

Cu - Fe 基催化剂在煤基合成气制低碳混合醇中的应用

苏艳敏, 郑化安, 付东升, 李克伦, 肖荣林, 吕晓丽

(陕西煤业化工技术研究院有限责任公司 国家能源煤炭分质清洁转化重点实验室 陕西 西安 710065)

摘要: 利用高性能催化剂将煤基合成气制成低碳混合醇成为煤基合成气利用的新方向, 催化剂的选择成为合成反应的关键。介绍了改性甲醇合成催化剂、改性 Fischer - Tropsch 合成催化剂以及贵金属铑基催化剂等催化剂及其特点。作为 Fischer - Tropsch 合成催化剂之一的 Cu - Fe 基催化剂因成本低、反应条件温和、具有较高的活性、醇和 C₂₊ 醇选择性而被广泛应用。重点介绍了 Cu - Fe 基催化剂的催化反应机理, 以及主组分、助剂、载体类型和制备方法对其催化性能的影响。

关键词: 低碳混合醇; Cu - Fe 基催化剂; 主组分; 助剂; 载体; 制备方法

中图分类号: O643.36; TD849

文献标识码: A

文章编号: 1006 - 6772(2013)05 - 0068 - 06

Application of Cu - Fe based catalysts in synthesis of low carbon mixed alcohols from syngas

SU Yanmin ZHENG Huaan ,FU Dongsheng ,LI Kelun ,XIAO Ronglin ,LYU Xiaoli

(State Energy Key Laboratory of Clean Coal Grading Conversion Shaanxi Coal and Chemical Technology Institute Co. ,Ltd. Xi'an 710065 ,China)

Abstract: The synthesis of low carbon mixed alcohols from syngas with high performance catalysts provides a new use pattern of syngas. The catalyst plays an important part in synthetic reaction. Introduce modified methanol catalysts ,modified Fischer - Tropsch catalysts and rhodium - based catalysts. As one of the modified Fischer - Tropsch catalysts ,Cu - Fe based catalysts are widely used for low cost ,mild reaction condition ,high activity and great alcohol and C₂₊ OH selectivity. Introduce the function mechanism of Cu - Fe based catalysts ,and the influence of main components ,promoters ,carriers and preparation methods on their performance.

Key words: low carbon mixed alcohol; Cu - Fe based catalyst; main component; promoter; carrier; preparation method

煤炭直接或间接燃烧造成了极大的资源浪费和环境污染^[1-2]。目前,由煤转化为合成气(CO + H₂)已成为成熟的工艺。利用这些合成气制液体燃料具有重要的意义。近年来,利用煤基合成气制甲

醇产能迅速膨胀,正面临巨大的市场风险。低碳混合醇在燃料和化工领域的应用价值逐步显现,煤基合成气制低碳混合醇的相关研究日益活跃。

低碳混合醇是指 C₁ - C₆ 的醇类混合物,既不含

收稿日期: 2013 - 07 - 22 责任编辑: 宫在芹

作者简介: 苏艳敏(1982—)女,河南安阳人,工程师,博士,主要从事煤炭分质清洁转化方面的研究。E-mail: suyamin_1982_2001@163.com。

引用格式: 苏艳敏, 郑化安, 付东升, 等. Cu - Fe 基催化剂在煤基合成气制低碳混合醇中的应用[J]. 洁净煤技术, 2013, 19(5): 68 - 73.

芳香族,也不含硫,用途广泛。主要用途有以下三方面:①替代燃料^[3-4];②清洁汽油添加剂^[5]。替代毒性较大的四己基铅和有争议的甲基叔丁基醚;③化学品及化工原料^[6]。这是低碳混合醇的主要应用。低碳混合醇经分离可得附加值较高的乙、丙、丁、戊醇等。催化剂是利用煤基合成气制低碳混合醇的关键。自20世纪初,尤其是20世纪70年代石油危机以来,各国在利用煤基合成气制低碳混合醇催化剂方面做了大量的工作,开发出了多种合成低碳混合醇的催化体系^[7]。

