

学校编码: 10384

分类号\_\_\_\_\_密级\_\_\_\_\_

学号: 2052010115158

UDC \_\_\_\_\_

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

含氮介孔碳材料负载铁催化剂上合成气制备  
 $C_{2-4}$  低碳烯烃的研究

Studies on Conversion of Syngas to  $C_{2-4}$  Lower Olefins over  
Mesoporous Carbon Nitrides Supported Iron Catalysts

黄 水 望

指导教师姓名: 张庆红教授

万惠霖教授

专业名称: 物理化学

论文提交日期: 2013年5月

论文答辩时间: 2013年 月

学位授予日期: 2013年 月

答辩委员会主席: \_\_\_\_\_

评 阅 人: \_\_\_\_\_

2013年5月

A thesis submitted to Xiamen University for M. S. Degree

**Studies on Conversion of Syngas to C<sub>2-4</sub> Lower Olefins over  
Mesoporous Carbon Nitrides Supported Iron Catalysts**

**By Shuiwang Huang**

**Supervisor: Prof. Qinghong Zhang  
Prof. Huilin Wan**

State Key Laboratory of Physical Chemistry of Solid Surfaces

College of Chemistry and Chemical Engineering

Xiamen University

May, 2013

# 厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为( )课题(组)的研究成果,获得( )课题(组)经费或实验室的资助,在( )实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年 月 日

厦门大学博硕士学位论文摘要库

# 厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，  
于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

2. 不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年 月 日

厦门大学博硕士学位论文摘要库

<b>目 录</b>	
<b>中文摘要</b> .....	I
<b>英文摘要</b> .....	III
<b>第一章 绪论</b> .....	1
<b>1.1 引言</b> .....	1
<b>1.2 费托合成反应的研究现状</b> .....	2
1.2.1 费托合成反应体系简介.....	2
1.2.2 费托合成机理.....	3
1.2.3 费托合成产物分布规律.....	5
1.2.4 费托合成制烯烃研究现状.....	6
<b>1.3 费托合成催化剂的研究进展</b> .....	7
1.3.1 活性组分.....	7
1.3.2 助剂的作用.....	10
1.3.3 载体效应.....	12
<b>1.4 碳材料在费托合成中的应用</b> .....	13
1.4.1 碳材料简介.....	13
1.4.2 碳材料在费托合成中的应用.....	14
1.4.3 介孔碳材料在费托合成中的应用.....	19
1.4.4 介孔碳材料的最新研究进展.....	20
<b>1.5 论文的构思和研究目的</b> .....	22
<b>1.6 论文的组成和概要</b> .....	23
<b>参考文献</b> .....	25
<b>第二章 实验部分</b> .....	35
<b>2.1 原料与试剂</b> .....	35

<b>2.2 催化剂的制备</b> .....	36
2.2.1 对四氧化三铁和氧化铁催化剂的碳化.....	36
2.2.2 碳材料的预处理.....	36
2.2.3 石墨型C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> (g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> ) 的合成及其碳氮比的调节 .....	36
2.2.4 介孔mpg-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> 的合成及其碳氮比的调节 .....	37
2.2.5 浸渍法(IWI)制备铁催化剂 .....	37
2.2.6 沉积沉淀法(HDP)制备铁催化剂.....	38
<b>2.3 费托合成反应性能评价</b> .....	38
2.3.1 费托合成在线分析系统及操作步骤.....	38
2.3.2 费托合成反应的在线分析操作过程.....	39
2.3.3 费托合成中产物的分析.....	40
2.3.4 费托合成反应结果的计算方法.....	42
2.3.4.1 CO转化率的计算 .....	42
2.3.4.2 产物选择性的计算 .....	42
<b>2.4 催化剂的表征</b> .....	43
2.4.1 X射线粉末衍射 (XRD) .....	43
2.4.2 程序升温还原 (H <sub>2</sub> -TPR) .....	43
2.4.3 高分辨透射电子显微镜 (HR-TEM) .....	44
2.4.4 穆斯堡尔谱.....	44
2.4.5 碳 13 固体核磁共振谱 ( <sup>13</sup> C MAS NMR) .....	44
2.4.6 元素分析.....	45
2.4.7 低温N <sub>2</sub> 物理吸附.....	45
2.4.8 X射线光电子能谱 (XPS) .....	45
<b>参考文献</b> .....	46

