

中国颗粒学会第十一届学术年会

暨海峡两岸颗粒技术研讨会

会议摘要集

第
十
六
分
会
场

中国·厦门

二〇二〇年十月

目 录

16-001	C1 分子可控 C-C 偶联新途径.....	1
16-002	煤及多种有机物热解的自由基反应.....	2
16-003	双活性金属气凝胶催化甲烷重整反应的研究.....	3
16-004	基于传质-反应强化的甲烷干气重整催化剂的工程设计.....	5
16-005	ZnCr@SAPO 胶囊催化剂用于合成气制低碳烯烃中副反应的抑制.....	6
16-006	合成气制异丁醇的详细机理动力学研究.....	7
16-007	K 助剂在铁基 CO ₂ 加氢反应中的界面效应.....	8
16-008	Fe 掺杂双孔 Ni 基催化剂的合成及其在 DRM 反应中的应用.....	10
16-009	现代煤气化技术的发展和展望.....	11
16-010	基于图像法的湍动床颗粒聚团识别及表征.....	12
16-011	多级孔结构钴基费托颗粒内的传质过程强化机制.....	13
16-012	热颗粒阵列与流体相互作用的曳力与传热研究.....	14
16-013	合成气醇油联产过程中的金属纳米钴-碳化钴双功能催化剂.....	16
16-014	甲醇制烯烃、芳烃产业化开发过程研究.....	17
16-015	气固弯管的冲蚀预测及结构改进.....	18
16-016	Direct synthesis of [M,H]ZSM-5 zeolite by solid-phase method.....	19
16-017	高效催化碳一分子转化的金属@沸石催化材料.....	21
16-018	粘性颗粒对流化床鼓泡特性的影响：介尺度作用机制.....	22
16-019	甲醇制烯烃诱导期反应网络的计算机自动生成研究.....	24
16-020	Directly converting CO ₂ into long-chain hydrocarbons over multifunctional catalysts.....	25
16-021	惯性条件下剪切流中二维椭圆多孔颗粒的旋转行为研究.....	26
16-022	甲醇制烯烃过程水再生重复性研究.....	28
16-023	Zn/P/Cr-HZSM-5@S-1 催化甲醇耦合正己烷芳构化性能研究.....	29
16-024	甲醇制烯烃过程中 SAPO-34 分子筛晶内分子与催化位点的时空演化成像研究.....	30
16-025	费托合成煤制油工艺精制蜡油的分析方法.....	32
16-026	分子筛负载 Co 催化剂应用于 α -烯烃氢甲酰化反应研究.....	33
16-027	生物质合成气一步合成二甲醚双功能催化剂失活原因的研究.....	34
16-028	基于图像法的湍动床颗粒停留时间分布特性.....	35
16-029	基于 ECT 传感器的 DMTO 循环流化床测量研究.....	36
16-030	纳米孔道材料晶内扩散系数预测模型.....	37
16-031	基于群平衡理论的甲醇制烯烃催化剂积碳分布研究.....	39
16-032	纤维素改性 Fe 基催化剂催化 CO 加氢性能研究.....	40
16-033	燃烧法制备 CO ₂ 加氢制备二甲醚催化剂.....	41

C1分子可控C-C偶联新途径

王 野

厦门大学化学化工学院 固体表面物理化学国家重点实验室 厦门 361005

E-mail: wangye@xmu.edu.cn

摘要正文:

包括甲烷、甲醇、CO、CO₂等C1分子经C-C偶联制备乙烯、乙醇等重要C₂化合物已经引起广泛研究兴趣。作为C1化学核心的合成气(CO/H₂)转化化学近年来取得长足的进展,同时CO₂催化转化研究也蓬勃兴起。然而涉C-C键形成反应的选择性调控仍是C1化学领域的重大挑战。最近,国内外几个研究团队在合成气转化和CO₂加氢产物制备低碳烯烃和芳烃选择性调控方面取得重大突破。报告人团队构建经由甲醇/二甲醚为主要中间体的接力催化路线,不仅实现了合成气或CO₂加氢高选择性直接制低碳烯烃和芳烃^[1],而且在合成气直接制乙醇等C₂含氧化合物方面取得突破(图1)^[2,3]。

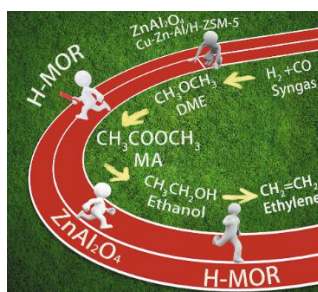


图1. 合成气高选择性直接制备 C₂ 含氧化合物的接力催化路线

近年,光、电催化在C1分子的精准C-C偶联方面取得研究进展。电催化CO₂还原可以高选择性获得乙烯和乙醇。报告人团队设计出兼具高活性和高选择性的氟离子修饰Cu催化剂,在利用流动池和气体扩散电极开展的CO₂电催化还原中获得1.6 A cm⁻²的电流密度且以乙烯、乙醇为主的C₂₊产物法拉第效率达81%^[4]。CO₂单程收率达16.5%,以乙烯、乙醇为主的C₂₊产物的选择性约为86%,优于高温、高压下的热催化反应结果。电催化剂表面温和条件下独特的C-C偶联机理决定了乙烯、乙醇的高选择性。报告人团队近期还发现,CdS在可见光照射下可以催化甲醇分子脱氢偶联制备乙二醇,在3D-MoS₂ foam/CdS催化剂上乙二醇选择性达90%,450 nm时乙二醇量子产率达5%^[5]。研究提出CdS表面甲醇C-H键优先活化生成羟甲基自由基的独特反应机理。该思路还适用于甲烷温和条件下的C-H键活化和脱氢偶联。

关键词: 合成气转化、二氧化碳加氢、C-C偶联、接力催化、电催化和光催化

参考文献

- [1] W. Zhou, K. Cheng, J. Kang, C. Zhou, V. Subramanian, Q. Zhang, Y. Wang, New horizon in C1 chemistry: breaking the selectivity limitation in transformation of syngas and hydrogenation of CO₂ into hydrocarbon fuels and chemicals, *Chem. Soc. Rev.* 2019, 48: 3193.
- [2] W. Zhou, J. Kang, K. Cheng, S. He, J. Shi, C. Zhou, Q. Zhang, J. Chen, L. Peng, M. Chen, Y. Wang, Direct conversion of syngas into methyl acetate, ethanol and ethylene by relay catalysis via dimethyl ether intermediate, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2018, 57: 12012.
- [3] J. Kang, S. He, W. Zhou, Z. Shen, Y. Li, M. Chen, Q. Zhang, Y. Wang, Single-pass transformation of syngas into ethanol with high selectivity by triple tandem catalysis, *Nat. Commun.* 2020, 11: 827.
- [4] W. Ma, S. Xie, T. Liu, Q. Fan, J. Ye, F. Sun, Z. Jiang, J. Cheng, Y. Wang, Electrocatalytic reduction of CO₂ to ethylene and ethanol through hydrogen-assisted C-C coupling over fluorine-modified copper, *Nat. Catal.* 2020, 3: 478.
- [5] S. Xie, Z. Shen, J. Deng, P. Guo, Q. Zhang, H. Zhang, C. Ma, Z. Jiang, J. Cheng, D. Deng, Y. Wang, Visible light-driven C-H activation and C-C coupling of methanol into ethylene glycol, *Nat. Commun.* 2018, 9: 1181.

论文编号：16-002

煤及多种有机物热解的自由基反应

刘振宇

北京化工大学化工资源有效利用国家重点实验室，北京市北三环东路 15 号，100029

*Email: liuzy@mail.buct.edu.cn

摘要正文：

热解是煤、生物质、重油、有机废物等多种资源转化的共性步骤，不仅存在于非催化过程，也存在于催化过程。长期以来，国内外对热解工艺的研究较多，但对不同物质热解的共性的核心反应-自由基反应-认识不足，甚至可以说自由基反应还是一个黑盒子。作者团队在过去十余年间开展了煤及多种有机物热解过程中的自由基反应研究，在煤结构的自由基特征、煤和多种有机物热解过程中自由基的生成和反应、传递过程对自由基反应的影响、焦油和半焦中自由基特征的演化、半焦自由基与核磁和拉曼参数的关系、半焦自由基利用等方面取得了一些创新进展，明确了文献中的一些不正确推论，逐步形成了热解自由基化学体系。报告将简要介绍团队的一些工作。

关键词：煤热解；生物质热解；自由基；焦结构

Radical reactions in pyrolysis of coal and other organic matters

Zhenyu Liu

State Key Laboratory of Chemical Resource Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China

Radical reactions have well been recognized as the common key reactions in pyrolysis of coal and many organic matters. Although many pyrolysis processes and reactors have been developed in past decades, limited information about radical mechanism is available. This presentation shows our researches in past decade on radical behaviors and mechanism in pyrolysis of coal, biomass and heavy oil, including relations of coal rank with radical concentration and pyrolysis reaction, generation and reaction of free radical fragments under different transport conditions, relations of char radicals with char parameters defined by NMR and Raman.

双活性金属气凝胶催化甲烷重整反应的研究

陈霖¹, 黄晴宇¹, 陈鹏¹, 吴泓¹, 杨天足^{1,*}

¹中南大学, 湖南省长沙市中南大学校本部冶金馆, 410083

*Email: chenlin0210@csu.edu.cn

摘要正文:

相比于煤和石油, 天然气是一种更清洁的能源, 而且其远景储量更多[1]。研究如何高效利用天然气资源并以其为基础生产化学燃料衍生物, 对于缓解我国对煤、石油资源的过度消耗, 丰富我国的能源结构具有重要意义。甲烷是天然气的主要成分(体积含量98%), 将甲烷催化重整转化为合成气(H_2 和 CO), 进一步再利用费托合成反应制备烃类产品, 具有产物选择性高, 成分稳定等优点。高效进行甲烷重整反应的关键在于使用具有高活性和稳定性的催化剂。镍基和钴基催化剂有着媲美贵金属催化剂的催化活性, 价格低廉, 在甲烷重整中被广泛使用。但是在甲烷二氧化碳重整反应中, 催化剂容易因积碳或氧化而失活, 通过痕量贵金属对贱金属基催化剂进行改性, 调控催化剂的氧化还原性能, 减小活性金属颗粒直径, 提高活性金属分散性和还原度, 可望实现催化剂的性能大幅提升。另一方面, 传统的双金属催化剂采用浸渍法, 水热合成法等方法制备, 这些方法合成的催化剂难以实现活性金属成分的高度分散度, 导致金属-载体相互作用弱, 在催化反应中易烧结和积碳。近年来, 超临界沉积技术(SD)利用超临界流体黏度低、扩散性强、表面张力趋于零以及容易调控等优点, 广泛应用于金属纳米粒子和金属膜的制备[2]。当温度和压力都处于溶剂的临界点 T_c 、 P_c 以上时, 气液界面消除, 从而避免了由表面产生的张力对催化剂骨架造成的破坏。

本研究表明, 利用超临界沉积技术^[83]将贵金属负载在气凝胶载体上, 能够让贵金属均匀分散在催化剂中。本研究采用溶胶-凝胶法结合超临界技术结合制备一系列双金属气凝胶催化剂, 发现超临界过程能将贵金属均匀沉积在气凝胶催化剂载体上, 并与Co或Ni金属之间产生了良好的协同作用, 从而极大地提升了甲烷重整催化性能[3]。从图1可以看到, 相比于单金属Co-A和Pt-A气凝胶催化剂, 800°C下Co-Pt和Co-Ru气凝胶催化剂活性提高了55%以上; 而对比相同催化剂成分的双金属浸渍法催化剂(Co-Pt-IMP), Co-Pt气凝胶催化剂活性提高了~34%。Ni-Pt双金属气凝胶催化剂(Ni-Pt)也显示了类似的特点, 相比于单金属Ni-A, 其活性提升~10%。因此, 采用超临界沉积技术, 可以提高贵金属在催化剂载体中的分散度, 使得贵金属-贱金属产生良好的相互作用, 从而可以通过较少的贵金属负载量实现贱金属催化剂性能的巨大提升。进一步研究表明, 催化剂性能提升的主要机理为调控催化剂表面活性物质组成及活性金属粒径。例如随着Co-Pt气凝胶催化剂中Pt含量的增加, 催化剂表面活性物种将表现出 $CoAl_2O_4$ 尖晶石 \rightarrow 体相 Co_3O_4 \rightarrow 表面 CoO 的转变趋势, 通过控制贵金属与贱金属的比例, 即可调控催化剂的还原性能及活性金属粒径, 从而获得最优性能的催化剂。

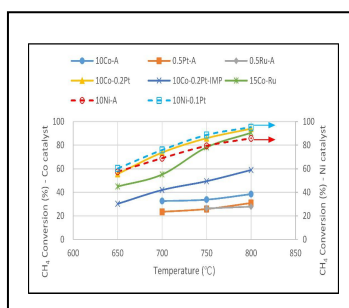


Fig. 1 Figure title in English

关键词：甲烷重整；双金属催化剂；气凝胶

参考文献

- [1] PAKHARE D, SPIVEY J. A review of dry (CO₂) reforming of methane over noble metal catalysts[J]. *Chemical Society Reviews*, 2014, 43(22): 7813-7837.
- [2] 张以敏, 姜浩锡. 超临界流体沉积技术制备负载型金属催化剂的研究进展 [J] *化工进展*. 2013, 32(08): 1825-1830.
- [3] Chen L, Huang Q, Wang Y, Xiao H, Liu W, Zhang D, Yang T. Tailoring performance of Co–Pt/MgO–Al₂O₃ bimetallic aerogel catalyst for methane oxidative carbon dioxide reforming: Effect of Pt/Co ratio. *Int J Hydrogen Energy* 2019;44:19878-19889.