目前,用于合成气制低碳混合醇的催化剂主要分为三类^[8]:①改性甲醇合成催化剂,产物以支链醇(异丁醇)为主,产物分布不符合 Anderson-Schulz-Flory(ASF)方程;②改性 Fischer-Tropsch 合成催化剂,产物以直链混合醇为主,产物分布符合 ASF 方程;③贵金属铈基催化剂,主要产物因选择的载体而异。改性甲醇合成催化剂包括改性高温(高压)甲醇合成催化剂和改性低温(低压)甲醇合成催化剂2类^[9-10]。其中,改性高温甲醇合成由高温高压合成甲醇催化剂 ZnO/Cr₂O₃ 加入碱金属助剂改性制得,反应条件苛刻(623~733 K,12~16 MPa)^[11],反应活性较高,总醇选择性很高,产物中甲醇和异丁醇占主导,C₂₊醇选择性较低。改性低温甲醇合成催化剂是由低温低压合成甲醇铜基催化剂(Cu/ZnO/Al₂O₃或Cu/ZnO/Cr₂O₃)中加入碱性助剂制得,反应条件温和,反应活性和总醇选择性较高,产物同样以甲醇和异丁醇占主导,但C₂₊醇选择性也较低,且主组分铜易烧结^[12-13]。改性 F-T 催化剂主要包括钴基、铁基催化剂及钼基催化剂,其中有代表性的为 Cu-Co 基催化剂、Cu-Fe 基催化剂和钼基耐硫催化剂。Cu-Co 基催化剂以法国石油研究所为代表,被认为是最有前景的催化剂之一^[14-15],其反应条件温和,产物主要是分布符合 ASF 方程的 C₁-C₆ 的直链正构醇,反应活性较高,副产物选择性也相对较高,C₂₊醇的选择性较高。近年来,Cu-Fe 基催化剂的研究日益增多,相比 Cu-Co 基催化剂,该催化剂具有更高的反应活性和 C₂₊醇选择性。此外,Cu-Fe 基催化剂适合煤基合成气贫氢和含 CO₂ 的特点,且具有高的水煤气变换性能,使产物中水含量低,有利于产品的后续脱水。钼基耐硫催化剂于1984年由美国 Dow 公司苏艳敏等:Cu-Fe 基催化剂在煤基合成气制低碳混合醇中的应用

开发,操作条件相对温和,产物主要为符合 ASF 分布的 C₁-C₅ 的直链正构醇,催化剂具有独特的耐硫性且不易积碳,可在较高含硫量和较低 H₂/CO 物质的量比(0.7~1)条件下使用,反应活性较高,总醇和 C₂₊醇选择性较高,被认为是最具有应用前景的合成低碳混合醇催化体系之一^[16]。铈基催化剂是指贵金属铈以各种形式载于各种氧化物(如 SiO₂, Al₂O₃, CSO₂, ZrO₂, MgO 等)上的改性催化剂,具有较好的活性,反应产物因载体不同而异,C₂₊醇选择性较高^[17]。然而,铈化合物价格昂贵且易中毒,铈基催化剂的大规模工业应用受到一定限制。

本文以近年来的研究文献为基础,介绍了 Cu-Fe 基催化剂的催化反应机理,总结了主组分、助剂、载体和制备方法对 Cu-Fe 基催化剂性能的影响。

1 反应机理

研究者普遍认同的煤基合成气制低碳混合醇 Cu-Fe 基催化剂的反应机理^[15,18]如图1和图2所示。

首先,H₂在催化剂上发生吸附,H-H键解离;部分CO在催化剂铜基合成醇活性中心上发生吸附,成为非解离吸附CO;部分CO在催化剂铁基碳链增长活性中心上发生吸附,C-O键解离。解离的CO被氢化,在催化剂表面形成一种碳氢化合物(C_nH₂*);此时非解离吸附的CO插入到(C_nH₂*)中的C中得到(C_nH₂CO*);最后,得到的(C_nH₂CO*)与解离的氢反应生成C₂₊醇。

