

煤炭转化

# Fe-CN<sub>x</sub> 复合材料用于煤直接液化催化的试验研究

李永伦<sup>1</sup>, 刘旗<sup>2</sup>, 谢晶<sup>1</sup>, 李克健<sup>1</sup>, 王利军<sup>2</sup>

(1. 中国神华煤制油化工有限公司 上海研究院, 上海 201108; 2. 上海第二工业大学 环境与材料工程学院, 上海 201209)

**摘要:**为提高“863”催化剂的煤直接液化催化性能,以二乙胺为碳源和氮源,Fe/NaY为催化剂,采用化学气相沉积法(CVD)制备得到氮掺杂碳纳米管材料(CN<sub>x</sub>),并在其上浸渍FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O得到可用于煤直接液化助剂的Fe-CN<sub>x</sub>复合材料。采用拉曼光谱(Raman)、X射线衍射光谱(XRD)和扫描电子显微镜(SEM)等手段表征了氮掺杂碳纳米管结构组成和形貌,考察了Fe-CN<sub>x</sub>复合材料分别作为“863”催化剂助剂和单独作为催化剂时的煤液化加氢反应催化性能。结果表明,制备的氮掺杂碳纳米管形态规整,直径为50~100 nm,石墨化程度较高。煤直接液化反应表明,添加量为0.3%的Fe-CN<sub>x</sub>复合材料单独作为煤直接液化催化剂使用时,可达到与“863”催化剂相当的煤液化性能;作为助剂使用时,仅添加0.1%的Fe-CN<sub>x</sub>即可分别提高煤液化煤转化率和油收率1.54%和3.42%,表现出极强的助催化煤液化加氢性能。

**关键词:**氮掺杂碳纳米管;煤直接液化;催化剂;催化性能

中图分类号:TQ536 文献标志码:A 文章编号:1006-6772(2016)02-0042-05

## Application of Fe-CN<sub>x</sub> composite in direct coal liquefaction

LI Yonglun<sup>1</sup>, LIU Qi<sup>2</sup>, XIE Jing<sup>1</sup>, LI Kejian<sup>1</sup>, WANG Lijun<sup>2</sup>

(1. Shanghai Research Institute, China Shenhua Coal to Liquid and Chemical Co., Ltd., Shanghai 201108, China;

2. School of Environment and Materials Engineering, Shanghai Second Polytechnic University, Shanghai 201209, China)

**Abstract:** In order to improve catalytic performance of "863" catalyst in direct coal liquefaction, a N-doped carbon nanotubes (CN<sub>x</sub>) was synthesized by chemical vapor deposition (CVD) using diethylamine as carbon source and nitrogen source, Fe/NaY as catalyst. The Fe-CN<sub>x</sub> composite was obtained by impregnation of CN<sub>x</sub> in FeSO<sub>4</sub> solution. The structure and surface morphology of CN<sub>x</sub> were characterized by Raman spectra, X ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM). The catalytic performances of Fe-CN<sub>x</sub> which was used as catalyst promoter and catalyst in direct coal liquefaction were investigated. The results showed that the N-doped carbon nanotubes, with diameter of 50~100 nm and high degree of graphitization, were efficiently synthesized. The results of direct coal liquefaction indicated that the catalytic performance was equivalent to that of the "863" catalyst when using 0.3% Fe-CN<sub>x</sub> as unique catalyst, and the conversion rate of coal and oil yield could be increased by 1.54% and 3.42% respectively when only using 0.1% Fe-CN<sub>x</sub> as promoters for "863" catalyst.