基于传质-反应强化的甲烷干气重整催化剂的工程设计

叶光华^{1,*}, 周兴贵¹, Marc-Olivier Coppens², 袁渭康¹

¹华东理工大学化工学院, 上海, 200237

²伦敦大学学院化学工程系, 伦敦, WC1E 7JE

*Email: guanghuaye@ecust.edu.cn

摘要正文:

催化剂颗粒在工业应用过程中为了兼顾反应器压降、物料分离、催化剂活性和机械强度等, 往往将催化剂粉末 (~ μm) 制备为具有一定尺寸和外形的催化剂颗粒 (1-10 mm)。对于催化剂粉末, 除了微孔催化剂, 通常没有扩散限制, 仅反应过程影响催化剂的性能; 而对于催化剂颗粒, 由于扩散路径较长, 扩散限制严重, 扩散和反应过程将同时影响催化剂的性能。由于存在较强的扩散限制, 催化剂粉末的优异性能将无法体现在催化剂颗粒上。例如, 工业Claus催化剂颗粒的效率因子约为0.3, 而甲烷水汽重整催化剂颗粒的效率因子仅为0.1。因此, 为了强化催化剂颗粒内外的传质-反应过程, 除了在微观尺度上设计催化活性位的几何和电子结构外, 更需要在介观尺度上设计催化剂颗粒结构 (即催化剂的工程设计)。我们针对多相催化剂的工程设计, 开发了从催化剂颗粒到反应器的多尺度模型, 并将这些数学模型应用于甲烷干气重整、苯加氢、Claus反应、丙烷脱氢、烷烃异构化和苯烷基化催化剂的研究^[1-9]。本报告将以甲烷干气重整催化剂的工程设计为例, 介绍如何借助多尺度的数学模型, 通过强化传质-反应过程, 设计催化剂颗粒的外形和孔道结构, 以大幅度提升催化剂的性能。

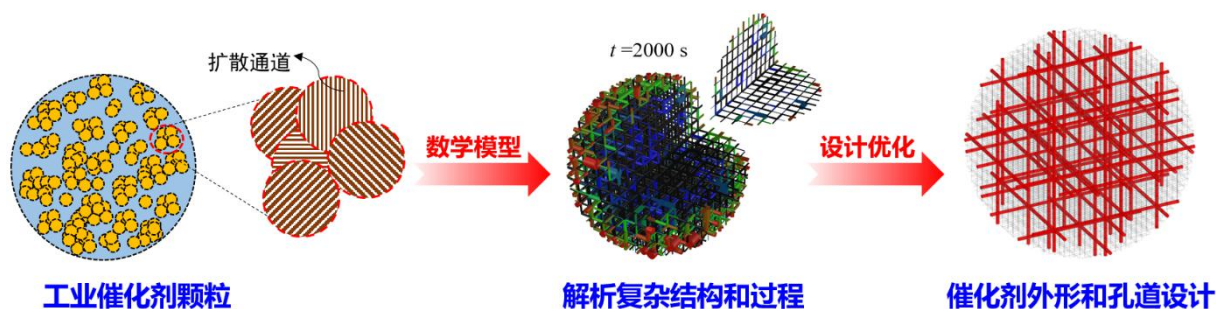


Fig. 1 催化剂颗粒结构工程设计的思路

关键词: 催化剂颗粒; 传质-反应; 数学模型; 催化剂工程

参考文献

- [1] Liu, X.; Peng, C.; Bai, H.; Zhang, Q.; Ye, G.*; Zhou, X.; Yuan, W. *AIChE J.*, 2020, DOI: 10.1002/aic.16258.
- [2] Ye, G.; Wang, H.; Zhou, X.*; Keil, F.J.*; Coppens, M.-O.*; Yuan, W. *AIChE J.*, 2019, 65: e16687.
- [3] Ye, G.; Wang, H.; Duan, X.; Sui, Z.; Zhou, X.*; Coppens, M.-O.*; Yuan, W. *AIChE J.*, 2019, 65: 140.
- [4] Ye, G.; Zhou, X.*; Coppens, M.-O.*; Zhou, J.; Yuan, W. *AIChE J.*, 2017, 63: 78.
- [5] Ye, G.; Zhou, X.*; Coppens, M.-O.*; Yuan, W. *AIChE J.*, 2016, 62: 451.
- [6] Ye, G.; Sun, Y.; Zhou, X.*; Zhu, K.; Zhou, J.; Coppens, M.-O.* *Chem. Eng. J.* 2017, 329: 56.
- [7] Liu, X.; Wang, H.; Ye, G.*; Zhou, X.*; Keil, F.J. *Chem. Eng. J.* 2019, 373: 1389.
- [8] Liu, X.; Zhang, Q.; Ye, G.*; Li, J.; Li, P.; Zhou, X.; Keil, F.J. *Chem. Eng. Sci.* 2020, 211: 115305.
- [9] Ye, G.; Duan, X.; Zhu, K.; Zhou, X.; Coppens, M.-O.*; Yuan, W. *Chem. Eng. Sci.* 2015, 132, 108.

ZnCr@SAPO胶囊催化剂用于合成气制低碳烯烃中副反应的抑制

谭理^{1,*}

¹福州大学，福建省福州市福州大学城龙江北大道2号，350108

*Email:tan@fzu.edu.cn

摘要正文：

C1化学是21世纪最具挑战性的科学问题之一，寻找石油替代能源已成为国际上的研究热点。随着页岩气和可燃冰中生物质转化技术和甲烷开采技术的发展，合成气（CO+H₂混合物）可以作为更廉价、储量更大的原料，通过非石油途径合成高价值化学品和能源燃料。但传统物理混合的复合催化剂中多活性组分的随机分布特性，使得在该催化剂上依然存在着诸如副产物较多，碳资源利用率较低等问题。胶囊催化剂因其特殊结构在此类串联反应中具有很大优势，本工作是在前期基础上提出了一种经过改良的Zn-Cr@SAPO新型胶囊催化剂实现了对合成气直接合成烯烃副产物的有效抑制，拓展了胶囊催化剂在此类串联反应中的应用水平[1]。

本研究通过工艺更加简单的物理封装法制备核壳结构的ZnCr@SAPO胶囊催化剂，利用不同活性组分不同的吸收能垒等特性，保护ZnCr核，减弱水煤气变换和过度加氢反应以降低合成气制备低碳烯烃过程中的副反应的发生，如图1所示。ZnCr@SAPO催化剂的SAPO34壳层阻止了生成的低碳烯烃在原位或邻近的ZnCr活性中心进一步进行加氢反应生成烷烃。另一方面，SAPO-34外壳具有更好的吸水性和更大的比表面积，可以保护ZnCr核，以避免在ZnCr活性中心上发生WGS(水煤气变换)反应。而CH₃O中间体加氢生成CH₃OH或CH₄的过程，主要取决于ZnCr金属氧化物表面活性位上的H供体与C或O的结合。ZnCr金属氧化物催化剂对CH₃OH的反应通道的反应能垒为1.33eV，与反应能垒为2.41eV的CH₄相比，动力学上更为有利。由于SAPO-34分子筛壳中CH₃O物种转化为CH₄的过程受到限制，考虑到两种组分之间的距离非常短，因此CH₄的选择性也会降低，获得更好的质和MTO定向反应。此外，由于该催化剂所特有的空间限域效应与自我调控机制，并且易于扩大规模以满足未来工业的需要，使得其在多种相似体系串联反应中具有广泛的应用前景。

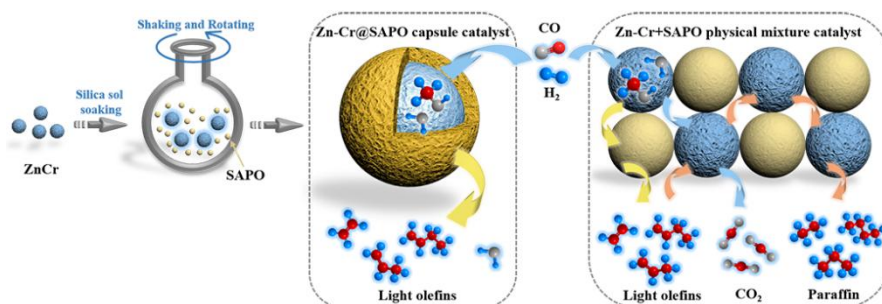


Fig. 1 The preparation of a Zn-Cr@SAPO catalyst and the strategy for light olefin synthesis from syngas.

关键词：合成气；低碳烯烃；胶囊催化剂；ZnCr；SAPO

参考文献

- [1] L. Tan, F. Wang, P. Zhang, Y. Suzuki, Y. Wu, J. Chen, G. Yang and N. Tsubaki, Design of the core-shell catalyst: an effective strategy for suppressing side reactions in syngas to light olefins direct selective conversion, *Chemical Science*, 2020, 11, 4097-4105.

合成气制异丁醇的详细机理动力学研究

张涛¹, 武应全¹, 弓娜娜^{1,2}, 杨佳茜^{1,2}, 解红娟¹, Noritatsu Tsubaki³, 谭猗生^{1*}

¹中国科学院山西煤炭化学研究所, 煤转化国家重点实验室, 山西省太原市桃园南路 27 号, 030001

²中国科学院大学, 北京, 10049

³富山大学应用化学系, 日本富山, 930-8555

*Email: tan@sxicc.ac.cn

摘要正文:

由合成气直接制备异丁醇是一种高效的煤炭转化和清洁利用方式。此反应涉及合成气活化,第一个C2含氧化合物生成以及支链醇生长等复杂过程。KZnCr是此反应的高效催化剂,然而由于催化剂活性相结构不明确,反应过程复杂,通过催化剂表征及理论计算手段对反应机理的揭示十分困难。传统的动力学研究可在不涉及活性相组成的情况下对复杂反应的反应机理进行判断和筛选。基于此,本研究提出了KZnCr氧化物催化剂上CO可能的活化路径并在此基础上推导出相应的动力学方程,之后通过设计动力学试验和模型参数回归分析对动力学模型进行筛选。结果表明,甲酰基与CH₃的反应是形成异丁醇过程最可能的反应路径。此结果不仅揭示了合成气直接制异丁醇的反应机理而且为反应器设计及工艺调变提供了理论基础。

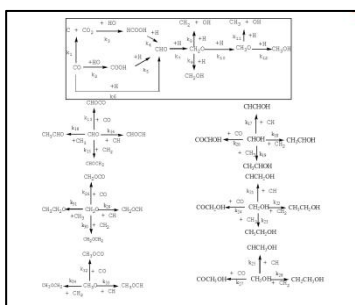


Fig1. The possible mechanism of C2 oxygenates formation.

$$\begin{aligned}
 &K_1^2 K_2 K_3 K_4 K_5 K_6 K_7 K_8 K_9 = 0.1121 \quad K_{11} = 0.6854 \\
 &\frac{1}{K_{12}^2} = 1.5279 \quad \frac{K_{12}^2}{K_{13} K_{14}} = 1.2767 \\
 &\frac{K_{15}^2 K_{16}}{K_{17} K_{18}} = 1.4868 \quad \frac{K_{19} K_{20}}{K_{21}} = 0.4622 \quad \frac{1}{K_{22}} = 1.8676 \\
 &r_1 = k_1 P_{CO} P_{H_2} \\
 &= \frac{0.1121 K_1 P_{CO} P_{H_2}}{P_{CO} \left(0.6854 P_{CO} + 1.5279 P_{H_2}^2 - 1.2767 P_{CO} P_{H_2} + \frac{1.4868 P_{CO}^2 P_{H_2}}{P_{CO}} + \frac{0.4622 P_{CO} P_{H_2}}{P_{CO}} - 1.8676 P_{CO} + 1 \right)}
 \end{aligned}$$

$A = 200000$
 $E_a = 68.01 \text{ kJ/mol}$ $t = 350-400^\circ\text{C}$, $E_a = 0.65-0.71 \text{ eV}$

Fig2. The kinetic parameters of C2 oxygenate formation after regression the experimental data.

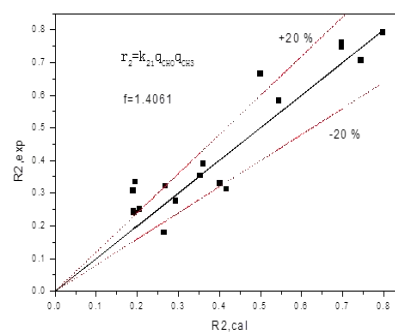


Fig3. The difference between R_{2cal} and R_{2exp}.

关键词: 合成气; 异丁醇; ZnCr催化剂; 动力学

参考文献

- [1] Y. Wu, N. Gong and M. Zhang. Insight into the branched alcohol formation mechanism on K-ZnCr catalysts from syngas. Catal. Sci. Technol. 2019,9,2592.
- [2] L. Tan, G. Yang and Y. Yoneyama. Iso-butanol direct synthesis from syngas over the alkali metals modified Cr/ZnO catalysts. Appl. Catal. A. 2015, 505, 141-149.
- [3] A. Beretta, E. Micheli and L. Tagliabue. Development of a process for higher alcohol production via synthesis gas. Ind. Eng. Chem. Res. 1998, 37, 3896-3908.