在合成C₂₊醇的过程中,常常伴随多种副反应发生:如生成的H*可能会和O*发生反应生成H₂O;生成的(C_nH₂*)可能会被氢化形成甲烷或高级碳氢化合物等。由此可见,Cu-Fe基催化剂上的产品同时包括烃类和醇类,副反应和主反应之间存在竞争。该机理与实验得到的主体特征一致,Cu-Fe系催化剂上产品主要包括烃类和醇类。其中,醇产品主要为符合ASF分布的直链正构醇。

从Cu-Fe系催化剂上的反应历程(图2)可以看出,醇类产品的合成需要铜基和铁基活性中心之间的协同作用^[15]。生成C₂₊醇的途径可以分为2类:①铜基活性中心的非解离CO迁移到铁基活性中心,并与铁基活性中心上的(C_nH₂*)结合生成(C_nH₂CO*)(C_nH₂CO*)经加氢生成C₂₊醇;

②铁基活性中心上的($C_nH_z^*$)物种迁移到铜基活性中心,并与铜基活性中心上非解离吸附的CO结合生成($C_nH_zCO^*$),($C_nH_zCO^*$)经加氢生成 C_{2+} 醇。因此, C_{2+} 醇的生成在很大程度上受铜基和铁基活性中心数量、分布和协同程度的影响。

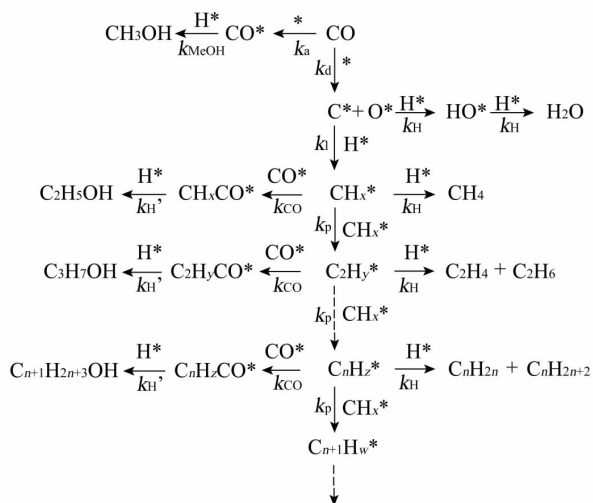


图1 改性F-T合成催化剂的插入机理

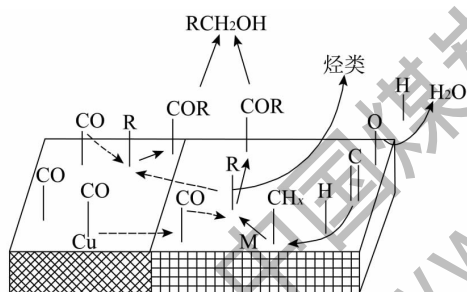


图2 Cu-M双活性位上合成混合醇示意

2 影响Cu-Fe基催化剂性能的因素

2.1 主组分

在合成低碳混合醇的Cu-Fe基催化剂中,主组分铜易使CO发生非解离吸附形成醇,主组分铁使CO发生解离吸附形成高级碳氢化合物。因此,Cu-Fe基催化剂中铜、铁相互协同可使CO氢化形成 C_{2+} 醇。

研究表明,在Cu-Mn-ZrO₂催化剂中添加铁有助于 C_{2+} 醇的生成^[19-21]。Bao^[22]和冉宏峰等^[23]发现,随着Cu/Fe物质的量比的增加,Cu-Fe基催化剂上 C_{2+} 醇选择性明显升高,且醇的链增长因子由0.29升至0.39。Cu/Fe物质的量比存在一最佳值,当Cu/Fe物质的量比为7/3时, C_{2+} 醇选择性高

达73.02%。Cu/Fe物质的量比过低或过高均不利于 C_{2+} 醇的合成,Cu/Fe物质的量比过低不能提供足够合成醇的活性中心,而Cu/Fe物质的量比过高则不能提供足够的碳链增长的活性中心。合适的Cu/Fe物质的量比对Cu-Fe基催化剂高效合成低碳混合醇非常关键^[7]。