**Key words:** N-doped carbon nanotube; direct coal liquefaction; catalyst; catalytic performance

## 0 引 言

碳纳米管(Carbon nano tubes, CNTs)是一种新

型的一维纳米碳材料<sup>[1]</sup>,其独特的中空结构、高的比表面积、良好的导电性、显著的力学、电化学和场发射性能等,使其在纳米电子器件、储氢材料以及高

收稿日期:2015-08-10;责任编辑:白娅娜 DOI:10.13226/j.issn.1006-6772.2016.02.009

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51174274);上海市曙光计划资助项目(09SG54);上海市教育委员会科研创新项目(12ZZ195)

作者简介:李永伦(1979—),男,山东平度人,工程师,硕士,主要从事煤液化研究开发和项目管理工作。E-mail:liyonglun@csccl.com

引用格式:李永伦,刘旗,谢晶,等. Fe-CN<sub>x</sub> 复合材料用于煤直接液化催化的试验研究[J]. 洁净煤技术, 2016, 22(2): 42-46.

LI Yonglun, LIU Qi, XIE Jing, et al. Application of Fe-CN<sub>x</sub> composite in direct coal liquefaction[J]. Clean Coal Technology, 2016, 22(2): 42-46.

强度复合材料等诸多领域有良好的应用前景<sup>[2-6]</sup>。研究发现,在纯碳纳米管中掺杂其他元素,可以改变碳纳米管的晶体结构和电子结构,产生优于纯碳纳米管的物理性质,还能改善碳纳米管在实际应用中难分散的问题<sup>[7-9]</sup>,尤其是氮掺杂的碳纳米管在催化领域获得了广泛关注<sup>[10-11]</sup>。煤直接液化是煤炭清洁转化和利用的重要手段之一,神华集团已商业化运营百万吨级的煤直接液化制油装置<sup>[12-13]</sup>。铁系催化剂因其廉价,活性较好,已在煤直接液化中获得了广泛应用。日本烟煤直接液化工艺技术(NED-OL)和褐煤直接液化工艺(NBCL)使用合成硫化铁催化剂和铁矿石作为催化剂,德国液化与油精炼集成工艺(简称IGOR<sup>+</sup>工艺)使用赤泥作为催化剂,美国改进催化两段液化工艺(HTI)则使用了胶状铁催化剂,神华集团的煤直接液化工艺采用了原位担载的FeOOH催化剂(“863”催化剂)。原位担载合成型FeOOH催化剂由于容易活化,并与液化煤粉零距离接触,从而具有更好的煤液化活性。然而铁系催化剂本身加氢活性相对弱,对煤的深度和向油转化存在一定限制。研究表明,纳米Fe与氮掺杂碳纳米管组成的复合新材料(Fe-CN<sub>x</sub>)本身电子分布和表面性能都发生了改变,赋予此复合材料除具有固体

碱性能外,用于燃料电池电极材料有类似贵金属Pt的加氢特性<sup>[14]</sup>,预计在煤直接加氢液化反应中添加Fe-CN<sub>x</sub>复合材料,能提高铁系催化剂的加氢活性,促进煤液化反应过程中的前沥青烯和沥青烯转化为油的效率。此外,含N的供电子能力较强的溶剂对煤有较好的萃取率<sup>[15]</sup>,多重作用之下,可以提高煤的转化率和油收率。笔者以铁离子作为催化剂,以二乙胺作为氮源和碳源,采用化学气相沉积法(CVD)制备了氮掺杂碳纳米管,并在其上均匀浸渍FeSO<sub>4</sub>,经焙烧后得到Fe-CN<sub>x</sub>复合材料,将Fe-CN<sub>x</sub>复合材料微量添加至煤直接液化反应中,配合煤直接液化“863”催化剂使用,以进一步提高煤转化率和油收率。

## 1 试验部分

### 1.1 试验原料

煤直接液化煤粉为神华神东煤,其工业分析和元素分析见表1。溶剂为神华煤直接液化百万吨级示范装置循环溶剂,溶剂性质与组成见表2和表3。煤直接液化主催化剂采用“863”催化剂,取自神华煤直接液化百万吨级示范装置,试验按Fe/干煤质量比1%添加。Fe-CN<sub>x</sub>复合材料自行制备。