K助剂在铁基CO₂加氢反应中的界面效应

韩登^{1,2}, 方传艳¹, 葛庆杰^{1,*} 孙剑^{1,*},

¹中国科学院大连化学物理研究所, 洁净能源国家实验室, 大连, 116023

²中国科学院大学, 北京, 100049

*Email: sunj@dicp.ac.cn ; geqj@dicp.ac.cn

摘要正文:

化石能源的大量消耗使温室气体排放量急剧增加, 引起了全球变暖等日益严峻的能源环境问题。以二氧化碳和可再生能源产生的氢为原料直接合成高附加值的燃料及化学品是实现碳资源清洁高效利用的有效途径。我们的前期研究发现, CO₂加氢可在研制的铁基催化剂上高效制取烯烃, 碱金属Na助剂和生物质助剂可明显改进铁基催化剂的表面碱性和碳化能力, 进而提高其CO₂加氢制烯烃性能^{[1], [2]}。碱金属助剂(如K和Na等)虽然可有效促进铁基催化剂的合成烯烃性能, 但其在分子水平上的影响机制尚待研究。因此, 本研究中我们通过改变助剂类型, 研究碱金属助剂对催化剂活性组分影响及其相互作用研究, 实现了二氧化碳加氢制高附加值烯烃的选择性调控, 二氧化碳的单程转化率大于32%, 烯烃选择性高达75%, 高附加值烯烃收率可达20%。研究同时发现, 在反应条件下, 不同K助剂修饰的Fe/C催化剂呈现出截然不同的催化性能, 不可碳化助剂(K₂SO₄/KCl)修饰的Fe/C催化剂主要生成烷烃和少量烯烃, 而可碳化助剂(K₂CO₃, KHCO₃, KOH, CH₃COOK等)修饰后生成大量的乙烯、丙烯和线性 α -烯烃。结合原位XRD、高分辨透射电镜和穆斯堡尔谱等表征结果说明, 二氧化碳通过参与可碳化K助剂的循环转化过程来提高K物种向Fe表面的迁移能力, 促进高活性Fe₅C₂-K₂CO₃界面的形成(图1)。

此外, 研究还发现Fe/C催化剂与K₂CO₃间的颗粒大小及空间尺度对产物选择性有极大影响(图2)。K₂CO₃和Fe/C通过颗粒混合方式得到的催化剂(d₅₀ = 661.0 μ m, 图3 (a)), 铁基位点与K₂CO₃之间的距离最远, 烯烃选择性最低(17.7%), CH₄选择性最高(33.5%), 因此可知K₂CO₃颗粒对周围Fe/C催化剂的影响较小, 不利于表面碱性位和碳化铁物种的形成。进一步提高两者的接近程度(d₅₀ = 88.9 m, 图3 (b)), CO₂转化率基本不变, 碳氢化合物中高附加值烯烃的选择性却大幅增加(60.0%), 而CO的选择性上升至36.1%。在所有混合方式中, 物理研磨的Fe/C-K₂CO₃催化剂(d₅₀ = 8 μ m, 图3 (c))综合催化性能最好。与之相比, 浸渍法制备的Fe/C-K₂CO₃-im (< 50 nm)催化剂中高附加值烯烃的选择性略有下降。

该工作为设计和优化用于二氧化碳加氢制备高附加值化学品的研究提供了新思路, 同时也为间歇性可再生能源的利用开辟了新途径。

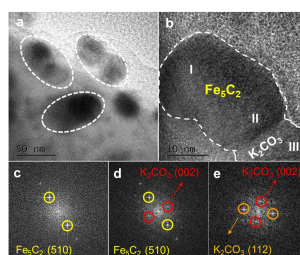


Fig. 1 High-resolution TEM and FFT analysis on the used Fe/C-K₂CO₃. The region I, II and III in (b) corresponds to the FFT image (c), (d) and (e), respectively.

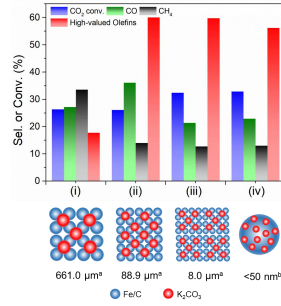


Fig. 2 CO₂ hydrogenation performance over Fe/C-K₂CO₃ catalysts with different proximity. (i) Fe/C-K₂CO₃-granule (ii) Fe/C-K₂CO₃-mid (iii) Fe/C-K₂CO₃ (iv) Fe/C-K₂CO₃-im. a) d50: The cumulative particle size distribution percentage reaches 50%. b) estimated by TEM.

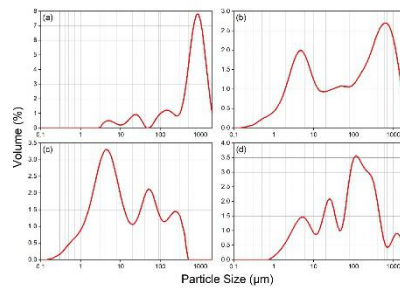


Fig. 3 The particle size distribution of different scale Fe/C-K₂CO₃. (a)

Fe/C-K₂CO₃-granule;(b)Fe/C-K₂CO₃-mid;(c)Fe/C-K₂CO₃;(d)Fe/C-K₂CO₃-im. The laser particle analyzer cannot distinguish the particle size from Fe/C-K₂CO₃ and Fe/C-K₂CO₃-im. The particle size of Fe/C-K₂CO₃-im was estimated by HRTEM.

关键词： 二氧化碳加氢，高附加值烯烃，可碳化K助剂，铁基催化剂，接近程度

参考文献

- [1] Wei, J.; Sun, J.; Wen, Z. Y.; Fang, C. Y.; Ge, Q. J.; Xu, H. Y. New insights into the effect of sodium on Fe₃O₄-based nanocatalysts for CO₂ hydrogenation to light olefins. *Catal. Sci. Technol.* 2016, 6, 4786-4793.
- [2] Guo, L. S.; Sun, J.; Ji, X. W.; Wei, J.; Wen, Z. Y.; Yao, R. W.; Xu, H. Y.; Ge, Q. J. Directly converting carbon dioxide to linear α -olefins on bio-promoted catalysts. *Commun. Chem.* 2018, 1, 11.

Fe掺杂双孔Ni基催化剂的合成及其在DRM反应中的应用

吕凌辉, Shengene Makpal, 吴兴亮, 陈重阳, 姜秀云, 马清祥*, 赵天生*

宁夏大学 省部共建煤炭高效利用与绿色化工国家重点实验室, 宁夏银川西夏区贺兰山西路 489 号, 750021

*Email: maqx@nxu.edu.cn; zhaots@nxu.edu.cn

摘要正文:

甲烷二氧化碳干重整是较为理想的制合成气的反应, 但其催化剂积碳较为严重, 因此限制了其工业化发展。本文采用一步法制备了NF-M100-MA催化剂, 利用XRD、BET、H₂-TPR、TG、TPH、Raman等表征催化剂的物理化学性能, 在W/F = 1 g·h/mol, 700 °C的条件下考察不同FeNi比对催化剂催化活性及抗积碳性能的影响, 活性评价结果及表征表明, NF_{0.5}-M100-MA催化反应100 h后, CH₄、CO₂转化率仍保持在76.8%、85.6%, 且其积碳大多为无定型碳, 易于消除。

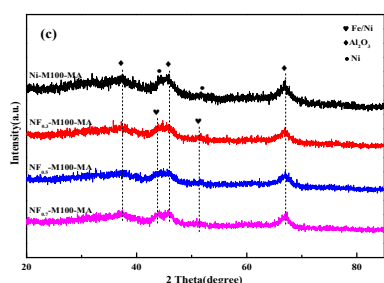


Fig.1 Wide angle XRD patterns of the reduced samples

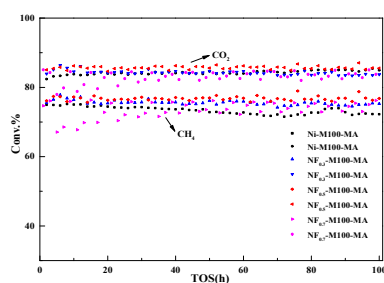


Fig.2 Evaluation CH₄ and CO₂ conversion over catalysts during DRM reaction

关键词：甲烷二氧化碳干重整；铁镍双金属催化剂；负载量；抗积碳性能

参考文献

- [1] Li-li Xu, Hong Wen, Xin Jin, et al. DFT study on dry reforming of methane over Ni₂Fe overlayer of Ni(111) surface. Applied Surface Science, 443 (2018) 515-524.
- [2] Kim S M, Abdala P M, Margossian T, et al. Cooperativity and Dynamics Increase the Performance of NiFe Dry Reforming Catalysts. JACS, 2017, 139(5):1937-1949.
- [3] Stavros Alexandros Theofanidis, Vladimir V. Galvita, Hilde Poelman, et al. Enhanced Carbon-Resistant Dry Reforming Fe-Ni Catalyst: Role of Fe. ACS Catal, 2015, 5, 3028-3039.
- [4] Baitao Li, Yao Luo, Bin Li, et al. Catalytic performance of iron-promoted nickel-based ordered mesoporous alumina FeNiAl catalysts in dry reforming of methane. Fuel Processing Technology, 193 (2019) 348-360.

论文编号：16-009

现代煤气化技术的发展和展望

徐江

科林未来能源技术（北京）有限公司

²Email: jiang.xu@fuxienergy.com

摘要正文：

中国的能源结构决定了必须坚持煤碳清洁高效利用的发展道路。中国的煤碳利用正逐步向清洁化，大型化，规模化，集约化发展，并由单一燃料向燃料和原料转变，并积极的推进分质利用。作为原料和分质利用，依靠的重要环节是现代煤化工技术和产业的发展。煤气化技术是将煤碳转化成C1分子和H₂，是现代煤化工产业和技术链的一个重要环节。现代煤气化技术在中国近20年的应用，已经使得中国成为该技术应用和技术发展的世界龙头，并带动了与此相关的中国国产设备制造业的发展。随着中国经济向高质量发展的推进，能源利用的高效和清洁正推动现代煤气化技术的发展方向：更广泛的原料适用性，大型化，高效和清洁，可靠运行，以及低投资高效益。

参考文献

- [1] Higman, C., van der Burg, M. Gasification. Elsevier Science, 2003.
- [2] 谢克昌 让煤碳利用清洁高效起来 人民日报 2020年9月20日 第20版.

基于图像法的湍动床颗粒聚团识别及表征

李之辉¹，魏建锦¹，王成秀¹，蓝兴英^{1*}，叶茂²，高金森¹

¹重质油国家重点实验室，中国石油大学（北京），北京市昌平区府学路18号，102249

²中国科学院大连化学物理研究所，辽宁省大连市沙河口区中山路457号，116023

*lanxy@cup.edu.cn,

摘要正文：

甲醇制烯烃工艺产品特性与反应器内催化剂颗粒停留时间密切相关，适宜的催化剂颗粒停留时间可以保证良好的产物分布及产品选择性。甲醇制烯烃反应器为典型的湍动流化床，湍动流化床内的颗粒停留时间受其内颗粒聚团这一介尺度结构影响显著。因此，研究湍动床内颗粒聚团特性可以明确颗粒运动特性，进而有利于探索颗粒在反应器内的停留时间分布。本研究自主设计并搭建二维湍动流化床实验装置，使用高速摄像法系统探索了湍动流化床颗粒聚团特性。首先，基于高速摄像法获得的图像，根据图像灰度分布特性采用类间方差最大法识别了颗粒聚团。通过最大类间方差法处理，获得图像灰度阈值，对湍动流化床内颗粒运动图像进行划分，获得相应的前景与背景，进而识别出图像中的颗粒聚团（如图1所示）。在考察的操作条件内，研究发现颗粒聚团平均尺寸分布较窄，仅为4~9 mm；颗粒聚团出现频率相对较高，最高高达196 Hz；颗粒聚团存在时间相对较短，最短时间低至37.3 ms；颗粒聚团平均速度相对较小，最小低至-0.80 m/s。在此基础上，考察了湍动床静床高以及操作气速对颗粒聚团特性的影响规律。研究结果表明，静床高的改变对颗粒聚团平均浓度、颗粒聚团出现频率产生明显影响，表观气速的改变对颗粒聚团平均速度、颗粒聚团存在时间、颗粒聚团平均尺寸产生明显影响。

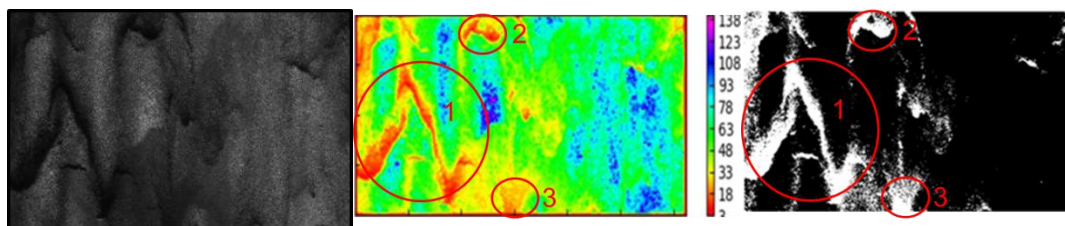


Fig. 1 Particle image of process of cluster identification

关键词：湍动流化床；最大类间方差法；颗粒聚团

多级孔结构钴基费托颗粒内的传质过程强化机制

牛丛丛^{1,2}, 夏铭^{1*}, 贾丽涛¹, 侯博¹, 李德宝^{1*}

¹ 中国科学院山西煤炭化学研究所 煤转化国家重点实验室, 太原, 030001

² 中国科学院大学, 北京, 100049

mxia@sxicc.ac.cn; dbli@sxicc.ac.cn

摘要正文:

费托合成工业固定床反应器的颗粒尺寸与床层压降的普遍矛盾, 导致工业颗粒内扩散受限严重、床层效率无法充分发挥, 严重制约单台反应器的规模经济; 而多级孔钴基催化剂通过引入传质大孔, 能够有效促进颗粒内传质, 进而提高催化活性, 改善颗粒内的H₂/CO比, 有利于提高重质烃选择性。为此, 本研究分别采用实验法和颗粒数值模拟法研究多级孔的孔结构参数对毫米级钴基费托颗粒的反应性能的影响。通过在溶胶凝胶过程中引入相分离的手段, 制备了一系列兼具相同介孔孔径(8-9 nm)、不同大孔孔径(0~6 μm)的钴基催化剂; 表征和评价结果表明, 随着大孔孔径的增加, 费托合成活性明显提高, 产物选择性得到改善, 然而当大孔孔径大于280 nm后催化剂的性能变化不明显; 为此, 对介孔-大孔催化剂颗粒建立一维稳态连续模型, 模拟结果首先对实验评价结果进行了合理的解释, 然后通过优化计算, 获得了不同反应温度、反应压力下介孔-大孔结构参数的最优结果, 并探讨了孔道内蜡填充度、大孔孔径和孔隙率的变化对颗粒催化剂费托合成性能的影响规律。本研究结果对具备传质强化特性的多级孔结构催化剂的工程设计具有理论指导意义; 本文的研究方法可拓展至其它汽-液-固三相反应的工业催化剂颗粒的工程设计。

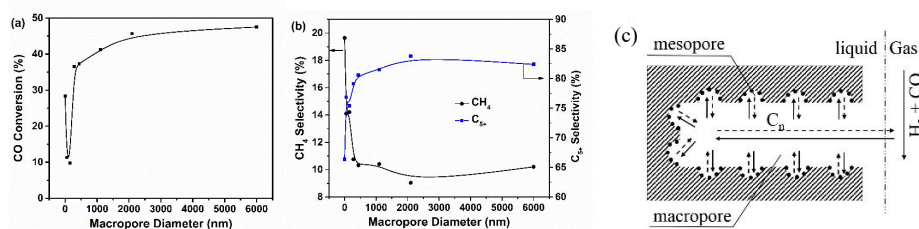


Fig. 1 Effect of macropore diameter on (a) CO conversion and (b) CH₄ and C₅₊ selectivities; (c) Illustrations of the meso-macropore network

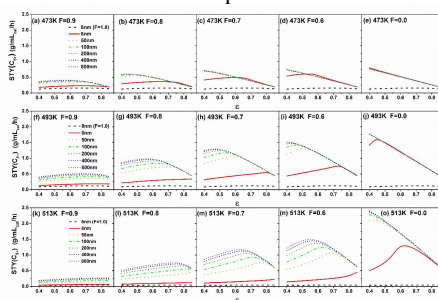


Fig.2 C₅₊ time yield of the meso-macropore catalyst pellets with different macropore diameter and filling degree at the temperature of 473, 493 and 513 K. The pressure was 2.0 MPa, H₂/CO was 2.0.

关键词: 多级孔结构; 传质强化; 费托合成; 颗粒模拟; 内扩散限制

参考文献

- [1] Brunner KM, Perez HD, Peguin RPS, et al. Effects of Particle Size and Shape on the Performance of a Trickle Fixed-Bed Recycle Reactor for Fischer-Tropsch Synthesis. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2015, 54: 2902-2909.
- [2] Liu XL, Wang HL, Ye GH, Zhou XG, Keil FJ. Enhanced Performance of Catalyst Pellets for Methane Dry Reforming by Engineering Pore Network Structure. *Chem. Eng. J.* 2019, 373: 1389-1396.

热颗粒阵列与流体相互作用的曳力与传热研究

张鑫¹，李承功¹，叶茂^{1*}

¹中国科学院大连化学物理研究所，大连，116023

*Email: maoye@dicp.ac.cn

摘要正文：

催化剂颗粒是流化床反应器运行的基本单位，了解颗粒与周围流体间发生的质量、动量、能量交换机理，对流化床的设计与运行具有重要意义。而催化剂颗粒的多孔结构导致了其与流体间相互作用情况较实心颗粒而言有很大的不同。目前对多孔介质与流体相互作用的研究方法主要有采用复数单元的组合模拟多孔介质以及采用统计平均的手段描述介质孔道结构等^[1]。此外，颗粒内部存在的热源导致了周围温度场分布，这也会进一步导致流动与传热的耦合^[3-5]。

本文利用实心颗粒阵列模拟多孔颗粒的情况^{[1][2]}，并通过双分布函数的格子Boltzmann方程，对带热源的颗粒与流场间动量与能量传递的现象进行求解，并对不同情况下流场对颗粒的曳力作用以及颗粒流场间的传热情况进行了考察。结果表明颗粒阵列与流体间作用具有一定多孔介质的特点，并且得到了颗粒阵列曳力系数在不同固含率、雷诺数以及温度场分布条件下的不同表现。

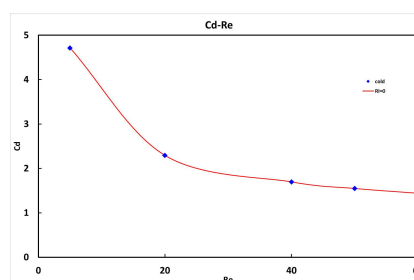
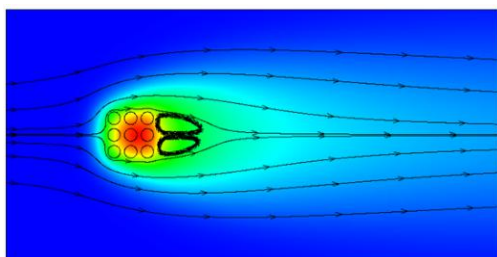


Fig. 1 Flow field and Temperature profile around particle array Fig. 2 Variation of particle array's drag coefficient with Re at $\Phi=0.584$

关键词：颗粒阵列；格子Boltzmann方法；曳力系数；传热

参考文献

- [1] Tang, T., Yu, P., Shan, X., et al., Investigation of drag properties for flow through and around square arrays of cylinders at low Reynolds numbers. *Chemical Engineering Science*, 2019. 199: 285-301.
- [2] Tang, T., Yu, P., Shan, X., et al., The formation mechanism of recirculating wake for steady flow through and around arrays of cylinders. *Physics of Fluids*, 2019. 31(4).
- [3] Yu, S., P. Yu, and T. Tang, Effect of thermal buoyancy on flow and heat transfer around a permeable circular cylinder with internal heat generation. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2018. 126: 1143-1163.
- [4] Chen, Z., Shu, C., Yang, L., et al., Immersed boundary-simplified thermal lattice Boltzmann method for incompressible thermal flows. *Physics of Fluids*, 2020. 32(1).
- [5] O. Bamiro, O. and W. W. Liou, A direct heating immersed boundary-lattice Boltzmann method for thermal flows. *International Journal of Numerical Methods for Heat & Fluid Flow*, 2013. 24(1): 169-200.

Study on drag force and heat transfer effect of particle array in thermal flow

Yunxin Zhang¹, Chenggong Li¹, Mao Ye^{1*}

¹Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian, 116023

A numerical simulation of Thermal flow through and around a circular cylinder array is carried out. Details of flow field coupling with temperature profile are studied, which are relate to Reynolds number and solid fraction.

Keyword: particle array; Lattice Boltzmann method; drag force coefficient; heat transfer

论文编号：16-013

合成气醇油联产过程中的金属纳米钴-碳化钴双功能催化剂

丁云杰

中国科学院大连化学物理研究所

摘要正文：

随着社会的进步以及人们对高品质生活的追求，高碳醇和 α -烯烃原料行业的需求，尤其是更优质的直链高碳醇的需求日益增长，市场机会巨大。由于乙烯多聚和烯烃氢甲酰化技术水平限制，高碳醇原料极大部分主要依赖进口。我们研究团队自2004年开始了合成气醇-油联产技术的基础研究和工业示范的工作。该技术属于原创性的工作，申请了全球收件的Co-Co₂C催化剂合成气制高碳混合醇的专利，也是世界上首先系统性研究并提出Co-Co₂C双活性中心在催化合成气选择性转化为高碳醇/烯烃等高附加值化学品过程中催化作用的相关理论。本报告将简要介绍该领域的研究进展，以及金属纳米钴-碳化钴双功能催化剂的研究基础的研究工作。

甲醇制烯烃、芳烃产业化开发过程研究

张涛，叶茂*，刘中民

中国科学院大连化学物理研究所，辽宁省大连市沙河口区中山路 457 号，116023

*maoye@dicp.ac.cn

摘要正文：

烯烃和芳烃是现代化学工业中重要的基本有机化工原料，对国民经济发展有着至关重要的影响。传统的生产方法主要是对石油中轻烃和石脑油进行水蒸汽裂解。然而，我国石油资源相对匮乏，随着社会经济的发展尤其是石油及石化产品的需求迅速增长，石油需求量已远远大于国内生产量，供需矛盾日益突出。烯烃和芳烃生产原料的多元化已是关系我们国家能源安全的重大课题。现代煤化工利用我国相对优势的煤资源部分替代石油资源，通过煤气化 / 合成气制备的甲醇，可以进一步转化为烯烃和芳烃，最终生产高附加值化工品。

甲醇制烯烃和芳烃一般采用酸性分子筛催化剂，其中最具代表性的是SAPO-34分子筛和ZSM-5分子筛，分别用于甲醇制烯烃和甲醇制芳烃过程。原理上，甲醇制烯烃和芳烃反应过程产物的高选择性是通过分子筛的酸性催化作用结合分子筛骨架结构中孔口的限制作用共同实现的。分子筛的孔道结构限制了原料和产物分子的扩散行为，进而影响着产物分布。催化剂的特定结构决定其反应机理，甲醇在酸性分子筛的作用下转化是一个极其复杂的催化过程，这一过程包含了多个反应步骤并存在多种反应途径，形成复杂的反应网络。甲醇的转化过程中，酸性分子筛的孔笼中形成烃池物种，进而结焦覆盖酸性位，导致催化剂的活性降低。同时，焦对孔口的限制还影响着原料和产物分子的扩散行为[1]。

在以SAPO-34分子筛为活性组分的DMTO催化剂的作用下，甲醇制烯烃催化过程的宏观反应动力学显示，焦的生成引起催化剂活性的降低，同时焦的物种以及焦对孔口的限制又对产物的选择性产生有益影响。研究表明，通过调控催化剂中的焦的物种、焦的含量以及焦的分布可以控制DMTO催化剂的操作窗口，中国科学院大连化学物理研究所开发的第三代甲醇制烯烃技术采用连续的催化剂再生-催化剂操作窗口调控-甲醇催化转化工艺控制催化剂的操作窗口于最优区间，抑制了副反应，实现了甲醇制烯烃催化过程的过程强化，将单耗降低至2.6-2.7吨甲醇/吨烯烃。

中国科学院大连化学物理研究所开发的甲醇甲苯制对二甲苯联产烯烃技术采用以ZSM-5分子筛为活性组分的催化剂，甲醇甲苯制对二甲苯联产烯烃反应是典型的择形催化反应，其宏观反应动力学显示，甲苯转化率和对二甲苯选择性之间存在着负相关关系，并且甲醇甲苯烷基化反应和甲醇制烯烃反应存在着竞争关系[2]。基于宏观反应动力学，大连化物所设计了多段进料流化床反应器，控制甲醇甲苯烷基化反应和甲醇制烯烃反应的竞争，使之协同作用，提高甲苯转化率、对二甲苯收率和低碳烯烃收率。中试结果显示，多段进料流化床反应器有效的实现了甲醇甲苯制对二甲苯联产烯烃反应的过程强化，甲苯转化率达到36.6%，对二甲苯在混合二甲苯中的选择性高达93.8%。

关键词：甲醇；分子筛催化剂；烯烃；对二甲苯；过程强化

参考文献

[1] 刘中民. 甲醇制烯烃, 科学出版社, 北京, 2015, P84-117.

[2] 于政锡, 徐庶亮, 张涛, 叶茂, 刘中民. 对二甲苯生产技术研究进展及发展趋势. 化工进展. <https://doi.org/10.16085/j.issn.1000-6613.2020-1437>

论文编号：16-015

气固弯管的冲蚀预测及结构改进

许留云， 吴峰*， 闫渊， 马晓迅

西北大学 化工学院， 陕西西安， 716000

*Email: wufeng@nwu.edu.cn

摘要正文：

采用CFD-DPM方法研究了气固弯管的冲蚀规律，结果表明当管道内流动条件不同时，90°弯管共呈现3种冲蚀形貌，分别是出口集中型、过渡型和“V”型。弯管冲蚀形貌的改变是由于颗粒跟随性不同所导致的，而特定管道中颗粒的跟随性主要与流体速度、颗粒直径和管道压力等因素相关。为了降低管道的冲蚀速率，本文提出了在弯管处沿着流体流动方向安装导流片的方法，结果表明导流片的安装可以降低弯管的冲蚀速率和管道的压降，但这种方法只适合冲蚀形貌为过渡型和“V”型的弯管，不适合冲蚀形貌为出口集中型的弯管。

关键字：气-固弯管，冲蚀形貌，结构改进

Direct synthesis of [M,H]ZSM-5 zeolite by solid-phase method

Jie Tuo, Ningwei Yang, Haibo Li, Songpeng Cheng, Jianli Zhang, Xinhua Gao, Qingxiang Ma, Subing Fan,* and Tiansheng Zhao*

State Key Laboratory of High-efficiency Utilization of Coal and Green Chemical Engineering, Ningxia University, Yinchuan 750021, P. R. China

*Email: fansb@nxu.edu.cn (Subing Fan), zhaots@nxu.edu.cn (Tiansheng Zhao)

HZSM-5 or modified HZSM-5 zeolite are important materials in the fields of petroleum and fine chemical preparation, and are traditionally synthesized via a hydrothermal method. Proton-type ZSM-5(H-ZSM-5) and boron-isomorphous substituted HZSM-5 ([B,H]ZSM-5) zeolite were directly synthesized by solid-phase method. It was evidenced by XRD, N₂ adsorption/desorption, FT-IR and MAS NMR that crystallization using the stoichiometric amount of TPAOH at 180 °C for yields well-structured zeolites crystals having high specific surface area and high thermal stability. 5MRs is observed to closely relate the formation of MFI structure and solid-phase method exhibits shorter induction period (t_0), higher nucleation rate (V_n), and faster growth rate (V_g). Moreover, boron element can enter into the framework of HZSM-5 zeolite via simply grind and crystallization. This method avoids the complex process and discharge wastewater in the traditional hydrothermal synthesis method, thus exhibits simple, high efficiency, and environment friendly, which provides an idea for the synthesis of HZSM-5 and heteroatom-isomorphous substituted HZSM-5. The synthesized zeolites show extremely better and rather stable catalytic activity for methanol-to-propylene reaction by comparison with commercial HZSM-5. Especially, this work was found that the acid distribution was tuned, and the Al_F siting was changed when introduced boron into the ZSM-5 framework, which significantly affected the catalytic performance of [B,H]ZSM-5 samples in MTP reaction. These changes tuned the dual-cycle mechanism of MTP, resulting in lower carbon deposition rate and longer lifetime for [B,H]ZSM-5 samples by comparison with HZSM-5 sample.