2.2 助剂

关于Cu-Fe系催化剂助剂的研究,主要集中在碱金属、过渡金属、稀土金属等。助剂通过与Cu-Fe基的主组分相互作用,影响其电子性质,促进铜对CO的吸附。通过促进Cu-Fe系催化剂的主组分的分散,增加活性中心的数量和主组分间的协同作用,进而影响其反应的活性、产物分布等。

罗彩容等^[24]发现Cu-Fe-Co催化剂中添加碱金属可以使液相产物中的总醇质量分数提高至34.99%,其中 C_1 、 C_2 醇减少, C_{2+} 醇物质的量分数由65.9%提高至87.78%, C_{5+} 醇物质的量分数由3.62%提高至26.51%,尾气中CH₄的质量分数由18.68%降至10.68%。碱金属的作用能力由高至低依次是Na>K>Cs>Li。碱金属一方面使催化剂中其他组分得到良好分散,从而为CO加氢反应提供更多的活性位点,组分间的强相互作用使碳链增长能力加强;一方面通过作用于主组分,增加CO非解离吸附位点提高醇的选择性,促进碳链增长,减少烃类产生。但是CO非解离吸附位点的增加会使催化剂积炭更严重,为同时满足增长碳链和减轻积炭的需求,需要确定合适的添加比例。

徐润等^[25]发现Cu-Fe/ZrO₂催化剂中添加适量锰助剂有利于提高催化剂的反应活性,提高产物中 C_{2+} 醇的含量,抑制甲烷的生成。锰一方面强烈影响铜的电子性质,促进了铜对CO的吸附;另一方面促进铜的分散,活性组分的高度分散使组分间的界面增加,有利于低碳混合醇的生成。但是过量锰的添加反而使催化剂的活性和选择性下降,这是因为随着锰加入量的增加,相互作用增强,铜的还原受到更多抑制,反应性能也被抑制^[26-27]。Ding等^[28]发现在Cu-Fe系催化剂中添加锰助剂可增加其比表面积并减小孔径,有利于铁和铜的分散,进而增加催化剂的CO加氢活性、 C_{2+} 醇的选择性。

林明桂等^[29-30]在Cu-Fe系催化剂中添加锌、锰助剂发现,双助剂修饰的催化剂表现出明显协同

效应。其中, 锌主要表现为电子效应, 与铁形成 $Zn-Fe_2O_4$, 增强了铁对 CO 的吸附能力; 锰主要显示出结构助剂的作用, 促进了铜和铁的分散, 增加了铜铁的接触面积, 有利于二者的相互作用。Zn, Mn 双助剂的修饰不仅改变了催化剂的织构, 降低了铜的还原温度, 还显著增强了 CO 在催化剂表面的吸附量, 提高了催化剂的活性和醇选择性。

毛东森等^[31]发现在 Cu-Fe/SiO₂ 催化剂中添加铈一方面可降低铜的晶粒大小, 提高铜的分散度, 进而提高对 CO 的吸附; 另一方面掺入的铈和铜之间存在相互作用, 提高了 CO 解离和非解离吸附的能力, 有利于($C_nH_x^*$) 的生成和 CO 的插入反应。上述两方面的共同作用同时提高了 Cu-Fe/SiO₂ 催化剂的活性和醇的选择性。

2.3 载体类型

合成气制低碳混合醇催化剂中常用的载体有 SiO₂, Al₂O₃, ZnO, ZrO₂, TiO₂, MgO 等。载体可通过直接与主组分相互作用, 影响主组分在载体表面的分散状态, 改变载体的孔结构, 影响 CO 的吸附。进而影响 Cu-Fe 系催化剂活性、醇和 C₂₊ 醇选择性。

