

学校编码: 10384
学号: 20620141151490

分类号 _____ 密级 _____
UDC _____

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

湿化学法制备钴基 F-T 合成
催化剂的研究

Study on Co-based Fischer-Tropsch synthesis Catalyst
by wet chemical method

朱瑞波

指导教师姓名: 方维平 教 授
 连奕新 高 工
企业导师姓名: 韩保平 工程师
企业导师单位: 上海新佑能源科技有限公司
专 业 名 称: 化 学 工 程
论文提交日期: 年 月
论文答辩时间: 年 月
学位授予日期: 年 月

答辩委员会主席: _____
评 阅 人: _____

2017 年 5 月

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

目录

摘要.....	A
Abstract.....	C
第一章 绪论	1
1.1 引言.....	1
1.2 费托合成概述.....	2
1.2.1 费托合成反应机理.....	2
1.2.2 费托合成反应产物分布.....	3
1.3 费托合成钴催化剂的研究进展.....	4
1.3.1 制备方法对催化剂的影响.....	5
1.3.2 制备条件对催化剂的影响.....	6
1.3.3 Co 前驱体对催化剂的影响.....	7
1.3.4 载体对催化剂催化性能的影响.....	8
1.3.5 助剂对催化剂的影响.....	10
1.3.6 催化剂失活.....	13
1.4 选题依据和研究内容.....	14
参考文献.....	15
第二章 实验部分	24
2.1 实验试剂和仪器.....	24
2.1.1 实验试剂.....	24
2.1.2 主要仪器装置.....	25
2.2 催化剂制备.....	25
2.2.1 浸渍法制备 $\text{Co}_{15}/\text{Ti-SiO}_2$ 催化剂.....	25
2.2.2 浸渍法制备 $\text{Co}_{15}/\text{X-SiO}_2$ 催化剂.....	26
2.2.3 Co/ZnO 催化剂的制备.....	26
2.2.4 $\text{Co}_{10}/\text{Ti}_x\text{-ZnO}$ 催化剂制备.....	26
2.3 催化剂活性评价及计算方法.....	27
2.3.1 催化剂活性评价装置.....	27
2.3.2 产物分析计算公式.....	29
2.4 催化剂表征.....	30
2.4.1 X 射线衍射分析 (XRD)	30

2.4.2 比表面积以及孔结构的测定 (BET)	31
2.4.3 程序升温还原测试 (H ₂ -TPR)	31
2.4.4 扫描电子显微镜测试 (SEM)	31
参考文献	32
第三章 浸渍法制备 Co/SiO₂ 费托合成催化剂	33
3.1 不同助剂修饰 SiO ₂ 对 Co/SiO ₂ 催化剂的影响	33
3.1.1 催化剂活性评价结果	33
3.1.2 催化剂 XRD 表征	34
3.1.3 催化剂比表面积测试及扫描电镜图	35
3.1.4 催化剂程序升温还原表征	36
3.2 添加 Ti 助剂对 Co ₁₅ /SiO ₂ 催化剂的影响	38
3.2.1 Ti 助剂对 Co ₁₅ /SiO ₂ 催化剂 F-T 反应性能的影响	38
3.2.2 添加 Ti 助剂的催化剂的 XRD 图	38
3.2.3 Ti 助剂对催化剂表面孔道结构的影响	39
3.2.4 添加 Ti 助剂的催化剂的 TPR 谱图	40
3.3 Ru 助剂对 Co ₁₅ /Ti _{2.5} -SiO ₂ 催化剂 F-T 反应性能的影响	40
3.3.1 催化剂活性评价	41
3.3.2 Ru 助剂对催化剂孔道结构和晶型的影响	41
3.3.3 催化剂 H ₂ -TPR 和 H ₂ -TPD 表征	43
3.3.4 Ru _{0.5} Co ₁₅ /Ti _{2.5} -SiO ₂ 催化剂稳定性测试	44
3.4 本章小结	46
参考文献	48
第四章 沉淀法制备 Co/ZnO 费托合成催化剂的研究	50
4.1 沉淀温度对制备 Co ₁₀ /ZnO 催化剂的影响	50
4.1.1 催化剂活性评结果	50
4.1.2 催化剂 BET 和 SEM 表征	51
4.1.3 催化剂 XRD 表征	52
4.1.4 催化剂 TPR 表征	54
4.2 不同沉淀剂对 Co ₁₀ /ZnO 催化剂的影响	54
4.2.1 不同沉淀剂对 Co ₁₀ /ZnO 催化剂 F-T 反应性能的影响	55
4.2.2 不同沉淀剂制备的催化剂 SEM 和 BET 表征	55