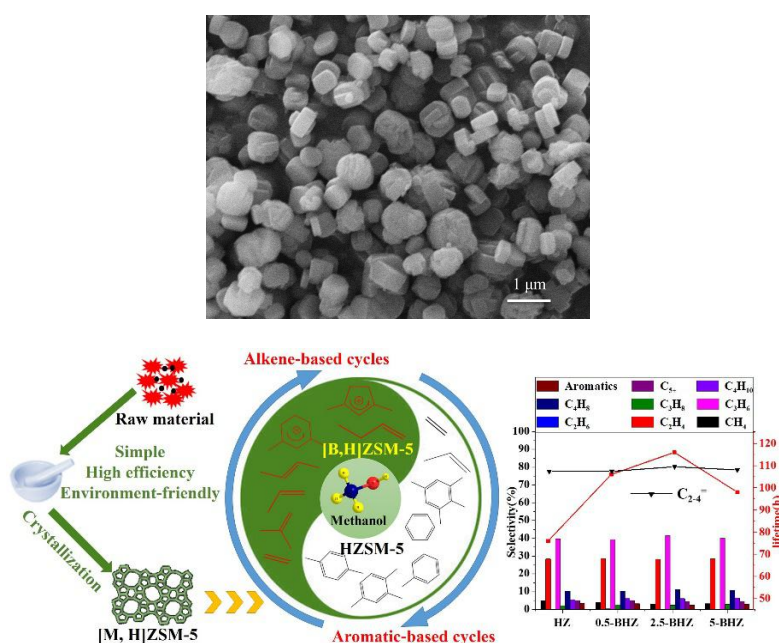


Fig. 1. The SEM image of synthesized zeolites(left) and [M,H]ZSM-5 directly synthesized by solid-phase method exhibited tuned Al_F siting and acid property thus better catalytic performance in MTP reaction(right).

Keywords: H-type ZSM-5; Boron-isomorphous substituted; Solid-phase method; Al_F siting; Methanol to propylene.

Reference

- [1] J. Tuo, S. Fan, N. Yang, et al. Direct synthesis of [B,H]ZSM-5 by solid-phase method: AIF Siting and catalytic performance in MTP reaction[J]. Catal. Sci. Technol. 2020, DOI:10.1039/D0CY01056A.
- [2] S Fan, J Tuo, D Wang, et al. Facile Synthesis of Proton-Type ZSM-5 by Using Quasi-Solid-Phase (QSP) Method[J]. Chem.Eur. J., 2020, 26(39):8532-8535.
- [3] S Wang, Y Chen, Z Wei, et al. Polymethylbenzene or Alkene Cycle? Theoretical Study on Their Contribution to the Process of Methanol to Olefins over H-ZSM-5 Zeolite[J]. J. Phys. Chem. C, 2015, 119(51):28482-28498.

高效催化碳一分子转化的金属@沸石催化材料

王亮¹, 王成涛², 金竹², 王海¹, 肖丰收^{1,2}

¹浙江大学 化学工程与生物工程学院 杭州 310028

²浙江大学 化学系 杭州 310028

*Email: liangwang@zju.edu.cn

摘要正文:

甲醇是生产烯烃、芳烃和其他精细化学品的重要平台分子。能源密集型的传统工业合成路线需要将甲烷转化为合成气,然后在高压下进一步转化为甲醇。甲烷直接部分氧化制甲醇更具吸引力,但由于甲烷具有较高的C-H键强度(104kcal/mol)、低电子亲和力和极化率而具似的甲烷直接氧化非常具有挑战性。此外,甲醇比甲烷更易氧化,通常反应条件下容易导致甲醇过氧化。为了克服这一挑战,前人使用了昂贵或有毒的氧化剂来提高甲烷的氧化效率。另一方面,使用低成本的氧气作为氧化剂其选择性仍不理想。

为解决这一问题,我们设计合成了一种分子围栏型AuPd@ZSM-5-C16催化剂^[1],这种具有疏水壳层的催化剂可以原位生成过氧化氢并且限制其扩散出分子筛晶体,保证其在围栏内具有较高的浓度,提高氧化甲烷的效率,在甲烷的转化率最高可达17.3%的同时具有92%的甲醇选择性。基于上述一系列实验结果,研究团队认为此种具有疏水壳层的沸石分子筛可以作为金属纳米颗粒的有力载体,与此同时,分子围栏这一新概念可以为高效设计合成高效氧化催化剂开辟一条新的思路.这项工作使得甲烷转化向直接活化生产有价值化学产品的方向迈出了重要的一步,展示了潜在的应用前景。此外,针对CO和CO₂分子的选择加氢过程,我们也发展了系列metal@zeolite催化材料实现金属和沸石分子筛择形催化作用的高效耦合。

关键词: 分子筛, 纳米金属, 核壳结构, 碳一化学

参考文献

- [1] Z. Jin, L. Wang, E. Zuidema, K. Mondal, M. Zhang, J. Zhang, C. Wang, X. Meng, H. Yang, C. Mesters, F.-S. Xiao, Hydrophobic zeolite modification for in situ peroxide formation in methane oxidation to methanol. *Science* 2020, 367: 193-197.

粘性颗粒对流化床鼓泡特性的影响: 介尺度作用机制

魏利平^{1*}, 李昊琦¹, 吴长松², 姚志熠³, 吕友军^{2*}

¹ 西北大学化工学院, 陕西省西安市, 710069

² 西安交通大学动力工程多相流国家重点实验室, 陕西省西安市, 710049

³ Department of Chemical and Biomolecular Engineering, National University of Singapore, 4 Engineering Drive 4, Singapore 117585, Singapore

* weiliping@nuw.edu.cn (魏利平)

摘要正文:

粘性颗粒由于自身粒径较小, 比表面积较大的特性, 被广泛应用制药生产、催化裂化、造粒等化工操作单元。然而, 粘性颗粒之间存在着较大的粘附力, 导致流化过程中更易产生聚集物, 致使流化结构更为复杂。在实际生产中, 此类颗粒总是在流化床中受到磨损、碰撞、断裂和反应等物理化学作用下而产生的, 一旦与床料混合, 就会影响流化床中的鼓泡行为, 影响流化质量和化学反应过程。研究发现, 粘性颗粒的大小在流态化中起着重要作用, 粘性颗粒间的粘结力随着颗粒尺寸的减小而增大, 以致较小的颗粒更难流态化。而且, 在流化过程中, 粘性颗粒的聚集和破裂会增加气固流动的复杂性。

虽然粘性颗粒对流化态具有显著影响, 但是其影响规律和作用机理尚未完全清楚。本文通过实验研究了粘性颗粒与床料均匀混合以及在床层表面结块两种情况对鼓泡特性的影响。拍摄记录了在不同表观气速和添加不同比例粘性颗粒下的气泡上升图像, 分析粘性颗粒对气泡特征参数(如气泡大小、气泡分数、上升速度以及气泡形状)的影响。同时, 考虑到粘性颗粒-颗粒拖曳力的影响, 将基于双组分颗粒鼓泡能量最小多尺度模型(EMMS)模型扩展到粘性颗粒流, 以揭示粘性颗粒的影响机制。

EMMS模型预测的结果与实验测量的气泡尺寸和上升速度一致。气泡尺寸随着粘性颗粒比例的增加而略微增加, 但是当粘性颗粒聚集在床面时, 气泡尺寸减小到0.025 m; 而气泡的上升速度会因粘性颗粒的添加有所提高; 利用实验测量的不同表观速度下的空隙率值以及EMMS模型的预测, 表明气泡分数随着粘性颗粒比例增加而增加; 当粘性颗粒和床层材料充分混合时, 气泡的长宽比随着床层高度的增加而增加, 这是由弱化的气泡破裂引起的, 但是当床表面结块时, 气泡保持平坦的球形, 并且气泡的长宽比沿床的高度略有变化。

关键词: EMMS; 粘性颗粒; 混合; 流化床

Effect of Cohesive Particle Addition on Bubbling Characteristics of Fluidized Bed: Meso-scale Mechanism

Liping Wei^{1*}, Haoqi Li¹, Changsong Wu², Zhiyi Yao³, Youjun Lu^{2*}

¹ School of Chemical Engineering, Northwest University, Xi'an, Shaanxi 710069, China

² State Key Laboratory of Multiphase Flow in Power Engineering (SKLMF), Xi'an Jiaotong University, Xi'an, Shaanxi 710049, China

³ Department of Chemical and Biomolecular Engineering, National University of Singapore, 4 Engineering Drive 4, Singapore 117585, Singapore

In this paper, the effect of cohesive particle components on bubbling characteristics in a gas-solid fluidized bed was studied. The images of bubble rise with different apparent gas velocities and different viscous particle components were recorded. Bubble motion characteristics were obtained by image processing methods such as binarization

processing and bubble motion tracking in continuous images, and the effects of cohesive particles on bubble size, bubble fraction, rising velocity and bubble shape were analyzed. Then, the Energy Minimum Multi-scale (EMMS) model based on binary particle bubbles is extended to cohesive particle flow to reveal the basic influence mechanism of cohesive particles. The results show that with the addition of cohesive particles, the bubble diameter increases slightly, the rising speed increases to a certain extent, and the bubble fraction increases accordingly. When the cohesive particles are fully mixed with the bed material, the aspect ratio of bubbles increases with the increase of bed height.

Keywords: EMMS; gas-solid drag; binary particles; mixing; fluidized bed

甲醇制烯烃诱导期反应网络的计算机自动生成研究

于君毅^{1,2}, 李华², 叶茂^{2,*}

¹中国科学院大学, 北京, 100049

²大连化学物理研究所甲醇制烯烃国家工程实验室, 大连, 116023

*Email: maoye@dicp.ac.cn

摘要正文:

甲醇制烯烃过程对非石油路线生产烯烃具有重要意义。甲醇制烯烃反应具有复杂的反应过程, 其中甲醇转化的机制至今仍广受关注。对诱导期的研究有助于理解甲醇转化的初始过程, 第一个碳碳键的形成机制是其中的一个关键。近期已有相关研究观测到与第一个碳碳键相关的反应中间物种, 但由于反应体系的复杂性, 围绕这些中间物种详细的诱导期反应网络体系仍有待建立。

我们通过计算机自动生成的方法生成了甲醇制烯烃诱导期的反应网络体系, 对诱导期过程进行了研究。我们从对物种编码、对基础反应创立运算法则等出发, 开发了反应网络的自动化生成程序, 实现了计算机对复杂反应网络的自动生成。在程序中, 我们通过增加运算法则实现对反应网络生成数目的调控, 通过改变约束条件实现对不同反应条件的应用, 从而使其具有一定的通用性。

本工作建立的甲醇制烯烃诱导期反应网络, 详细描述了甲醇转化初期的反应步骤, 为深入理解诱导期过程提供了理论参考, 也为进一步建立微观动力学模型提供关键的基础信息。

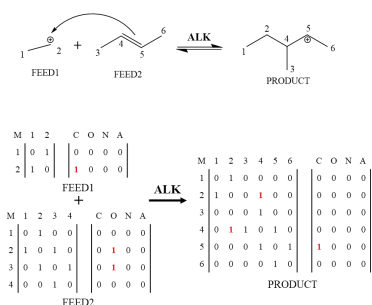


Fig. 1 Matrix Transformation of Chemical Reaction

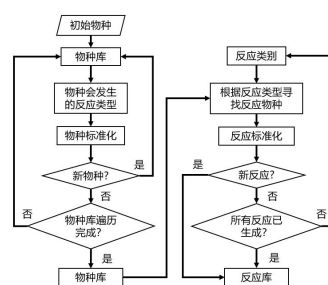


Fig. 2 Principle of Reaction Network Generation

关键词：甲醇制烯烃；诱导期；反应网络；计算机自动生成；布尔邻接矩阵

参考文献

- [1] X. Wu, S. Xu, Y. Wei, W. Zhang, J. Huang, S. Xu, Y. He, S. Lin, T. Sun, Z. Liu. Evolution of C-C Bond Formation in the Methanol-to-Olefins Process: From Direct Coupling to Autocatalysis. ACS Catalysis 2018, 8 (8): 7356-7361.
- [2] S. Vernuccio, L. J. Broadbelt. Discerning complex reaction networks using automated generators. AIChE Journal 2019, 65 (8).
- [3] J. Thybaut, G. Marin. Single-Event MicroKinetics: Catalyst design for complex reaction networks. Journal of catalysis 2013, 308: 352-362
- [4] G. F. Froment. Fundamental kinetic modeling of catalytic hydrocarbon conversion processes. Reviews in Chemical Engineering 2013, 29 (6): 385-412.