表1 神东煤的工业分析和元素分析

Table 1 Proximate analysis and ultimate analysis of Shendong coal

工业分析/%			元素分析/%				
$M_{ad}$	$A_d$	$V_{daf}$	$w(C_{daf})$	$w(H_{daf})$	$w(O_{daf})$	$w(N_{daf})$	$w(S_{daf})$
6.47	4.92	32.51	82.04	4.50	12.12	0.90	0.46

表2 循环溶剂的性质及元素分析

Table 2 The properties and ultimate analysis of the recycling solvent

密度/(g·cm <sup>-3</sup> )	$f_a$	PDQI/(mg·g <sup>-1</sup> )	H/C 原子比	$w(C)$	$w(H)$	$w(S)$	$w(N)$
0.990 5	0.49	18.88	1.3	89.49	9.718	0.002 7	0.021

注: $f_a$ 为芳碳率,在氢谱核磁共振测定族组成和元素分布基础上计算得出;PDQI为供氢指数,通过核磁氢谱计算得出。

表3 循环溶剂馏程和族组成

Table 3 The distillation range and group analysis of the recycling solvent

馏程/°C							族组成(质量分数)/%								
IBP	5%	10%	30%	50%	70%	90%	FBP	链烷烃	环烷烃	烷基苯	环烷基苯	双环烷基苯	双环芳烃	多环芳烃	胶质
206.2	240.3	259.8	289.9	317.6	350.2	391.7	405.3	8.5	12.8	3.6	18.2	19.6	19.6	16.2	1.5

注:IBP为初馏点;FBP为终馏点。

### 1.2 Fe-CN<sub>x</sub> 复合材料制备

原料:Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O(分析纯),FeSO<sub>4</sub>·

7H<sub>2</sub>O(分析纯),NaY多孔分子筛,二乙胺(分析纯质量分数为99.0%)。

氮掺杂碳纳米管( $CN_x$ )制备:取一定量的 $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 配成饱和溶液,按质量比1:1将其浸渍到NaY多孔分子筛上;然后在 $N_2$ 气氛下于管式炉中通入二乙胺,按设定加热程序高温处理,得到氮掺杂碳纳米管 $CN_x$ 。

$Fe-CN_x$ 的制备:以制备好的 $CN_x$ 为载体,浸渍 $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ ,干燥后在 $N_2$ 气氛下焙烧得到 $Fe-CN_x$ 复合材料。

### 1.3 分析表征

样品的晶相结构使用Bruker D8 ADVANCE X-ray Diffractometer 衍射仪测定;Cu  $K\alpha$  射线( $\lambda = 0.15418 \text{ nm}$ ),管电流40 mA,管电压40 kV,扫描范围: $5^\circ \sim 60^\circ$ 。材料的表面结构采用日本HITACHI S4800型扫描电镜(SEM)观察。Raman光谱在LabRarn-1B型显微拉曼光谱仪上测试。

### 1.4 评价试验

催化剂的煤液化活性评价在500 mL高压搅拌釜(美国Parr4575)中进行。高压釜试验氢初压为10.0 MPa,溶剂与煤粉质量比为1.5,“863”催化剂与 $Fe-CN_x$ 复合材料按比例配比,硫按S/Fe原子比2添加。加料完毕后,以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温至 $450^\circ\text{C}$ 后恒温反应1 h,反应结束后釜内温度在20 min内降到 $200^\circ\text{C}$ ,并快速冷却到室温卸釜。高压釜产物分为气相产物和液固混合物两部分,气相产物用气相色谱仪进行组成分析;液固相产物依次用正己烷和四氢呋喃进行索氏抽提分离,定义正己烷可溶物为油,正己烷不溶且四氢呋喃可溶的物质为前沥青烯与沥青烯(简称沥青,PPA),四氢呋喃不溶物为未反应煤、催化剂和灰分。

评价试验考察 $Fe-CN_x$ 复合材料作为助剂和单独作为催化剂使用对煤液化性能的影响。试验在温度 $450^\circ\text{C}$ ,初压10 MPa,升温速率 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ ,恒温时间1 h条件下进行, $Fe-CN_x$ 复合材料作为助剂使用时,添加量与干煤质量比分别为0、0.1%、0.3%;单独作为催化剂使用时,添加量与干煤质量比为0.1%、0.3%。催化剂添加量见表4。