4.2.3 不同沉淀剂制备的催化剂的 XRD 图	57
4.2.4 不同沉淀剂制备的催化剂 TPR 表征	57
4.3 Ti 助剂对 $\text{Co}_{10}/\text{ZnO}$ 催化剂的结构和性能的影响	59
4.3.1 Ti 助剂对 $\text{Co}_{10}/\text{ZnO}$ 催化剂 F-T 反应性能的影响	59
4.3.2 Ti 助剂对催化剂表面孔道结构的影响	60
4.3.3 $\text{Co}_{10}/\text{Ti}_x\text{-ZnO}$ 催化剂的 XRD 表征	61
4.3.4 $\text{Co}_{10}/\text{Ti}_x\text{-ZnO}$ 催化剂的 TPR 表征	62
4.4 $\text{Co}_{10}/\text{Ti}_1\text{-ZnO}$ 催化剂反应条件优化	63
4.4.1 反应空速对 $\text{Co}_{10}/\text{Ti}_1\text{-ZnO}$ 催化剂的影响	63
4.4.2 反应温度对 $\text{Co}_{10}/\text{Ti}_1\text{-ZnO}$ 催化剂的影响	64
4.4.3 催化剂稳定性测试	65
4.5 本章小结	67
参考文献	68
第五章 结束语	70
致谢	73

Content

Abstract in Chinese	A
Abstract in English	C
Chapter 1 Introduction.....	1
1.1 Background and significance	1
1.2 Mechanism of F-T synthesis	2
1.2.1 Fischer-Tropsch synthesis reaction mechanism.....	2
1.2.2 Fischer-Tropsch Synthesis Reaction Product Distribution	3
1.3 Advances in Fischer-Tropsch Synthesis of Cobalt Catalysts	4
1.3.1 Effect of preparation method on catalyst	5
1.3.2 Effect of Preparation Conditions on Catalysts	6
1.3.3 Effect of Co precursor on catalyst.....	7
1.3.4 Effect of Carrier on Catalytic Performance of Catalyst.....	7
1.3.5 Effect of additives on catalysts	10
1.3.6 Catalyst deactivation.....	12
1.4 The objectives and experiment scheme of this thesis	14
References.....	15
Chapter 2 Experimental.....	24
2.1 Reagents and instruments	24
2.1.1 Experiment reagents and materials	24
2.1.2 Main equipments and instruments	25
2.2 Catalyst Preparation	25
2.2.1 Preparation of Co ₁₅ /Ti-SiO ₂ Catalysts by Impregnation Method	25
2.2.2 Preparation of Co ₁₅ /X-SiO ₂ Catalysts by Impregnation Method	26
2.2.3 Preparation of Co/ZnO Catalysts	26
2.2.4 Preparation of Co ₁₀ /Ti _x -ZnO Catalysts.....	26
2.3 Evaluation of catalyst activity and calculation method	27
2.3.1 Catalyst activity evaluation device	27
2.3.2 product analysis and calculation formula	29
2.4 Catalyst characterization	30
2.4.1 X-ray diffraction analysis (XRD)	30