Directly converting CO₂ into long-chain hydrocarbons over multifunctional catalysts

Pengfei Lu¹, Xinhua Gao^{1,*}, Jianli Zhang¹, Qingxiang Ma¹, Subing Fan¹, Tian-sheng Zhao¹

¹ State Key Laboratory of High-efficiency Utilization of Coal and Green Chemical Engineering, College of Chemistry and
and

Chemical Engineering, Ningxia University, Yinchuan 750021, PR China

*Email: gXH@NXU.EDU.CN

Direct conversion of CO₂ to long-chain hydrocarbons has attracted numerous interests^[1-3]. Herein, we report a multifunctional K-Fe₃O₄/Ni-MCM-41 catalyst, in which K-Fe₃O₄ was prepared by solvothermal method and Ni-MCM-41 was prepared by ion exchange method. The prepared catalysts exhibited high selectivity of C₅₊ hydrocarbons close to 50% while the selectivity to CO and CH₄ was only 7.1 and 10.9%, respectively, under CO₂ conversion of 32.9%. The catalyst was characterized by various techniques including XRD, H₂-TPR, NH₃-TPD, Olefin-TPD-mass, XPS, SEM, TEM, BET, and ICP-OES. The effects of the structure and surface properties of the catalyst on CO₂ hydrogenation were investigated. The results revealed that the oligomerization of the light olefins, formed on iron-based catalyst, over Ni-MCM-41 is favorable for obtaining C₅₊ products. It is proved that the multifunctional catalyst achieves well matching of RWGS reaction and subsequent C-C coupling, improving the selectivity of long-chain hydrocarbons.

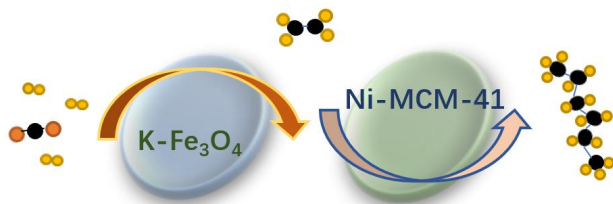


Fig. 1 Reaction scheme of CO₂ hydrogenation over K-Fe₃O₄/Ni-MCM-41 catalyst.

Keywords: CO₂ hydrogenation, long-chain hydrocarbons, Fischer –Tropsch synthesis, multifunctional catalyst

References:

- [1] J. Wei, Q. Ge, R. Yao, Z. Wen, C. Fang, L. Guo, H. Xu and J. Sun Directly converting CO₂ into a gasoline fuel. *Nat. Commun.* 2017, 8: 15174.
- [2] J. Wei, R. Yao, Q. Ge, Z. Wen, X. Ji, C. Fang, J. Zhang, H. Xu and J. Sun Catalytic hydrogenation of CO₂ to isoparaffins over Fe-based multifunctional catalysts. *ACS Catal.* 2018, 8: 9958–9967.
- [3] W. Wang, S. Wang, X. Ma and J. Gong Recent advances in catalytic hydrogenation of carbon dioxide. *Chem. Soc. Rev.* 2011, 40: 3703–3727.

惯性条件下剪切流中二维椭圆多孔颗粒的旋转行为研究

刘佳佳^{1,2}, 李承功¹, 叶茂^{1,*}, 刘中民¹

¹ 甲醇制烯烃国家工程实验室, 大连化学物理研究所, 大连, 116023

² 中国科学院大学, 北京, 100049

*Email: maoye@dicp.ac.cn

摘要正文:

多孔颗粒在流体中的运动行为在自然和工业过程中非常重要。本研究采用格子Boltzmann方法结合动量交换法^[1]求解体积平均宏观控制方程^[2], 来探究二维椭圆多孔颗粒在简单剪切流中的旋转行为。结果表明, 惯性条件下, 椭圆多孔颗粒在剪切流中呈现出以非均匀角速度周期性旋转的行为。对于中小孔隙率的椭圆颗粒, 当体系雷诺数 Re 小于临界雷诺数 Re_c 时, 颗粒旋转周期随 Re 逐渐增大; 当体系 Re 等于和超过 Re_c 时, 多孔颗粒停止转动。此外颗粒旋转的最大和最小角速度也受孔隙率影响。最初针对实心椭圆颗粒提出的描述周期与 Re 之间关系的幂律关系式被扩展到多孔颗粒。对于大孔隙率的椭圆多孔颗粒, 临界 Re_c 没有被观测到, 幂律关系也不成立。

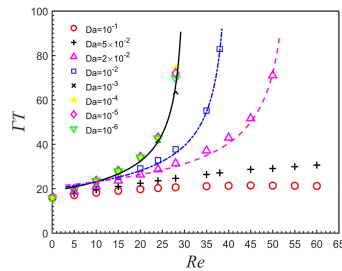


Fig. 1 Dimensionless rotation period of elliptical porous particle as a function of Re at various Da .

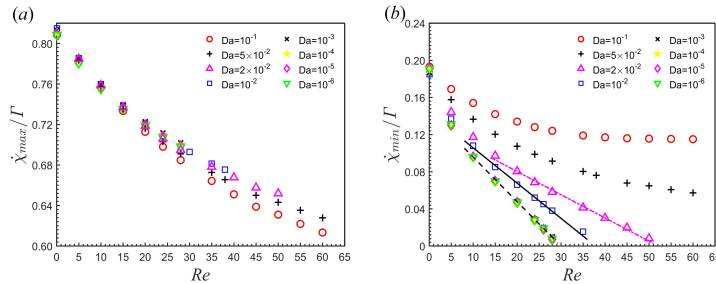


Fig. 2 The maximum angular rate (a) and minimum angular rate (b) of elliptical porous particle as a function of Re at various Da .

关键词：格子Boltzmann方法；椭圆多孔颗粒；旋转

参考文献

- [1] R. Mei, D. Yu, W. Shyy, and L.-S. Luo Force evaluation in the lattice Boltzmann method involving curved geometry. Phys. Rev. E. 2002, 65: 041203.
- [2] L. Wang, L.-P. Wang, Z. Guo, and J. Mi Volume-averaged macroscopic equation for fluid flow in moving porous media Int. J. Heat Mass Transfer. 2015, 82: 357.

The rotation of two-dimensional elliptical porous particles in a simple shear flow with fluid inertia

Jiajia Liu^{1,2}, Chenggong Li¹, Maoye^{1,*}, Zhongmin Liu

¹ Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Liaoning, Dalian, 116023

¹ University of Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100049

The motion of porous particles in fluid flow is of fundamental importance in both natural and industrial processes. In this study, we examined the influence of fluid inertia on the rotation of elliptical porous particles in shear flow by solving the volume-averaged macroscopic equations with a two-dimensional lattice Boltzmann model. At finite fluid inertia, the rotation period, maximum and minimum angular rate are significantly affected by the porous structure of the elliptical porous particle.

甲醇制烯烃过程水再生重复性研究

安怀清^{1,2}, 周吉斌², 张今令², 张涛², 叶茂^{2,*}

¹中国科学院大学, 北京, 100049

²大连化学物理研究所甲醇制烯烃国家工程实验室, 大连, 116023

*E-mail: maoye@dicp.ac.cn

摘要正文:

目前由大连化学物理研究所开发的甲醇制烯烃项目(DMTO)已经成功工业化。工业DMTO项目中使用的是SAPO-34分子筛催化剂,其因具有适宜的孔道结构、优良的水热稳定性以及适当的酸性而在DMTO过程中表现出优良的性能。甲醇制烯烃过程的反应机理相当复杂,目前学术界普遍接受的是“烃池机理”,该机理认为在反应过程中会在催化剂孔道内形成具有活性的烃池物种,这种烃池物种的形成会促进反应的进行,但同时也会生成高级烯烃、饱和烷烃和芳烃化合物,由于SAPO-34分子筛是笼结构的小孔分子筛,生成的这些体积较大的稠环芳烃会堵塞分子筛孔道,造成催化剂失活。催化剂失活后就需要对催化剂做再生处理,催化剂再生处理的方法可能分为氧化再生、气化再生、加氢裂化三种,目前工业上使用的是空气氧化的方法。但是空气氧化过程由于再生过程速率过快,很难控制残碳量,根据“烃池机理”,保留部分残碳量对反应过程反而有利,这就有必要探索其他再生方法在DMTO过程中的适用性。目前,大连化物所团队在用水蒸气再生时发现再生过程速率较慢,可以很好的控制残碳量,并且低碳烯烃总选择性保持在80%以上,水蒸气再生过程具有很大的工业应用前景。但是,目前水蒸气再生过程的重复性并没有研究,需要做进步一的研究。本文主要是对水蒸气不完全再生重复性的研究,研究表明由于催化剂上残碳的原因使催化剂的性能逐渐变差,水蒸气循环再生过程重复性差。通过引入空气发现催化剂的再生重复性有所改善,并且空气的含量对此影响很大。

关键词: 甲醇制烯烃 催化剂失活与再生 水蒸气再生 水蒸气与空气混合再生

参考文献:

- [1] Tian, P.; Wei, Y.; Ye, M.; Liu, Z. Methanol to Olefins (MTO): From Fundamentals to Commercialization. *ACS Catal.* 2015, 5, 1922–1938.
- [2] Zhou J.; Ye M.; et al. Partial Regeneration of the Spent SAPO-34 Catalyst in the Methanol-to-Olefins Process via Steam Gasification. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2018, 57, 17338–17347;
- [3] Goetze, J.; Meirer, F.; Yarulina, I.; Gascon, J.; Kapteijn, F.; Ruiz-Martínez, J.; Weckhuysen, B. M. Insights into the activity and deactivation of the methanol-to-olefins process over different small pore zeolites as studied with operando UV-vis spectroscopy. *ACS Catal.* 2017, 7, 4033–4046. *Catal.* 2017, 7, 4033–4046.
- [4] Chen, D.; Rebo, HP.; Moljord, K.; et al. The role of coke deposition in the conversion of methanol to olefins over SAPO-34. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 1997, 111, 159–166;
- [5] Chen, D.; Moljord, K.; Holmen, A. A methanol to olefins review: diffusion, coke formation and deactivation on SAPO type catalysts. *Microporous Mesoporous Mater.* 2012, 164, 239–250.

Zn/P/Cr-HZSM-5@S-1催化甲醇耦合正己烷芳构化性能研究

李海波, 王丹, 庾杰, 杨宁伟, 程嵩鹏, 范素兵*, 赵天生*

宁夏大学 省部共建煤炭高效利用与绿色化工国家重点实验室, 宁夏银川西夏区贺兰山西路 489 号, 750021

*Email: fansb@nxu.edu.cn; zhaots@nxu.edu.cn

摘要正文:

芳烃是石油化工重要的基础原料之一, 尤其是对二甲苯(pX), 具有较高的附加值。近年来, 甲醇耦合轻烃芳构化成为研究热点。采用甲醇耦合正己烷反应制对二甲苯, 可实现热量耦合, 在一定程度上能节约能源, 降低体系热效应, 同时利于设备温度控制。该反应体系具有广阔的工业应用前景。本工作中, 制备了修饰的HZSM-5@S-1核壳结构分子筛催化剂, 在470 °C, n-hexane/methanol=3:7, WHSV=2h⁻¹条件下, 该催化剂表现出优异的催化性能, 原料转化率接近100%, 芳烃收率达到40%左右, pX选择性打破了热力学平衡, 达到75%左右。该工艺为混合烃的芳构化及一步制pX提供了新的思路, 有较为广阔的应用前景。

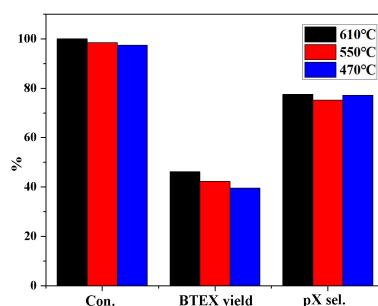


Fig. 1 Catalytic performance of Zn/P/Cr-HZSM-5@S-1 under cofeeding.

Reaction conditions: T= 470 °C, n-hexane/methanol=3:7, WHSV=2h⁻¹.

关键词: HZSM-5分子筛; 核壳结构; 芳构化; 对二甲苯; 耦合工艺

参考文献

- [1] Koji, Miyake, Yuichiro, et al. Direct and selective conversion of methanol to para-xylene over Zn ion doped ZSM-5/silicalite-1 core-shell zeolite catalys t[J]. Journal of Catalysis, 2016, 342:63-66.
- [2] Miyake K, Inoue R, Miura T, et al. Improving hydrothermal stability of acid sites in MFI type aluminosilicate zeolite (ZSM-5) by coating MFI type all silica zeolite (silicalite-1) shell layer[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2019, 288:109523-1-109523-7.