## 2 结果与讨论

### 2.1 $CN_x$ 的拉曼光谱分析

氮掺杂碳纳米管的拉曼光谱如图1所示。由图1可知, $1350 \text{ cm}^{-1}$ 附近的拉曼峰是表征无定形碳的D峰, $1580 \text{ cm}^{-1}$ 附近的拉曼峰是表征石墨化碳的G峰。 $2700 \text{ cm}^{-1}$ 附近的拉曼峰是D峰的二阶峰 $D^*$

表4 催化剂用量

Table 4 The catalyst dosage

反应编号	催化剂配比(与干煤质量比)/%	
	$Fe-CN_x$	“863”催化剂
A	0	1
B	0.1	1
C	0.3	1
D	0.1	0
E	0.3	0

峰,是被激发的电子被具有相同能量但相反波矢的声子2次散射的结果。研究发现,采用D峰或 $D^*$ 峰强度 $ID$ 或 $ID^*$ 与G峰强度 $IG$ 比值可以标定石墨或碳纳米管样品的无序程度或缺陷密度<sup>[16]</sup>。氮掺杂碳纳米管的拉曼光谱的D峰和G峰的相对强度为0.7068,表明氮掺杂碳纳米管石墨化程度较高。由于石墨化程度较高的碳纳米管在高温下具有较高的稳定性,因此,用该氮掺杂碳纳米管作为载体制备的 $Fe-CN_x$ 复合材料在催化反应体系中将具有较好的稳定性。

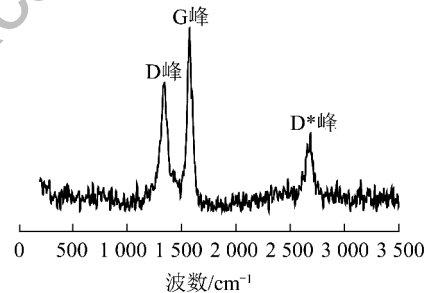


图1 氮掺杂碳纳米管的Raman图谱

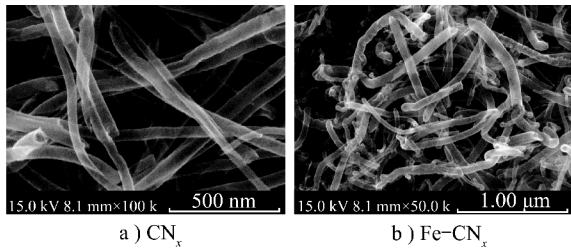
Fig. 1 Raman spectra of the nitrogen-doped carbon nanotube

### 2.2 $CN_x$ 和 $Fe-CN_x$ 复合材料的形貌分析

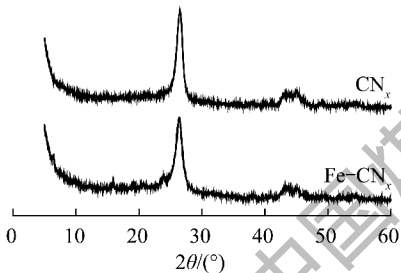
$CN_x$ 及 $Fe-CN_x$ 纳米复合材料的SEM分析如图2所示。由图2a可知,合成的掺氮碳纳米管呈细长管状结构,直径为50~100 nm,表面相对光滑。图2b中 $Fe-CN_x$ 表面较粗糙,长度变短,弯曲增多,这是因为掺氮碳纳米管 $CN_x$ 表面上均匀浸渍了 $FeSO_4$ 并在焙烧过程中发生了断裂,形成更多结构缺陷,增大了氮掺杂碳纳米管的比表面积。由于氮掺杂碳纳米管较大的比表面积、N原子的供电子作用和丰富的结构缺陷,能够提高碳纳米管负载的催化剂的反应性能。