2.4.2 Determination of specific surface area and pore structure (BET)	31
2.4.3 Program temperature reduction test (H ₂ -TPR)	31
2.4.4 Scanning electron microscope(SEM)	31
References.....	32
Chapter3 Preparation of Fischer - Tropsch Co-based catalysts by impregnation	33
.....	
3.1 Effect of different additives on Co / SiO ₂ catalyst.....	33
3.1.1 Activity evaluation results.....	33
3.1.2 BET	34
3.1.3 XRD	35
3.1.4 H ₂ -TPR.....	36
3.2 Effect of Ti Promoter on Reactivity of Co ₁₅ /SiO ₂ Catalyst	38
3.2.1 Activity evaluation results.....	38
3.2.2 XRD	38
3.2.3 BET	39
3.2.4 H ₂ -TPR.....	40
3.3 Effect of Ru Promoter on Reactivity of Co ₁₅ /Ti _{2.5} -SiO ₂ Catalyst.....	40
3.3.1 Activity evaluation results.....	41
3.3.2 BET and XRD.....	41
3.3.3 H ₂ -TPR and H ₂ -TPD.....	43
3.3.4 Ru _{0.5} Co ₁₅ / Ti _{2.5} -SiO ₂ catalyst stability test.....	44
3.3 Brief Summary.....	46
References.....	48
Chapter4 Effect of Different Precipitants on Co₁₀/ZnO Catalysis	50
4.1 Effect of different precipitants on the reaction performance of Co ₁₀ /ZnO catalyst	50
4.1.1 Activity evaluation results.....	50
4.1.2 BET and SEM	51
4.1.3 XRD	52
4.1.4 H ₂ -TPR.....	54

4.2 Effect of different precipitants on the reaction performance of Co ₁₀ /ZnO catalyst	54
4.2.1 Activity evaluation results.....	55
4.2.2 BET and SEM	55
4.2.3 XRD	57
4.2.4 H ₂ -TPR.....	57
4.3 Effect of Ti Additives on the Structure and Properties of Co ₁₀ /ZnO Catalysts	59
4.3.1 Activity evaluation results.....	59
4.3.2 BET	60
4.3.3 XRD	61
4.3.4 H ₂ -TPR.....	62
4.4 Optimization of Reaction Conditions for Co ₁₀ /Ti ₁ -ZnO Catalysts	63
4.4.1 Effect of reaction space velocity on Co ₁₀ /Ti ₁ -ZnO catalyst.....	63
4.4.2 Effect of reaction temperature on Co ₁₀ /Ti ₁ -ZnO catalyst	64
4.4.3 Catalyst Stability Test	65
4.5 Brief Summary	67
References.....	68
Chapter5 Ending words	70
Acknowledgements	72

摘要

费托合成煤制油技术是解决原油短缺、响应清洁能源号召的重要技术途径之一。本文主要研究 Co 费托合成基催化剂，研究内容由两部分组成，一是以 SiO_2 为载体采用浸渍法制备 Co/SiO_2 催化剂，考察不同助剂以及助剂不同含量对载体的修饰作用，结合表征手段，探究助剂对催化剂结构和性能的影响。二是以 ZnO 为载体采用化学沉淀法制备 Co/ZnO 催化剂，考察催化剂前驱体沉淀温度和沉淀剂的影响，探究添加 Ti 助剂对催化剂性能的影响，优化催化剂费托反应工艺条件，考察催化剂的反应稳定性。实验研究结果如下：

- 1) 以 SiO_2 为载体，分别选择不同助剂 Zr、Al、Ti 的硝酸盐浸渍修饰 SiO_2 ，再浸渍负载活性组分 Co 从而制得催化剂，其中 Zr 修饰的催化剂 CO 转化率最高，Ti 修饰的催化剂活性不受影响，且 CH_4 选择性最低， C_{5+} 选择性最高。表征结果显示，Zr 能够削弱 Co 与载体之间的相互作用力，提高催化剂的还原度。而添加 Al 使得 Co 与 Al 之间发生反应生成难还原的钴铝酸盐， $\text{CoO} \rightarrow \text{Co}$ 还原峰向高温方向移动，从而影响催化剂活性。添加 Ti 虽然也使 $\text{CoO} \rightarrow \text{Co}$ 还原峰向高温方向移动，但是 Ti 提高了 Co_3O_4 在载体表面的分散度。
- 2) 考察了助剂 Ti 含量对 $\text{Co}_{15}/\text{SiO}_2$ 催化剂的影响，少量 Ti 助剂添加能够有效提高催化剂 CO 转化率，且减少副产物 CH_4 和 CO_2 的生成；但当 Ti 助剂过量时，催化剂反应活性降低。其原因在与添加少量 Ti 助剂可以增强活性组分与载体之间的相互作用力，提高活性组分的分散度。但 Ti 助剂过量易使载体与活性组分之间作用力过强，影响催化剂活性组分的还原。
- 3) 在催化剂 $\text{Co}_{15}/\text{Ti}_{2.5}\text{-SiO}_2$ 的基础上，添加活性助剂 Ru 对催化剂进行优化，少量 Ru 助剂添加能够明显提高催化剂的活性，且 CH_4 和 C_{5+} 选择性保持不变。但当 Ru 含量达到 1 % 时，催化剂 F-T 反应副产物 CH_4 明显增多， C_{5+} 选择性降低。将优选的催化剂进行反应稳定性测试，发现催化剂反应 30 h 后活性明显下降，XRD 表征结果表明，催化剂失活主要是由于活性组分聚集乃至烧结， Co^0 与 SiO_2 发生反应生成 CoSi_2O_4 ，导致活性位点减少。