甲醇制烯烃过程中SAPO-34分子筛晶内分子与催化位点的时空演化成像研究

高铭滨¹, 李华¹, 刘文娟¹, 徐兆超¹, 彭诗超¹, 杨淼¹, 叶茂^{1,*}, 刘中民¹

¹中国科学院大连化学物理研究所, 辽宁省大连市沙河口区中山路 457 号, 116023

*Email: mbgao@dicp.ac.cn

摘要正文:

基于分子筛催化的甲醇制烯烃（MTO）过程属于典型的非均相催化过程，由于多孔固体催化剂中分子扩散限制、复杂的孔道结构以及催化活性位点复杂的化学物理性质，使得在多孔固体催化剂材料中进行催化反应时，在催化剂颗粒尺度上，化学组分的浓度呈现出梯度分布，即时空分布非均匀的现象^[1]。获得非均相催化剂反应过程中的分子以及催化活性位点的动态过程演化对于理解分子筛催化的构效关系、产物分布以及催化剂失活是至关重要的。因此，直观地获取单一催化剂颗粒尺度中的分子与催化活性位点的时空分布演化行为具有重要的意义。本工作将多尺度反应与扩散模型^[2]与时空分辨光谱成像及实验技术通过深度数据方法相结合以获得单一SAPO-34分子筛晶体催化MTO反应的分子与催化活性位点的时空动态演化过程。进一步地，揭示出在单一晶体尺度下，MTO过程的反应与扩散历程。并且本章的研究将有助于理解MTO过程中的两个重要科学问题，一是催化过程中催化活性位点以及活性物种利用不充分，二是MTO积碳快速失活的原因。此外，本章中所提出的研究方法能够应用于其他非均相催化过程的研究。

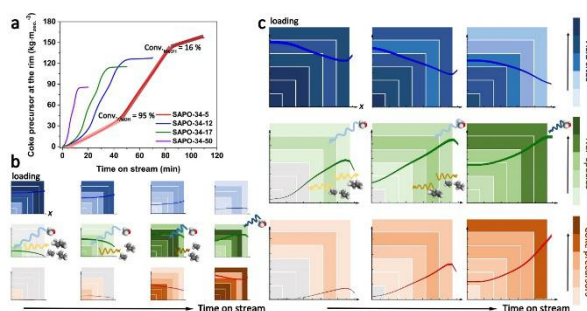


Fig. 1 a The evolution of coke precursors at the rim of SAPO-34 zeolite crystals with different crystal size. **b, c** Schematics of spatiotemporal evolution of acid sites, HCP species and coke precursors during MTO reaction in small and large crystal size, respectively.

图1总结了SAPO-34分子筛的晶体粒度，即扩散长度，对MTO反应过程中分子筛晶体内部的酸性位点可接触性、积碳物种的时空演化以及分子扩散的变化。缩短扩散路径有利于甲醇扩散至晶体中心因此使得分子筛晶体内部的酸性位点更为充分地接触。此外，在分子筛晶体中形成的气相产物能够向晶体外部扩散，而不是停留在晶体内部中。结合多尺度反应与扩散模型，MTO过程中，微米级别的分子筛晶体中的气相产物、积碳物种以及酸性活性位点的时空动态演化过程得到了成像，其中这一演化过程是无法通过现有的成像技术以及第一性理论模拟计算获得。

本工作系统考察了SAPO-34分子筛的晶体粒度以及酸性质对分子筛晶体中反应物、产物与酸性位点的时空演化影响。获得了MTO过程中单一分子筛晶体中分子的反应与扩散历程的图像。

关键词：SAPO-34分子筛；反应与扩散；荧光成像；积碳失活；时空分布

参考文献

- [1] I. L. C. Buurmans and B. M. Weckhuysen. Heterogeneities of individual catalyst particles in space and time as monitored by spectroscopy. *Nat. Chem.* 2011, 4: 873–886.
- [2] M. Gao, H. Li, W. Liu, Z. Xu, S. Peng, M. Yang, M. Ye and Z. Liu. Imaging spatiotemporal evolution of molecules and active sites in zeolite catalyst during methanol-to-olefins reaction. *Nat. Commun.* 2020, 11: 3641–3651.

费托合成煤制油工艺精制蜡油的分析方法

程嵩鹏¹, 安良成², 谢平¹, 刘素丽², 范素兵^{1,*}, 赵天生^{1,*}

¹宁夏大学省部共建煤炭高效利用与绿色化工国家重点实验室, 宁夏银川西夏区贺兰山西路 489 号, 750021

²国家能源集团宁夏煤业集团有限责任公司, 宁夏银川市灵武市宁东镇, 750411

*Email: fansb@nxu.edu.cn; zhaots@nxu.edu.cn

摘要正文:

费托合成是煤制油的重要反应, 是通过催化反应将煤、天然气或生物质等原料经合成气转化成为碳氢化合物和其他高附加值化学品的过程。该反应原料简单, 但反应产物的组成十分复杂, 主要涵盖烷烃、烯烃以及有机含氧化合物等, 产物碳数分布很宽, 最高可达C₁₀₀以上。费托合成工艺精制蜡油是费托合成的主要产品之一, 可作为加氢精制以及生产液体燃料等化学品的重要原料。该部分组份复杂、沸点较高, 定性定量分析较为困难。研究费托合成精制蜡油的组成对了解费托合成产物分布规律、调控产物选择性, 以及开展下游产品开发等方面均具有重要意义。本研究利用常规气相色谱、模拟蒸馏气相色谱、气-质联用仪以及全二维气-质联用仪, 以费托合成工段精制常一线、常二线、减一线及减二线的蜡油为研究对象进行定性分析和定量分析, 建立了相对可靠的气相色谱分析方法。

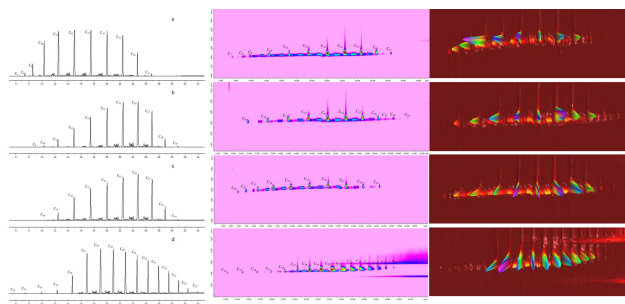


Fig. 1 GC-MS、GC×GC-MS and 3D total ion chromatogram and of F-T synthesized refined gatch oil

(a) Refined first atmospheric side stream; (b) Refined second atmospheric side stream; (c) Refined first vacuum side stream; (d) Refined second vacuum side stream

关键词: 费托合成煤制油; 精制蜡油; 定性定量分析; 气相色谱; 气-质联用仪

参考文献

- [1] GHOLAMI Z, TIŠLER Z, RUBÁŠ V. Recent advances in Fischer-Tropsch synthesis using cobalt-based catalysts: a review on supports, promoters, and reactors[J]. *Catalysis reviews. Science and engineering*, 2020: 1-84.
- [2] PALOU A, CRUZ J, BLANCO M, et al. Characterization of the Composition of Paraffin Waxes on Industrial Applications[J]. *Energy & Fuels*, 2014,28(2): 956-963.
- [3] FRANÇA D, PEREIRA V B, COUTINHO D M, et al. Speciation and quantification of high molecular weight paraffins in Brazilian whole crude oils using high-temperature comprehensive two-dimensional gas chromatography[J]. *Fuel (Guildford)*, 2018,234: 1154-1164.

分子筛负载Co催化剂应用于 α -烯烃氢甲酰化反应研究

谢平¹, 安良成², 程嵩鹏¹, 刘素丽², 范素兵*, 赵天生*

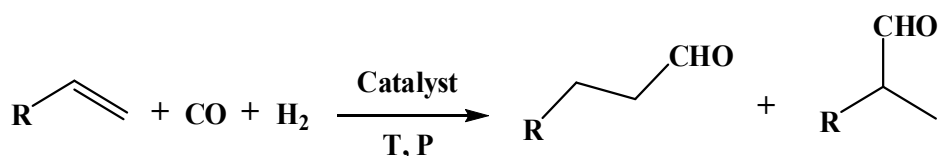
¹宁夏大学省部共建煤炭高效利用与绿色化工国家重点实验室, 宁夏银川西夏区贺兰山西路 489 号, 750021

²国家能源集团宁夏煤业集团有限责任公司, 宁夏银川市灵武市宁东镇, 750411

*Email: fansb@nxu.edu.cn; zhaots@nxu.edu.cn

摘要正文:

随着我国能源结构问题越来越严重, 国家对煤制油愈加重视。煤制油项目副产品中的含有大量直链 α -烯烃, 烯烃氢甲酰化反应可以提高其附加值。该反应工艺在工业生产上通常采用均相催化剂——三苯基膦配位的Rh催化剂, 但是这类催化剂很难从产品中分离或回收, 且Rh催化剂价格昂贵。负载型Co催化剂不仅价格低廉, 也有较好的活性。本工作采用浸渍还原法, 制备了分子筛负载Co催化剂, 在不同类型的载体上, 表现出良好的催化活性。在 $T=120^{\circ}\text{C}$ 、 $P=5\text{MPa}$ 、 $\text{H}_2/\text{CO}=1$ 的条件下, 原料转化率 $\geq 90\%$, 庚醛选择性 $\geq 90\%$, 产物醛的正负比在1.9左右。活性炭负载的催化剂成本低廉, 且活性较好, 对其展开了较为详细的研究。



Scheme 1 Hydroformylation of olefin

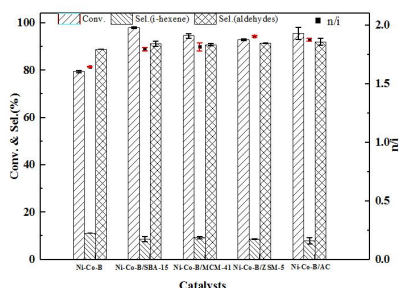


Fig.1 Catalytic Activity for 1-hexene hydroformylation

关键词: α -烯烃; 氢甲酰化反应; 醛; 分子筛负载Co催化剂; 催化活性

参考文献

- [1] Hu X, Shi Y, Zhang Y, et al. Nanotubular TiO_2 -supported amorphous Co-B catalysts and their catalytic performances for hydroformylation of cyclohexene[J]. Catalysis Communications, 2015, (59): 45-49.
- [2] Shi Y, Hu X, Zhu B, et al. Hydroformylation of 1-octene over nanotubular TiO_2 -supported amorphous Co-B catalysts[J]. Chemical Research in Chinese Universities, 2015, 31(5): 851-857.

生物质合成气一步合成二甲醚双功能催化剂失活原因的研究

宋法恩¹, 解红娟¹, 潘俊轩¹, 谭明慧¹, 韩怡卓¹, 谭猗生^{1*}

¹中国科学院山西煤炭化学研究所, 煤转化国家重点实验室, 山西省太原市桃园南路27号, 030001

*tan@sxicc.ac.cn

摘要正文:

生物质合成气一步合成二甲醚成功地克服了甲醇合成反应热力学平衡的限制, 使CO转化率明显提高。但是由于生物质合成气中CO₂的含量较高, 严重影响了二甲醚合成催化剂的稳定性, 缩短了其使用寿命。但到目前为止, 国内外对于生物质合成气气氛下催化剂失活方面的研究报道较少。因此, 本文在反应压力为5MPa、温度为270 °C、空速1500 h⁻¹的条件下考查了生物质合成气 (H₂/CO/CO₂/CH₄ = 52/24/23/1) 一步合成二甲醚C-301/γ-Al₂O₃双功能催化剂的稳定性, 并采用XRD、BET、碳元素ICP、铜比表面积、TEM、SEM等手段对新鲜催化剂和反应后的催化剂进行表征。结果表明, 在高CO₂含量的生物质合成气气氛下, 二甲醚合成Cu基催化剂失活快于低CO₂含量的合成气; 反应后的催化剂上没有明显的积炭生成, 表明催化剂积炭不是催化剂失活的原因; 随着反应时间的延长, 催化剂上铜晶粒长大、铜比表面积下降, 是催化剂失活的主要原因。

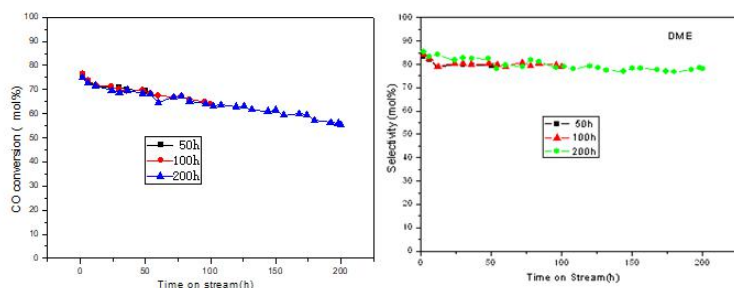


Fig. 1 Stability test of the C-301/γ-Al₂O₃ catalyst.

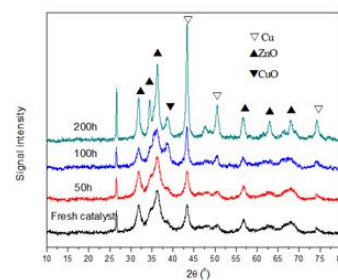


Fig. 2 The XRD patterns of the catalysts

Table 1 Texture properties of the catalysts

Catalyst	Surface area (m ² /g)	Pore volume (cm ³ /g)	Average pore diameter (nm)	Cu surface area ^a (m ² /g)	Crystallite size of Cu (nm) ^b
Fresh catalyst	93.6	0.27	12.2	17.3	9.3
After 50h reaction	87.9	0.26	12.1	14.2	11
After 100h reaction	84.8	0.26	12.7	12.4	14
After 200h reaction	81.4	0.25	12.9	10.6	17

^aCalculated using N₂O decomposition method.

^bCalculated from XRD measurements using Scherrer formula.