李怀峰等^[32]发现分步沉淀法制备的 Cu-Fe/ZnO, Cu-Fe/ZrO₂, Cu-Fe/MnO, Cu-Fe/Al₂O₃ 催化剂中 Cu-Fe/ZrO₂ 和 Cu-Fe/ZnO 催化剂合成低碳混合醇的整体性能好。铜铁间相互作用的强弱顺序为: Cu-Fe/Al₂O₃ > Cu-Fe/ZnO > Cu-Fe/MnO₂ > Cu-Fe/ZrO₂; 铁与载体间相互作用的强弱顺序为: Cu-Fe/ZrO₂ > Cu-Fe/Al₂O₃ > Cu-Fe/MnO₂ > Cu-Fe/ZnO。Cu-Fe/ZrO₂ 催化剂中各组分较好的分散在无定型 ZrO₂ 载体表面, Cu-Fe/ZnO 催化剂中 ZnO 促进了铜形成高度分散的疏松结构。郭强胜等^[33]发现共浸渍法制备的不同载体负载的 Cu-Fe 系催化剂活性增加顺序为: Cu-Fe/Al₂O₃ < Cu-Fe/MgO < Cu-Fe/ZrO₂ < Cu-Fe/TiO₂ < Cu-Fe/SiO₂ < Cu-Fe/ZnO; 对醇的选择性增加顺序为: Cu-Fe/ZnO < Cu-Fe/TiO₂ < Cu-Fe/SiO₂ < Cu-Fe/ZrO₂ < Cu-Fe/Al₂O₃ < Cu-Fe/MgO; 对 C₂₊ 醇的选择性增加顺序为: Cu-Fe/ZrO₂ < Cu-Fe/TiO₂ < Cu-Fe/Al₂O₃ < Cu-Fe/SiO₂ < Cu-Fe/MgO < Cu-Fe/ZnO。SiO₂ 和 ZnO 载体对主组分呈惰性; ZrO₂, TiO₂ 对 CuO 具有较强的相互作用; Al₂O₃ 和 MgO 载体表面活泼, 与 CuO 具有强相互作用, 尤其是 MgO 与铜铁间都存在较强的相互作用。

苏艳敏等: Cu-Fe 基催化剂在煤基合成气制低碳混合醇中的应用

CuO 在 SiO₂ 载体上以高分散形式存在的 CuO 的量要明显多于体相 CuO, 表面的 CuO 更易还原; CuO 以高分散形式存在 Al₂O₃, ZnO, ZrO₂, TiO₂ 载体上的数量要明显少于体相 CuO; CuO 以高分散形式存在载体上的数量要明显少于体相 CuO; CuO 在 MgO 载体上可能形成了类似固溶态的非晶态物质。Cu-Fe/Al₂O₃ 催化剂上所吸附的 CO 大部分属于弱吸附的 CO, 属于强吸附的 CO 量很少; Cu-Fe/MgO 催化剂上虽然存在大量强吸附的 CO, 但 CO 由于吸附太强不利于活化^[12]; Cu-Fe/ZrO₂, Cu-Fe/TiO₂, Cu-Fe/ZnO, Cu-Fe/SiO₂ 催化剂上存在大量吸附的强度适中的 CO。

一般认为载体与金属活性中心间的相互作用力、载体的孔结构都影响催化剂的催化性能。具有小孔径的载体可提供大的比表面积, 有利于铜、铁的分散, 具有较大孔径的载体可增强反应物分子的扩散速率, 促进目标产物分子的分离。郭强胜等^[33]发现与 ZrO₂, TiO₂ 相比, SiO₂ 具有较大的比表面积, Cu-Fe/SiO₂ 表面的 CuO 的分散度高; SiO₂ 具有较大的孔体积有利于反应物分子在活性中心表面的扩散。刘建国等^[34]发现利用小孔硅溶胶与大孔硅凝胶浸渍制得的不同纳米孔道结构的 SiO₂-SiO₂ 双孔载体的孔道限域效应促进了碳链增长活性位的数量, 可提高 Cu, Fe 基活性中心间的协同作用。

2.4 制备方法

随着制备技术的发展, 制备方法多种多样, 除了物理混合法、共沉淀法和浸渍法, 还包括等离子体溅射法、熔融法等。制备方法对 Cu-Fe 基催化剂的活性、醇选择性有重要影响。