- 4) 以化学沉淀法制备 Co/ZnO 催化剂, 考察沉淀温度和沉淀剂等制备条件对催化剂结构和性能的影响。活性评价结果显示, 90 °C 制备的催化剂 CO 转化率最高, 而 70 °C 制备的催化剂 CH₄ 选择性最低, C₅₊ 选择性最高, 表征结果显示, 沉淀温度不会影响载体与活性组分之间的相互作用, 沉淀温度越高, 催化剂孔径越小。不同沉淀剂制备的催化剂评价结果显示, (NH₄)₂CO₃ 为沉淀剂制备的催化剂活性比 CO(NH₂)₂ 的高, 而以 Na₂CO₃ 为沉淀剂制备的催化剂 CO 转化率显著降低, 这可能与催化剂中含有的 Na⁺ 有关, Na⁺ 能够明显抑制催化剂 F-T 合成反应的活性。
- 5) 考察 Co₁₀/ZnO 催化剂添加 Ti 助剂的影响, 结果表明少量 Ti 助剂的添加可以提高催化剂的活性, 但当 Ti 助剂过量时催化剂活性降低。Ti 的添加量为 0.5 % 时, 催化剂活性最高, C₅₊ 选择性最好。表征结果显示, Ti 助剂的添加可以有效增加催化剂的比表面积, 且增强活性组分与载体之间的相互作用, 提高活性组分的分散度; 但 Ti 添加过量时, 催化剂上 Co₃O₄ 的还原度明显下降。优化催化剂 Co₁₀/Ti_{0.5}-ZnO 的反应条件, 低空速可以增加反应物以及中间产物在催化剂表面的停留时间, 有利于提高 CO 转化率和产物链增长。反应温度升高可以提高催化剂反应活性, 但是高温加速中间产物在催化剂表面的脱附, 不利于链增长。反应稳定性测试表明, Ti 助剂有助于延缓催化剂的失活, 提高其反应稳定性。催化剂反应稳定性较差的原因在于比表面积过小, 反应放热不能及时散去导致活性组分聚集烧结失活。

关键词: 费托合成; 钴基催化剂; 二氧化硅; 氧化锌; 氧化钛; 稳定性

Abstract

Fischer-Tropsch synthesis (FTS) technology applied to coal-to-liquids is an efficient solution to crude oil shortage and a significant response to the clean energy development. This study, focusing on Co-based catalyst for F-T synthesis, mainly includes two parts. Part one investigates the effect of promoters on the structure and performance of Co/SiO₂ catalysts, including the varieties and contents of the promoters. Part two study the Co/ZnO catalysts prepared by chemical precipitation method, which focus on the effect of precipitation temperature, precipitants and Ti promoter. The main results can be summarized as follows:

- 1) The SiO₂ is decorated by nitrites of Zr, Al and Ti and then used as supports of the Co catalysts. The Zr-modified catalysts turn out to be most active, while the Ti-modified catalysts have lowest selectivity for CH₄ and highest selectivity for C₅₊. Characterization results indicate that Zr modification reduces the interaction between Co and the carrier, which elevates the reducibility of the catalysts. Some reduction-resistant cobalt aluminates are produced when Al is added to the catalysts, resulting in a suppression of the catalyst activity. In the case of Ti modification, though the reduction peak moves towards higher temperature, the dispersion of Co₃O₄ on the carrier surface significantly improve.
- 2) The impact of Ti content on Co₁₅/SiO₂ catalyst has been further clarified. A small amount of Ti can effectively enhance the conversion of CO but also reduces the selectivity for CH₄ and CO₂; however, excess Ti content will lead to a decrease of the catalyst activity. The reason is that a small amount of Ti can enhance the interaction between active constituents and carrier and improve the dispersion of active metal. Excessive addition of Ti, however, leads to a strong interaction, which greatly undermines the reducibility of the catalyst.
- 3) Ru promoter has been introduced to Co₁₅/Ti_{2.5}-SiO₂ catalyst. A small amount of Ru will obviously increase the catalyst activity while maintain the selectivity for

CH_4 and C_{5+} . Nevertheless, the byproduct of CH_4 distinctly increases with Ru addition increasing to 1 %, while the selectivity for C_{5+} decreases. The stability test results ascertain that the activity of the optimized catalysts greatly reduced after 30 h reaction. XRD characterization reveals that the deactivation is resulted by aggregation and sintering of active constituents, which transforms CoO into CoSi_2O_4 and leads to the loss of active sites.

- 4) Co/ZnO catalysts prepared with chemical precipitation method and the effect of precipitation temperature and precipitants have been investigated. Experimental results show that the catalysts prepared at 90 °C yield highest conversion while those prepared at 70 °C exhibit lowest selectivity for CH_4 but highest selectivity for C_{5+} . Characterization results prove that precipitation temperature has no bearing on the interaction between the carrier and active constituents, while a higher precipitation temperature results in a smaller pore size. The activity of catalysts prepared with $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ is higher than those prepared with $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, while those prepared with Na_2CO_3 distinctly reduce the CO conversion in F-T synthesis. The presence of Na^+ may account for this as it can seriously inhibit the catalytic activity.
- 5) The influence of Ti on $\text{Co}_{10}/\text{ZnO}$ catalyst has been studied in the same way. The results demonstrate that proper amount of Ti can promote the catalytic activity. When Ti totals 0.5 %, the catalyst reaches the highest catalytic activity and C_{5+} selectivity. Characterization results indicate that Ti is able to increase the specific surface area of the $\text{Co}_{10}/\text{ZnO}$ catalysts, which strengthens the interaction between active constituents and the carrier, and enlarges the dispersion of active constituents; however, excess Ti will lead to diminish of Co_3O_4 reducibility. Moreover, reaction conditions of the $\text{Co}_{10}/\text{Ti}_{0.5}\text{-ZnO}$ catalyst have been optimized, low GHSV enables reactants and intermediate to stay longer at the surface of catalysts, which improves the CO conversion and extends the alkyl chain of hydrocarbon products. High temperature enhances the catalytic activity but leads to desorption of intermediate at the catalyst surface, results in a disadvantage of chain elongation. The stability test proves that small specific surface area and

poor heat dissipation may cause aggregation and sintering of active constituents, which is detrimental to the reactive stability of the catalysts.

Key Words: F-T synthesis; Co-based catalyst; Silicon dioxide; Zinc oxide; Titanium oxide; Stability