### 2.3 $CN_x$ 和 $Fe-CN_x$ 复合材料的结构分析

$CN_x$ 和 $Fe-CN_x$ 复合材料的XRD图谱如图3所示。由图3可知,2种物质衍射峰出现的位置大致

图2 CN<sub>x</sub> 及 Fe-CN<sub>x</sub> 复合材料的 SEM 分析Fig. 2 SEM images of N-doped carbon nanotube and Fe-CN<sub>x</sub> composite

相同,说明试验合成的碳管结构相对比较统一,在 $2\theta=25.7^\circ$ 和 $43.1^\circ$ 处有2个很明显的石墨特征衍射峰,分别属于C(002)和(101)晶面(JCPDS 656212),说明在掺氮碳纳米管中生成了层状结构,较高石墨化程度的碳纳米管载体有利于反应物和催化剂间的电子传递,提高催化剂反应活性。Fe-CN<sub>x</sub> 复合材料在 $5^\circ \sim 25^\circ$ 有一些小峰,可能是浸渍了FeSO<sub>4</sub>的原因,Fe-CN<sub>x</sub> 复合材料中浸渍的Fe含量也会影响氮掺杂碳纳米管的催化性能。

图3 CN<sub>x</sub> 和 Fe-CN<sub>x</sub> 复合材料的 XRD 图谱Fig. 3 XRD characteristics of N-doped carbon nanotube and Fe-CN<sub>x</sub> composite

## 2.4 加氢催化反应结果分析

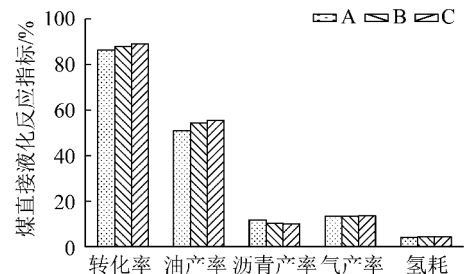
采用神东煤为液化煤粉原料,在氢初压10.0 MPa,反应温度450℃条件下,利用高压釜考察了不同配比复合材料的煤直接液化催化性能,高压釜试验结果见表5。

表5 Fe-CN<sub>x</sub> 复合材料煤直接液化催化反应结果Table 5 Direct coal liquefaction results of Fe-CN<sub>x</sub> composite

反应编号	煤转化率/%	氢耗量/%	气体产率/%	沥青产率/%	液化油产率/%
A	86.39	4.13	13.40	11.79	50.99
B	87.93	4.23	13.37	10.28	54.41
C	89.06	4.36	13.53	10.06	55.55
D	83.81	3.47	15.49	11.56	46.49
E	86.27	4.01	15.07	10.66	50.78

### 2.4.1 Fe-CN<sub>x</sub> 复合材料添加量的影响

A、B、C 三组试验考察了添加不同比例 Fe-CN<sub>x</sub> 作为“863”催化剂助剂对煤直接液化反应的影响,结果如图4所示。由图4及表5可知,增加 Fe-CN<sub>x</sub> 用量可有效提高煤转化效率及液化油产率。Fe-CN<sub>x</sub> 复合材料添加量为0.1%时,煤转化率由86.39%提高到87.93%,液化油产率由50.99%提高至54.41%,分别提高1.54%和3.42%,表明微量添加 Fe-CN<sub>x</sub> 复合材料即可起到非常好的助催化效果。Fe-CN<sub>x</sub> 复合材料添加量为0.3%时,煤转化率最高为89.06%,液化油产率为55.55%。根据煤加氢液化反应机理,煤受热后热解生成自由基,在加氢催化剂的催化作用下,从溶剂中获得氢,从而达到稳定。如果自由基不能及时得到氢或浓度太大时,自由基碎片就会重新聚合生成分子质量大的化合物或半焦,因此,提高催化剂的加氢活性,使自由基更快地从溶剂中获得氢,可以加快自由基的稳定化,防止自由碎片的重新聚合,从而提高煤的转化率。试验中,“863”催化剂起主催化作用,而Fe与氮掺杂碳纳米管组成的复合新材料 Fe-CN<sub>x</sub> 由于具有特殊的表面性能和电子分布,可能促进了氢的活化,提高了铁系催化剂的加氢活性,使H<sub>2</sub>消耗量增加,并进一步促进沥青向油转化,这是添加微量 Fe-CN<sub>x</sub> 复合材料作为煤液化加氢催化助剂,能明显提高煤转化率和液化油产率的主要原因。