Xiao 等^[15]发现物理混合的 Cu-Fe 基催化剂醇选择性较低, 主要是该方法制备的催化剂中铜基活性中心和铁基活性中心协同作用很弱。

李怀峰等^[35]发现, 与采用共沉淀法制备的 FeMnCu/ZnO 复合氧化物催化剂相比, 分步沉淀法制备的催化剂具有较高的醇收率及 C₂₊ 醇的选择性。分步沉淀法制备的 FeMnCu/ZnO 复合氧化物催化剂中 CuO 和 ZnO 的分散度更高。Zhang 等^[36]发现, 采用共沉淀法制备 Cu-Fe-Zr 催化剂时, 加入乙醇有利于提高催化剂的活性和对乙醇及 C₂₊ 醇的选择性。乙醇的加入能减小 CuO 的晶粒大小, 使铜的还原性增强。徐润等^[37]发现采用浸渍法和共沉淀法制备 FeCuMn/ZrO₂ 合成低碳混合醇催化剂时

发现,浸渍法制备的催化剂铜的分散度明显高于共沉淀法制备的催化剂,铜的高度分散使 Cu_2Zr , Cu_2Fe 接触面积增大。共沉淀催化剂体相中分布的铁组分难以迁移到催化剂表面,从而使催化剂表面 CO 解离吸附中心和链增长活性中心较少,使产物中 C_{2+} 醇含量减少;而湿法浸渍的铁组分可以使表面铁浓度略高于体相,铁覆盖在 $\text{Cu}/\text{Mn}/\text{ZrO}_2$ 表面,有可能为低碳混合醇合成提供有利的表面结构,因此有较高的 C_{2+} 醇生成,造成催化剂催化性能有较大差别。

Zhang 等^[38]发现采用等离子体溅射辅助浸渍法制备的 $\text{Cu}-\text{Fe}/\text{SiO}_2$ 催化剂表面的 Cu/Si 原子物质的量比是一般方法制备的 $\text{Cu}-\text{Fe}/\text{SiO}_2$ 催化剂的 2 倍,大量的铁在催化剂表面富集。等离子体溅射能明显提高 CuO 的分散度,降低其晶粒大小,使更多的铜、铁暴露在催化剂表面,显著提高催化剂的反应性能。

林维明等^[39]发现熔融型铁铜催化剂具有一定的成醇活性和 C_{2+} 醇选择性。苏运来等^[40]发现调配适当的助剂和控制催化剂的制备过程可使熔融型 $\text{Fe}-\text{Cu}$ 催化剂具有较高的成醇活性和 C_{2+} 醇选择性。Su 等^[41]采用微乳法先制得超细 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 和 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 颗粒,然后将其负载到活性 Al_2O_3 上,得到了超细晶粒的 $\text{Fe}-\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂。制备的催化剂具有较高的 C_{2+} 醇的选择性。

分析发现,制备方法直接影响催化剂中铜、铁活性组分的分散度以及两者的接触面积。合适的制备方法可以提高 $\text{Cu}-\text{Fe}$ 系催化剂主组分的分散度,增加活性中心的数量和主组分间的协同作用。

3 结 语

煤基合成气制低碳混合醇是煤转化为液体燃料最受关注的技术之一,催化剂是该技术的关键因素。相比其他催化剂, $\text{Cu}-\text{Fe}$ 基催化剂具有成本低、反应条件温和、活性和 C_{2+} 醇选择性高的特点。 $\text{Cu}-\text{Fe}$ 基催化剂中铜基活性中心和铁基活性中心的协同作用会限制其 C_{2+} 醇选择性。 Cu/Fe 配比、助剂、载体和制备方法会影响催化及活性中心数量、分布、电子性质、结构和铜基活性中心和铁基活性中心的协同作用,因此,可以通过使用适当的 Cu/Fe 比例、助剂、载体和制备方法获得具有较高活性,醇和 C_{2+} 醇选择性的催化剂。

参考文献:

- [1] 吴秀章. 中国煤炭转化的发展与机遇 [J]. 洁净煤技术, 2008, 14(1): 5-8.
- [2] 刘立麟. 中国洁净煤发展战略探究 [J]. 洁净煤技术, 2012, 18(2): 1-5.
- [3] Fang K G, Li D B, Lin M G, et al. A short review of heterogeneous catalytic process for mixed alcohols synthesis via syngas [J]. Catalysis Today, 2009, 147(2): 133-138.
- [4] 熊道陵, 傅学政, 李金辉. 醇基燃料-21 世纪最具发展潜力的新能源 [J]. 洁净煤技术, 2008, 14(3): 8-11.
- [5] 唐庆杰, 郭万智, 董敏, 等. 低温液相合成低碳醇研究新进展 [J]. 洁净煤技术, 2008, 14(6): 43-46.
- [6] 定明月, 李凯, 李宇萍, 等. 费托组元改性的低碳混合醇催化剂研究进展 [J]. 化工进展, 2010, 29(S2): 142-148.
- [7] 王俐. 合成气制低碳混合醇催化剂研究新进展 [J]. 化学工业, 2011, 29(7): 25-28.
- [8] 李德宝, 马玉刚, 齐会杰, 等. CO 加氢合成低碳混合醇催化体系研究新进展 [J]. 化学进展, 2004, 16(4): 584-592.
- [9] 姜涛, 牛玉琴, 钟炳. 在 $\text{Zn}-\text{Cr}$ 催化剂上超临界相合成低碳混合醇的链增长机理 [J]. 燃料化学学报, 2002, 28(2): 101-104.
- [10] Nowicki L. Kinetics of CO hydrogenation on modified Cu/ZnO catalyst in a slurry reactor [J]. Chemical Engineering and Processing, 2005, 44(3): 383-391.
- [11] Epling W S, Hoflund G B, Hart W M, et al. Reaction and surface characterization study of higher alcohol synthesis catalysts [J]. Journal of Catalysis, 1997, 172(1): 13-23.
- [12] 土丽敏, 储伟, 徐慧远, 等. 稀土 Ce 对 CuCo 氧化物催化剂结构与性能的影响 [J]. 稀有金属材料与工程, 2009, 38(8): 1382-1385.
- [13] Smith K J, Anderson R B. The higher synthesis over promoted Cu/ZnO catalysts [J]. The Canadian Journal of Chemical Engineering, 1983, 61(1): 40-45.
- [14] Lin M G, Fang K G, Li D B, et al. CO hydrogenation to mixed alcohols over co-precipitated $\text{Cu}-\text{Fe}$ catalysts [J]. Catalysis Communication, 2008, 9(9): 1869-1873.
- [15] Xiao K, Bao Z H, Qi X Z, et al. Advance in bifunctional catalysis for higher alcohol synthesis from syngas [J]. Chinese Journal of Catalysis, 2013, 34(1): 116-129.