厦门大学博硕士学位论文摘要库

第一章 绪论

1.1 引言

化石燃料是现代工业社会发展的主要能源，包括石油、煤和天然气。尤其是石油，作为液体燃料的主要来源，石油有工业社会发展的“血液”之称。作为一种不可再生能源，石油资源在不断消耗，并且伴随着环境问题的日益突出，使得寻找替代能源成为了越来越重要的研究课题。我国目前的能源状态是“富煤、少油、少气”，而且优质资源也相对短缺。当今世界，石油等化石燃料仍然是世界各国发展中必不可少的战略性资源，是一个国家可持续发展的后备力量，也是当今人类不可再生的能源。自上世纪九十年代初，我国成为石油净进口国开始，我国石油对进口的依存度逐年增加。截止到 2011 年我国进口石油量占总量的 55.2 % 左右，受国内产量下降和进口量增加双重影响，2016 年对外依存度高达 65.4 %，比 2015 年提高 4.6 个百分点，并且还有继续上升的趋势^[1,2]。面对国家能源结构的不合理性，从国家能源战略角度考虑，石油安全将会成为制约经济发展的重要因素之一。从目前能源供给的约束条件下，积极利用我国拥有丰富的煤炭资源这一优势，开发费托（Fischer-Tropsch，简称 F-T）合成技术是一种解决液体燃料供不应求的有效途径，对缓解能源对外需求度过高具有重要意义。

F-T 合成是指将煤、天然气、生物质经前期工艺制得合成气，合成气经催化反应得到烃类产物。费托反应生成产物复杂，常温下有 C₁-C₄ 气态烃类产物、C₅-C₁₈ 液态烃类产物和 C₁₈ 及以上的固态烃类混合物。产物可通过深加工如聚合、裂解、重整等工艺得到高附加值的液体燃料，即汽油、柴油以及固体产物如微晶蜡等。目前煤制合成气以及天然气制合成气技术已经具备较为成熟的生产工艺，而生物质气化研究在我国起步较晚，目前多数仍处于实验室研发阶段^[3,4]。

到目前为止，世界上部分大石油公司在费托合成催化剂上已经实现工业化，或者是完成工业化中试测试，表 1.1 罗列了各大石油公司主要费托合成工艺、催化剂以及生产规模^[5]。从表中可以看出，费托合成钴基催化剂的研究和发展越来越受重视。由于铁催化剂易发生水气变换反应，对操作条件缺乏灵敏性，与钴催化剂相比反应活性低且使用寿命短。而钴基催化剂活性高，重质直链饱和烃选择

性高且水煤气变换效率低，比铁催化剂更稳定且使用寿命长。

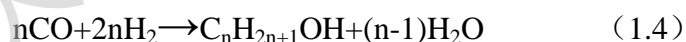
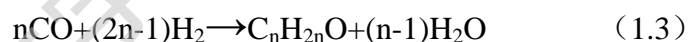
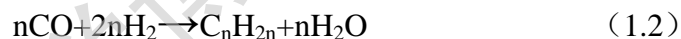
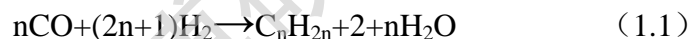
表 1.1 世界上部分石油公司费托合成工艺、催化剂及规模

公司名称	工艺	催化剂	规模及特点
南非 Sasol 公司	SSPD 工艺	铁、钴基催化剂	1240kt 工业规模
Shell 公司	SMDS 工艺	钴基催化剂	500kt 工业规模
Exxon 公司	AGC-21 工艺	钴基催化剂	50000 桶/d 规模
Syntroleum 公司	Syntroleum 工艺	钴基催化剂	2000 桶/d 规模
神华集团	煤制油工艺	铁基催化剂	400kt 工业规模

1.2 费托合成概述

1.2.1 费托合成反应机理

费托合成反应体系复杂，它是由多个平行反应和竞争反应同时发生，包含烷烃、烯烃、醇类、醛类以及其他化合物的反应。费托合成反应可以用以下反应式表示：



上述反应式（1.1 和 1.2）是费托合成生成烷烃和烯烃的主反应，反应式（1.3 和 1.4）是反应生成醇、醛、酮等含氧化合物的反应，而反应式（1.5）是费托合成反应过程进行的水煤气变换反应。除了发生上述的反应外，费托反应过程中还会发生更为复杂的二次反应，如烃类裂解、异构化反应，烯烃与烷烃之间的反应，反应物 CO、H₂ 与产物之间的反应等等。

另一方面，对于费托合成反应过程的解释也是多种多样的。目前为止，文献中报道了多种反应机理，其中认可度比较高的主要是以下几种^[6,7,8]：

（1）碳化物机理：该机理最早是由费托合成的发现者 Fischer 和 Tropsch 提出

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 for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库