图4 Fe-CN<sub>x</sub> 作催化剂助剂的煤液化反应结果Fig. 4 The results of direct coal liquefaction with Fe-CN<sub>x</sub> composite as the promoter for "863" catalyst

### 2.4.2 Fe-CN<sub>x</sub> 复合材料单独做催化剂的影响

单独使用 Fe-CN<sub>x</sub> 复合材料作为催化剂的煤液化结果如图5所示。

由图5可知,添加 Fe-CN<sub>x</sub> 复合材料对煤液化有一定的催化效果,添加0.1% Fe-CN<sub>x</sub> 复合材料时,煤转化率和煤液化油产率分别达到83.81%和46.49%;Fe-CN<sub>x</sub> 添加量增至0.3%时,煤转化率和煤液化油产率分别提高至86.27%和50.78%,表现

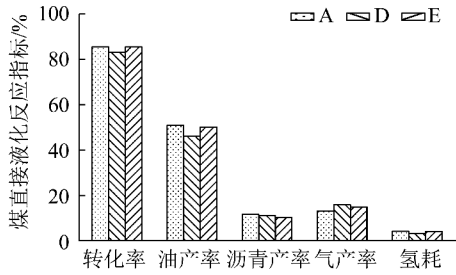


图5 Fe-CN<sub>x</sub> 单独作催化剂的煤液化反应结果

Fig. 5 The reaction results of the coal liquefaction with different proportion Fe-CN<sub>x</sub> composite as the catalyst

出与“863”催化剂相当的煤液化催化性能,表明 Fe-CN<sub>x</sub> 复合材料不仅作为助剂能大幅提高“863”催化剂的煤液化性能,其单独作为煤直接液化催化剂使用时,同样具有一定的加氢液化活性。但由于 Fe-CN<sub>x</sub> 复合材料添加量要达到 0.3% 才能达到与“863”催化剂相当的效果,从成本和效率来看,Fe-CN<sub>x</sub> 复合材料作为助剂使用更为合理。

### 3 结 论

1) 以二乙胺为碳源和氮源, Fe/NaY 为催化剂, 在较高温度下制备了结构和形貌均较好的氮掺杂碳纳米管, 并通过浸渍法引入 Fe, 成功制备出 Fe-CN<sub>x</sub> 复合材料, Fe 能够紧密均匀附着于氮掺杂碳纳米管上, 并与氮掺杂碳纳米管产生强烈相互作用。

2) 通过煤直接催化加氢液化反应对 Fe-CN<sub>x</sub> 复合材料的催化性能进行评价, 结果表明, 添加 0.3% 的 Fe-CN<sub>x</sub> 材料单独作为催化剂时能达到与“863”催化剂相当的效果; 而作为“863”催化剂助剂使用, 仅添加 0.1% 的 Fe-CN<sub>x</sub> 即可分别提高煤液化煤转化率和油收率 1.54% 和 3.42%, 表现出极强的助催化煤液化加氢性能, 具有良好的应用前景。

#### 参考文献:

[1] Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon [J]. *Nature*, 1991, 354: 56-58.

[2] Deheer W A, Bacsá W S, Chatelain A, *et al.* Aligned carbon nanotube films: production and optical and electronic properties [J]. *Science*, 1995, 268: 845-847.

[3] Dillon A C, Jones K M, Bekkedahl T A, *et al.* Storage of hydrogen in single-walled carbon nanotubes [J]. *Nature*, 1997, 386: 377-379.