### **第三章 含氮介孔碳材料负载铁催化剂上合成气制备C<sub>2-4</sub>低碳烯烃的催化性能研究**.....47

#### **3.1 引言** 47



<b>3.2 结果与讨论</b> .....	48
3.2.1 在不同温度下对 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 和 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 进行碳化的费托合成反应性能初探.....	48
3.2.2 各种载体负载铁催化剂上的费托合成反应性能.....	50
3.2.3 碳材料酸处理后负载铁催化剂的费托合成反应性能.....	51
3.2.4 不同BA含量的 $\text{C}_3\text{N}_{4-x}$ -BA载体负载铁催化剂的反应性能.....	52
3.2.5 具有介孔结构的不同BA含量mpg- $\text{C}_3\text{N}_{4-x}$ -BA载体负载铁催化剂的费托合成反应性能.....	55
3.2.6 10Fe/mpg- $\text{C}_3\text{N}_{4-x}$ -BA <sub>0.1</sub> 催化剂稳定性考察.....	58
3.2.7 沉积沉淀法负载不同含铁量的mpg- $\text{C}_3\text{N}_4$ 催化性能的考察.....	59
3.2.8 15Fe/mpg- $\text{C}_3\text{N}_4$ -HDP催化剂稳定性的考察.....	61
<b>3.3 本章小结</b> .....	63
<b>参考文献</b> .....	65
<b>第四章 催化剂的表征及构效关联</b> .....	67
<b>4.1 引言</b> 67	
<b>4.2 结果与讨论</b> .....	67
4.2.1 碳固体核磁共振谱 $^{13}\text{C}$ MAS NMR.....	67
4.2.2 不同BA含量的mpg- $\text{C}_3\text{N}_{4-x}$ -BA载体及其负载铁催化剂的吸附结果.....	68
4.2.3 元素分析.....	70
4.2.4 不同BA含量的mpg- $\text{C}_3\text{N}_{4-x}$ -BA载体负载铁的 $\text{H}_2$ -TPR结果.....	73
4.2.5 X射线粉末衍射 (XRD) 结果.....	74
4.2.6 穆斯堡尔谱表征.....	76
4.2.7 不同BA含量的mpg- $\text{C}_3\text{N}_{4-x}$ -BA负载铁催化剂反应前的TEM照片及其粒径分布图.....	79
4.2.8 不同BA含量的mpg- $\text{C}_3\text{N}_{4-x}$ -BA负载铁催化剂反应 30 h后的TEM及粒径分布图.....	83
4.2.9 不同BA含量的mpg- $\text{C}_3\text{N}_{4-x}$ -BA载体负载铁催化剂的XPS表	

征.....	87
4.2.10 沉积沉淀法制备的不同铁含量催化剂的H <sub>2</sub> -TPR图.....	90
4.2.11 沉积沉淀法制备的催化剂X射线粉末衍射 (XRD) 结果 .....	91
4.2.12 沉积沉淀法制备催化剂的穆斯堡尔谱表征.....	92
<b>4.3 本章小结</b> .....	94
<b>参考文献</b> .....	96
<b>第五章 结论</b> .....	99
<b>硕士期间发表论文目录</b> .....	101
<b>致 谢</b> .....	103

厦门大学博硕士学位论文摘要库

## CONTENTS

<b>Abstract in Chinese</b> .....	I
<b>Abstract in English</b> .....	III
<b>Chapter 1 General Introduction</b> .....	1
<b>1.1 Introduction</b> .....	1
<b>1.2 The development of Fischer-Tropsch synthesis</b> .....	2
1.2.1 Introduction of Fischer-Tropsch Synthesis .....	2
1.2.2 Mechanism of Fischer-Tropsch Synthesis .....	3
1.2.3 Product Distribution Law.....	5
1.2.4 The Lower Olefins Research of Fischer-Tropsch Synthesis.....	6
<b>1.3 The Development of Catalysts for Fischer-Tropsch Synthesis</b> .....	7
1.3.1 Active Sites .....	7
1.3.2 Effect of Promoters .....	10
1.3.3 Effect of the Supports .....	12
<b>1.4 Carbon Materials Application in Fischer-Tropsch synthesis</b> .....	13
1.4.1 Introduction of Carbon Materials.....	13
1.4.2 Application of Carbon Materials in Fischer-Tropsch Synthesis .....	14
1.4.3 Application of Mesoporous Carbon Materials in Fischer-Tropsch Synthesis.....	19
1.4.4 Recent Development of Mesoporous Carbon Materials.....	20
<b>1.5 Objectives of this Thesis</b> .....	22
<b>1.6 Outlines of this Thesis</b> .....	23
<b>References</b> .....	25
<b>Chapter 2 Experimental</b> .....	35

