS analyses of TiN films on Cu substrates after annealing in the controlled atmosphere [J]. *Thin Solid Films*, 1999, 355: 374-379.
- [21] PAN Z, PARVARI M, BUKUR D B. Fischer-Tropsch synthesis on Co/Al₂O₃ catalyst: Effect of pretreatment procedure [J]. *Topics in Catalysis*, 2014, 57(6): 470-478.
- [22] KOO H M, LEE B S, PARK M J, et al. Fischer-Tropsch synthesis on cobalt/Al₂O₃-modified SiC catalysts: Effect of cobalt-alumina interactions [J]. *Catalysis Science & Technology*, 2014, 4(2): 343-351.
- [23] VISWANATHAN B, GOPALAKRISHNAN R. Effect of support and promoter in Fischer-Tropsch cobalt catalysts [J]. *Journal of Catalysis*, 1986, 99(2): 342-348.
- [24] ZHAO Y, ZHANG Y, CHEN J, et al. SBA-16-supported cobalt catalyst with high activity and stability for Fischer-Tropsch synthesis [J]. *ChemCatChem*, 2012, 4(2): 265-272.

(责编&校对 刘钊)