[4] Lourie O, Wang H D. Evaluation of young's modulus of carbon nanotubes by micro-Raman spectroscopy [J]. *Journal of Materials Research*, 1998, 13(9): 2418-2422.

[5] 易双萍, 张海燕, 欧阳玉, 等. 真空热处理碳纳米管的储氢性能

研究 [J]. *物理学报*, 2006, 55(5): 2644-2650.

Yi Shuangping, Zhang Haiyan, Ouyang Yu, *et al.* Hydrogen storage properties of CNTs treated at different temperature in vacuum [J]. *Acta Physica Sinica*, 2006, 55(5): 2644-2650.

[6] 何春山, 王伟良, 陈桂华, 等. 镜像势对碳纳米管阵列场发射特性的影响 [J]. *物理学报*, 2009, 58(S1): 241-245.

He Chunshan, Wang Weiliang, Chen Guihua, *et al.* Image potential effect on field emission from arrays of carbon nanotubes [J]. *Acta Physica Sinica*, 2009, 58(S1): 241-245.

[7] Hou P X, Orikasa H, Yamazaki T, *et al.* Synthesis of nitrogen-containing microporous carbon with a highly ordered structure and effect of nitrogen doping on H<sub>2</sub>O adsorption [J]. *Chemistry of Materials*, 2005, 17(20): 5187-5193.

[8] Eduardo C S, Florentino L U, Emilio M S, *et al.* Electronic transport and mechanical properties of phosphorus- and phosphorus-nitrogen-doped carbon nanotubes [J]. *American Chemical Society Nano*, 2009, 3(7): 1913-1921.

[9] Yang Yuling, Li Xiaoyi, Jiang Jinliang, *et al.* Control performance and biomembrane disturbance of carbon nanotube artificial water channels by nitrogen-doping [J]. *American Chemical Society Nano*, 2010, 4(10): 5755-5762.

[10] Villa A, Wang D, Spontoni P, *et al.* Pd on carbon nanotubes for liquid phase alcohol oxidation [J]. *Catalysis Today*, 2010, 150(1/2): 8-15.

[11] Yang G W, Gao G Y, Wang C, *et al.* Controllable deposition of Ag nanoparticles on carbon nanotubes as a catalyst for hydrazine oxidation [J]. *Carbon*, 2008, 46(5): 747-752.

[12] 李克健, 吴秀章, 舒歌平. 煤直接液化技术在中国的发展 [J]. *洁净煤技术*, 2014, 20(2): 39-43.

Li Kejian, Wu Xiuzhang, Shu Geping. Development of direct coal liquefaction technology in China [J]. *Clean Coal Technology*, 2014, 20(2): 39-43.

[13] 刘振宇. 煤直接液化技术发展的化学脉络及化学工程挑战 [J]. *化工进展*, 2010, 29(2): 193-197.

Liu Zhenyu. Principal chemistry and chemical engineering challenges in direct coal liquefaction technology [J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2010, 29(2): 193-197.

[14] 王利军, 解丽丽, 袁昊, 等. 高硅 SAPO-34 与聚四氟乙烯复合材料的合成 [J]. *化学学报*, 2007, 65(2): 170-172.

Wang Lijun, Xie Lili, Yuan Hao, *et al.* Synthesis of high-silica SAPO-34 and polytetrafluoroethylene composite material [J]. *Acta Chimica Sinica*, 2007, 65(2): 170-172.

[15] 王利军, 赵海涛, 郝志显, 等. SAPO-34 处理方法对吸附性能的影响 [J]. *化学学报*, 2007, 65(18): 1929-1932.

Wang Lijun, Zhao Haitao, Hao Zhixian, *et al.* Effects of SAPO-34 dealing method on adsorption property [J]. *Acta Chimica Sinica*, 2007, 65(18): 1929-1932.

[16] Liang E J, Ding P, Zhang H R, *et al.* Synthesis and correlation study on the morphology and Raman spectra of CN nanotubes by thermal decomposition of ferrocene/ethylenediamine [J]. *Diamond and Related Materials*, 2004, 13(1): 69-73.