<b>2.1 Reagents and Materials</b> .....	35
<b>2.2 Preparation of Catalysts</b> .....	36
2.2.1 Carburization the Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> and Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Catalysts .....	36
2.2.2 Pretreatment of Carbon Materials.....	36
2.2.3 Synthesis of g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> and g-C <sub>3</sub> N <sub>4-x</sub> -BA .....	36
2.2.4 Synthesis of mpg-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> and mpg-C <sub>3</sub> N <sub>4-x</sub> -BA.....	37
2.2.5 Process of IWI Supporting.....	37
2.2.6 Synthesis of Fe/mpg-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> -HDP .....	38
<b>2.3 Evaluation of Catalytic Performances of Fischer-Tropsch Synthesis</b> ...	38
2.3.1 Online Products Analysis System .....	38
2.3.2 The Scheme of On-Line Analysis.....	39
2.3.3 Products Analysis.....	40
2.3.4 Evaluation Method.....	42
2.3.4.1 CO Conversion.....	42
2.3.4.2 Selectivity .....	42
<b>2.4 Characterization of Catalysts</b> .....	43
2.4.1 XRD Characterizations .....	43
2.4.2 H <sub>2</sub> -TPR Characterizations.....	43
2.4.3 HR-TEM Characterizations .....	44
2.4.4 Mössbauer.....	44
2.4.5 <sup>13</sup> C MAS NMR .....	44
2.4.6 Elemental Analysis .....	45
2.4.7 N <sub>2</sub> Physisorption Characterizations .....	45
2.4.8 XPS Characterizations .....	45
<b>References</b> .....	46

## **Chapter 3 Catalytic Performances of Syngas to C<sub>2-4</sub> Lower Olefins over Mesoporous Carbon Nitrides Supported Iron**

<b>Catalysts</b> .....	47
<b>3.1 Introduction</b> .....	47
<b>3.2 Results and Discussion</b> .....	48
3.2.1 Catalytic Performances of Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> and Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Catalysts after Carburization.....	48
3.2.2 Catalytic Performances of Various Supported Fe Catalysts.....	50
3.2.3 Catalytic Performances of Fe Catalysts Supported on Carbon Materials Pretreated by HNO <sub>3</sub> .....	51
3.2.4 Catalytic Performances of 10Fe/C <sub>3</sub> N <sub>4-x</sub> -BA.....	52
3.2.5 Catalytic Performances of 10Fe/mpg-C <sub>3</sub> N <sub>4-x</sub> -BA.....	55
3.2.6 Stability of 10Fe/mpg-C <sub>3</sub> N <sub>4-x</sub> -BA <sub>0.1</sub> .....	58
3.2.7 Catalytic Performances of 10Fe/mpg-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> -HDP.....	59
3.2.8 Stability of 15Fe/mpg-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> -HDP.....	61
<b>3.3 Conclusions</b> .....	63
<b>References</b> .....	65
<b>Chapter 4 Characterization of Catalysts and Structure</b>	
<b>Reactivity Relationships</b> .....	67
<b>4.1 Introduction</b> .....	67
<b>4.2 Results and discussion</b> .....	67
4.2.1 <sup>13</sup> C MAS NMR.....	67
4.2.2 mpg-C <sub>3</sub> N <sub>4-x</sub> -BA and 10Fe/mpg-C <sub>3</sub> N <sub>4-x</sub> -BA N <sub>2</sub> Physical Adsorption Results.....	68
4.2.3 Elemental Analysis Results.....	70
4.2.4 H <sub>2</sub> -TPR Results of 10Fe/mpg-C <sub>3</sub> N <sub>4-x</sub> -BA.....	73
4.2.5 XRD Results .....	74
4.2.6 Mössbauer Characterizations Results .....	76
4.2.7 TEM and Fe Particle Size Distributions of 10Fe/mpg-C <sub>3</sub> N <sub>4-x</sub> -BA after	

Hydrogen Reduction .....	79
4.2.8 TEM and Fe Particle Size Distributions of 10Fe/mpg-C <sub>3</sub> N <sub>4-x</sub> -BA after Reaction 30 h .....	83
4.2.9 XPS Performances of 10Fe/mpg-C <sub>3</sub> N <sub>4-x</sub> -BA.....	87
4.2.10 H <sub>2</sub> -TPR Results of Fe/mpg-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> -HDP.....	90
4.2.11 XRD Results of Fe/mpg-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> -HDP .....	91
4.2.12 Mössbauer Characterizations Results of Fe/mpg-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> -HDP .....	92
<b>4.3 Conclutions</b> .....	94
<b>References</b> .....	96
<b>Chapter 5 General Conclutions</b> .....	99
<b>List of Publications</b> .....	101
<b>Acknowledgements</b> .....	103