- [16] Bao J, Fu Y L, Sun Z H, et al. A highly active K-Co-Mo/C catalyst for mixed alcohol synthesis from CO + H₂ [J]. Chemical Communications, 2003, 9 (6): 746-747.
- [17] 罗洪原, 尹红梅, 丁云杰, 等. 合成气制 C₂ 含氧化物的 Rh-Mn-Li-Fe/SiO₂ 催化剂的优化研究 [J]. 石油化工, 2004, 33(S1): 194-196.
- [18] Xu X D, Doesburg E B M, Scholten J J F. Synthesis of higher alcohols from syngas—recently patented catalysts and tentative ideas on the mechanism [J]. Catalysis Today, 1987, 2(1): 125-182.
- [19] 陈小平, 吴贵升, 孙予罕, 等. Fe 调变 Cu/ZrO₂ 基催化剂上 CO 加氢合成低碳醇 [J]. 燃料化学学报, 1999, 27(4): 301-304.
- [20] Run X, Cheng Y, Wei W, et al. Fe Modified CuMnZrO₂ catalysts for higher alcohols synthesis from syngas [J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2004, 221(1/2): 51-58.
- [21] Run X, Wei W, Li W H, et al. Modified CuMnZrO₂ catalysts for higher alcohols synthesis from syngas: Effect of calcination temperature Fe [J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2005, 234(1/2): 75-83.
- [22] Bao Z H, Xiao K, Qi X Z, et al. Higher alcohol synthesis over Cu-Fe composite oxides with high selectivity to C₂ + OH [J]. Journal of Energy Chemistry, 2013, 22(1): 107-113.
- [23] 冉宏峰, 房克功, 林明桂, 等. Cu/Fe 组成对 CuFe 基低碳醇催化剂的反应性能的影响 [J]. 天然气化工, 2010, 35(4): 1-11.
- [24] 罗彩容, 熊蓬, 郭海军, 等. 碱金属对 CO 加氢制备低碳醇 Cu-Fe-Co 基催化剂的影响 [J]. 高校化学工程学报, 2012, 26(5): 823-828.
- [25] 徐润, 马中义, 杨成, 等. Mn 助剂对 CuFeZrO₂ 低碳醇合成催化剂的修饰作用 [J]. 物理化学学报, 2003, 19(5): 423-427.
- [26] Chen H Y, Lin J, Tan K L, et al. Comparative studies of manganese-doped copper-based catalysts: The promoter effect of Mn on methanol synthesis [J]. Applied Surface Science, 1998, 126(3/4): 323-331.
- [27] 陈小平, 吴贵升, 孙予罕, 等. CO 加氢合成甲醇 Cu-Mn/ZrO₂ 催化剂反应性能的研究 [J]. 天然气化工, 1998, 23(5): 1-4.
- [28] Ding M Y, Qiu M H, Liu J G, et al. Influence of manganese promoter on co-precipitated Fe-Cu based catalysts for higher alcohols synthesis [J]. Fuel, 2013, 109(1): 21-27.
- [29] Fang K G, Li D B, Lin M G, et al. A short review of heterogeneous catalytic process for mixed alcohols synthesis via syngas [J]. Catalysis Today, 2009, 147(2): 133-138.
- [30] 林明桂, 房克功, 李德宝, 等. Zn、Mn 助剂对 CuFe 合成低碳醇催化剂的影响 [J]. 物理化学学报, 2008, 24(5): 833-838.
- [31] 毛东森, 郭强胜, 俞俊, 等. Ce 添加对 Cu-FelsiOZ 催化合成气制低碳醇性能的影响 [J]. 物理化学学报, 2011, 27(11): 2639-2645.
- [32] 李怀峰. CuFe 系催化剂上 CO 加氢合成低碳混合醇的研究 [D]. 太原: 中国科学院山西煤炭化学研究所, 2003.
- [33] 郭强胜, 毛东森, 俞俊, 等. 不同载体对负载型 Cu-Fe 催化剂 CO 加氢反应性能的影响 [J]. 燃料化学学报, 2012, 40(9): 1103-1109.
- [34] 刘建国, 定明月, 王铁军, 等. Cu-Fe 基双孔载体催化剂结构和低碳醇合成反应性能 [J]. 物理化学学报, 2012, 28(8): 1964-1970.
- [35] 李怀峰, 杨成, 魏伟, 等. 沉淀方法对 FeMnCu/ZnO 合成低碳醇催化剂性能影响 [J]. 燃料化学学报, 2007, 35(2): 198-202.
- [36] Zhang H T, Yang X M, Zhou L P, et al. Conversion of syngas to higher alcohols over Cu-Fe-Zr catalysts induced by ethanol [J]. Journal of Natural Gas Chemistry, 2009, 18(3): 337-340.
- [37] 徐润, 陈小平, 魏伟, 等. 铁的添加方式对 Cu-Mn/ZrO₂ 合成低碳醇催化剂的影响 [J]. 燃料化学学报, 2001, 29(S1): 143-145.
- [38] Zhang H, Chu W, Xu H Y, et al. Plasma-assisted preparation of Fe-Cu bimetal catalyst for higher alcohols synthesis from carbon monoxide hydrogenation [J]. Fuel, 2010, 89(10): 3127-3131.
- [39] 林维明, 甘世凡, 黄传荣, 等. 在铜铁系催化剂上合成低碳醇的研究 [J]. 天然气化工, 1987, 12(1): 14-19.
- [40] 苏运来, 叶长明, 孙建伟, 等. Fe-Cu 体系催化剂中铁比的测定及其对催化剂性能的影响 [J]. 石油化工, 2002, 31(8): 612-615.
- [41] Su Y L, Wang Y L, Liu Z M. Preparation and characterization of ultrafine Fe-Cu-based catalysts for CO hydrogenation [J]. Journal of Natural Gas Chemistry, 2008, 17(4): 327-331.