## 摘 要

当今世界上的燃料和化学品的生产主要取决于原油。由于原油的枯竭或原油价格的不断攀升，有效地开发利用煤碳资源，从合成气出发直接制取乙烯、丙烯等低碳烯烃，符合我国能源供应多样化的需求，对缓解我国原油短缺和确保我国能源安全具有重要的战略意义。费托合成制备低碳烯烃是煤、天然气、生物质等非油基资源利用的关键步骤之一。本论文主要针对如何有效控制费托合成反应产物选择性这一关键的科学问题，系统的研究了含氮介孔碳材料负载铁催化剂制取低碳烯烃的的费托合成反应性能，并考察了催化剂的稳定性。

本论文采用  $\text{SiO}_2$  作为介孔模板剂，成功的合成出一系列含氮介孔碳材料并负载铁催化剂。研究发现，在 10 wt% Fe/mpg- $\text{C}_3\text{N}_{4-x}$ -BA 系列催化剂上，反应 10 h 后，CO 的转化率均在 90% 以上。产物的选择性随着载体中巴比妥酸(BA)的加入量的变化而变化。在载体没有 BA 加入的 10 wt% Fe/mpg- $\text{C}_3\text{N}_4$  催化剂上， $\text{CH}_4$  的选择性只有 14.9%，而在 10 wt% Fe/mpg- $\text{C}_3\text{N}_{4-x}$ -BA<sub>4</sub> 催化剂上， $\text{CH}_4$  的选择性高达 34.1%。随着载体中 BA 的增加，目标产物  $\text{C}_{2-4}$  低碳烯烃的选择性从 33.4% 降低到 17.6%。XRD 和 HRTEM 结果表明，10 wt% Fe/mpg- $\text{C}_3\text{N}_4$  催化剂反应后的的主要相为  $\text{Fe}_2\text{C}$ ，而载体中 BA 含量越多不利于碳化铁的生成，这可能是导致  $\text{C}_{2-4}$  低碳烯烃选择性随载体中 BA 含量的增加而降低的原因。反应后的穆斯堡尔谱也进一步确认了 10 wt% Fe/mpg- $\text{C}_3\text{N}_{4-x}$ -BA<sub>0.1</sub> 催化剂反应后的主要物相为碳化铁，而在 10 wt% Fe/mpg- $\text{C}_3\text{N}_{4-x}$ -BA<sub>4</sub> 催化剂上则存在  $\text{Fe}^{3+}$  等其它铁的物相。

研究发现，在沉积沉淀法制备的 Fe/mpg- $\text{C}_3\text{N}_4$ -HDP 催化剂上，铁负载量为 5% 时， $\text{CH}_4$  的选择性为 13.8%， $\text{C}_{2-4}$  低碳烯烃的选择性为 26.8%。随着 Fe 负载量的增加， $\text{CH}_4$  的选择性逐渐降低，低碳烯烃的选择性逐渐升高。随着反应时间的增加，催化剂  $\text{C}_{2-4}^-/\text{C}_{2-4}^0$  的烯烷比也有所增加。在 15 wt% Fe/mpg- $\text{C}_3\text{N}_4$ -HDP 催化剂上，反应 30 h 后， $\text{C}_{2-4}^-/\text{C}_{2-4}^0$  的烯烷比达到 6.0，而在 15 wt% Fe/meso-C-HDP 催化剂上， $\text{C}_{2-4}^-/\text{C}_{2-4}^0$  的烯烷比只有 0.85。对 Fe/mpg- $\text{C}_3\text{N}_4$ -HDP 催化剂表征发现，在低负载量的催化剂反应后的物相为  $\text{Fe}_2\text{C}$ ，随着 Fe 负载量的增加，反应后的催化剂出现  $\text{Fe}_5\text{C}_2$  的晶相。这可能是 15 wt% Fe/mpg- $\text{C}_3\text{N}_4$ -HDP 催化剂具有高的

$C_{2-4}^-/C_{2-4}^0$  的烯烷比，较低的  $CH_4$  选择性的主要原因。而同样通过沉积沉淀法制备的 15 wt% Fe/meso-C-HDP 催化剂上，反应 30 h 后，仍然存在  $Fe_3O_4$  的物相，这可能是 15 wt% Fe/meso-C-HDP 催化剂上有较高  $CH_4$  选择性和较低  $C_{2-4}^-$  低碳烯烃选择性的主要原因。

关键词：费托合成；铁催化剂；含氮介孔碳材料；低碳烯烃( $C_{2-4}^-$ )

厦门大学博硕士学位论文摘要库



Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to [etd@xmu.edu.cn](mailto:etd@xmu.edu.cn) for delivery details.

厦门大学博硕士学位论文摘要库