关键词：生物质合成气；二甲醚；双功能催化剂；失活原因

基于图像法的湍动床颗粒停留时间分布特性

杨潇¹, 王成秀¹, 魏建锦¹, 叶茂², 蓝兴英^{1*}, 高金森¹

¹重质油国家重点实验室, 中国石油大学(北京), 北京市昌平区府学路18号, 102249

²中国科学院大连化学物理研究所, 辽宁省大连市沙河口区中山路457号, 116023

*lanxy@cup.edu.cn

摘要正文:

甲醇制烯烃工艺是煤或天然气生产低碳烯烃过程中关键的一环,为实现非石油原料生产烯烃提供了一条重要路径。甲醇制烯烃反应器为典型的湍动流化床。湍动流态化具有固含率较高、气固两相接触更加剧烈、气固热量交换和质量交换更优、床内流动特性相对均匀等优点。甲醇制烯烃反应器内催化剂颗粒停留时间与产物性质密切相关,适宜的催化剂颗粒停留时间可以保证良好的产物分布及产品选择性。研究催化剂颗粒在湍动床反应器内的停留时间分布特性,明确湍动床内颗粒混合特性和扩散规律,可以实现催化剂积炭量的调控,从而提高烯烃的产率。

图像法是一种非接触式的多相流研究方法,可以直观展现出流场内颗粒运动的物理形态,并且能够截取颗粒运动的瞬时信息,对于固体颗粒浓度不是特别大、透明度较好的流场来说,可以取得较好的测量效果。本实验在自主设计的二维湍动流化床实验装置中,使用高速摄像获得了清晰的颗粒运动轨迹,采用互相关原理与随机游走理论获得了湍动流化床内颗粒停留时间特性。研究表明,颗粒轴向扩散系数处于0.013-0.027 m²/s之间,颗粒横向扩散系数处于0.0012-0.0049 m²/s之间。整体而言颗粒轴向扩散系数相较于颗粒横向扩散系数大1个数量级,说明湍动流化床内以颗粒轴向扩散为主。同时,湍动床静床高或表观气速的增加导致颗粒扩散系数明显增加。最后,将颗粒流动特性参数与颗粒扩散系数进行定量关联获得相应定量关联式,整体误差在20%左右,说明定量关联式可以较好地预测颗粒扩散系数。

$$D_a = 0.1565 \times \varepsilon_s^{0.008157} \times v_p^{0.008157} - 0.1007 \times \varepsilon_c^{-0.1496} \quad (1.1)$$

关键词: 湍动床反应器; 图像法; 颗粒停留时间; 颗粒扩散系数

基于ECT传感器的DMTO循环流化床测量研究

李安琪^{1,2}, 孟霜鹤², 黄凯^{1,2}, 叶茂^{2,*}

¹中国科学院大连化学物理研究所, 中国大连, 116023

²中国科学院大学, 中国北京, 100049

*Email: maoye@dicp.ac.cn

摘要正文:

循环流化床反应器是DMTO工艺的核心组成部分,对其反应再生过程中催化剂颗粒的流动特性以及在线测量的研究具有非常重要的工业意义。本文采用ECT传感器对DMTO循环流化床反应器中的不同部位进行了测量。研究表明,ECT传感器能够很好的测量DMTO循环流化床反应器不同位置的流化型态、气泡大小以及固体通量等特性。此外,通过ECT观察到DMTO循环流化床反应器内轴向气固分布不均匀,呈现底部稠密和顶部稀疏的分布特点。

关键词: ECT传感器; DMTO循环流化床反应器; 气固流化特性

Research on DMTO circulating fluidized bed measurement based on ECT sensor

Anqi Li¹, Shuanghe Meng², Kai Huang^{1,2}, Mao Ye^{2,*}

¹University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, Beijing, China

²Dalian National Laboratory for Clean Energy and National Engineering Laboratory for MTO, Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, Liaoning, China

Circulating fluidized bed reactor is the core of the DMTO. Therefore, it is of great significance to research gas-solids flow characteristics in reaction and regeneration process of it in real time. In this work, we use electrical capacitance tomography(ECT) sensor to measure DMTO circulating fluidized bed reactor at different axial and radial positions. The experimental results show that ECT can investigate gas-solids fluidization characteristics in DMTO CFB, and where gas-solids flow in the DMTO circulating fluidized bed demonstrates non-uniform distribution features in both axial directions.

Keywords: ECT sensor; DMTO circulating fluidized bed; Gas-solids fluidization characteristics

纳米孔道材料晶内扩散系数预测模型

谢宜委¹, 高铭滨¹, 李华¹, 叶茂^{1*}

¹中国科学院大连化学物理研究所, 大连, 116023

*Email: maoye@dicp.ac.cn

摘要正文:

纳米孔道晶体材料的扩散与吸附性质对于其分离和非均相催化的性能具有决定性作用^[1]。研究发现, 分子筛的择型选择性与分子筛孔道和笼结构相关^[2], 通过分子筛的拓扑结构控制分子的扩散, 实现对产物选择性的调变引起了基础研究与工业催化应用领域的广泛兴趣。

本文通过统计热力学理论构建分子在纳米孔道晶体材料中的扩散系数和吸附熵的预测方程。在低分子负载量的条件下, 反映分子与孔道结构的相互作用影响的晶内扩散系数可表达为 $D=n\lambda^2k$, 根据统计热力学, 跳跃速率 k 可通过平动、转动、电子、振动和核运动配分函数进行计算^[3]

$$k = \frac{1}{\lambda} \sqrt{\frac{k_B T}{2\pi m}} \frac{[f_{\text{trans}} f_{\text{rot}} f_{\text{vib}} f_{\text{nuc}} f_{\text{elec}}]^{\ddagger}}{[f_{\text{trans}} f_{\text{rot}} f_{\text{vib}} f_{\text{nuc}} f_{\text{elec}}]} \exp\left(-\frac{E_0}{RT}\right)$$

通过建立的晶内扩散系数预测模型, 预测了客体分子在不同拓扑结构分子筛中的晶内扩散系数及甲烷分子在不同分子筛中的晶内扩散系数, 结果如图1所示。预测模型能够较好地预测同一客体分子在不同拓扑结构中分子筛的晶内扩散系数, 图1b显示当MFSD的数值小于0.6 nm时, 纳米晶体结构的限域效应逐渐凸显, 分子需要调整自身运动朝向以使得其能够通过狭窄的孔道, 转动配分函数的影响显著增加。

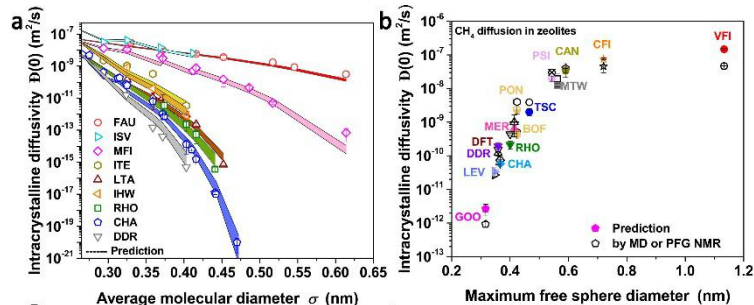


Fig. 1 a) Comparisons of predicted and measured intracrystalline diffusivity at infinite dilution in different zeolites b) Comparisons of predicted and simulated intracrystalline diffusivity at infinite dilution of methane in zeolites

关键词: 纳米孔道晶体材料; 扩散; 吸附

参考文献

- [1] ZHU Z, WANG D, TIAN Y, et al. Ion/Molecule Transportation in Nanopores and Nanochannels: From Critical Principles to Diverse Functions [J]. *J Am Chem Soc*, 2019, 141(22): 8658-69.
- [2] TEKETEL S, LUNDEGAARD L F, SKISTAD W, et al. Morphology-induced shape selectivity in zeolite catalysis [J]. *J Catal*, 2015, 327(Supplement C): 22-32.
- [3] ATKINS P, PAULA J D. *Atkins' physical chemistry* [M]. 8 th ed. New York: W. H. Freeman and Company, 2006.

An approach for predicting intracrystalline diffusivities in nanoporous crystalline materials

Yiwei Xie¹, Mingbin Gao¹, Hua Li¹, Mao Ye^{1,*}

Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian, 116023

The prediction equations for the diffusivities and adsorption entropy of molecules in nanoporous crystalline materials are proposed by statistical thermodynamic theory. The well prediction results and measured results verified that the reliability and wide applicability of proposed approach.

Keywords: nanoporous crystalline material, diffusion, adsorption

基于群平衡理论的甲醇制烯烃催化剂积碳分布研究

李华¹, 袁小帅^{1,2}, 高铭滨^{1,2}, 叶茂^{1,*}

¹大连化学物理研究所甲醇制烯烃国家工程实验室, 大连, 116023

²中国科学院大学, 北京, 100049

*Email: maoye@dicp.ac.cn

摘要正文:

在甲醇制烯烃工艺中, 催化剂在流化床反应器和流化床再生器中持续循环。^[1] 在反应器中, 催化剂发生积碳反应, 积碳含量不断增加; 而在再生器中, 催化剂发生烧碳反应, 积碳含量不断减少。由于催化剂颗粒在流化床中具有停留时间分布, 导致催化剂颗粒的积碳含量呈现出对应的分布。对于甲醇制烯烃反应, 甲醇转化率和低碳烯烃的选择性均与催化剂的积碳含量密切相关。因此, 研究甲醇制烯烃过程的积碳分布函数的内在机制对调控产物选择性和优化工艺具有重要意义。

我们根据群平衡理论, 推导了具有普遍意义的催化剂积碳分布的偏微分控制方程, 并在零维稳态条件下, 给出了反应器积碳分布的解析表达式。^[2] 根据积碳分布函数的表达式可以得出, 积碳分布函数受积碳速率常数、催化剂在流化床中的停留时间以及流化床入口催化剂的积碳分布函数等因素影响。我们基于开发的积碳分布函数方程, 针对三个不同尺度的反应器装置(中试装置、示范装置和工业装置), 模拟了它们的甲醇转化过程。模拟结果表明, 甲醇转化率和各产物的选择性均与实验数据保持较好的一致性。

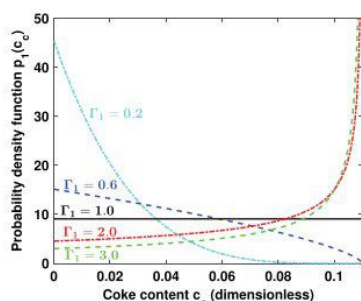


Fig.1 The profile of coke distribution values.

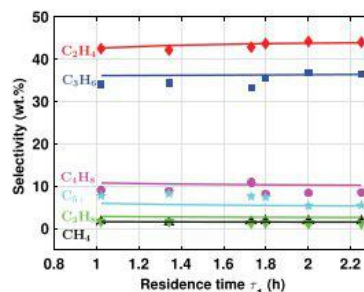


Fig.2 The simulated selectivity compared with experiment values.

关键词: 甲醇制烯烃; 积碳分布函数; 群平衡理论

参考文献

- [1] P. Tian, Y. Wei, M. Ye, Z. Liu. Methanol to Olefins (MTO): From Fundamentals to Commercialization. ACS Catalysis. 2015;5(3):1922-1938.
- [2] H. Li, X. Yuan, M. Gao, M. Ye, Z. Liu. Study of Catalyst Coke Distribution Based on Population Balance Theory: Application to Methanol to Olefins Processes. AIChE Journal 2019, 65 (4): 1149-1161.

纤维素改性Fe基催化剂催化CO加氢性能研究

张玉玺, 刘波, 郭新雨, 刘志昊, 高新华, 张建利*, 赵天生*

宁夏大学 省部共建煤炭高效利用与绿色化工国家重点实验室, 宁夏银川西夏区贺兰山西路 489 号, 750021

*Email: zhangjl@nxu.edu.cn; zhaots@nxu.edu.cn

摘要正文:

水热法制备了Fe₃O₄/纤维素催化剂, 考察了不同种类纤维素改性对CO加氢反应性能的影响。采用N₂物理吸附、XRD、CO-TPD、SEM、接触角实验等手段对催化剂进行了表征。结果表明, 纤维素增强了Fe₃O₄颗粒的分散性和亲水性, 促进了CO吸附。在CO加氢反应中, 280 °C、H₂/CO=2、P=1.5 MPa、1000h⁻¹反应条件下, 与纯Fe₃O₄催化剂相比, 经纤维素改性后的Fe₃O₄催化剂烯烃选择性明显提高, O/P值可达4.0; 且链增长能力显著增强。羧甲基纤维素(CMC)改性的Fe₃O₄比羟乙基纤维素(HEC)改性具有更高的CO转化率和烯烃选择性; 表征表明纤维素表面的亲水基团促进了CO活化, 降低了二次反应几率, 使链增长能力增强, 烯烃选择性提高。

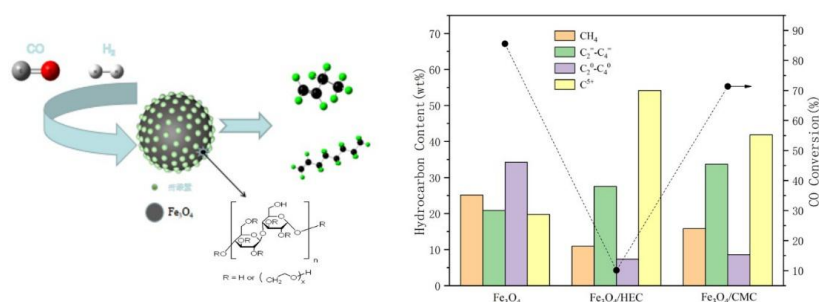


Fig. 1 Catalytic performance of cellulose promoted Fe₃O₄ in CO hydrogenation.

Reaction conditions : 280 °C, H₂/CO=2, P=1.5 MPa, 1000h⁻¹.

关键词：纤维素；Fe₃O₄催化剂；CO加氢；产物分布

参考文献

- [1] Yan B , Ma L , Gao X H , et al. Amphiphobic surface fabrication of iron catalyst and effect on product distribution of Fischer–Tropsch synthesis[J]. Applied Catalysis A: General, 2019, 585: 117184.
- [2] Cai Y W, Fang Y, Chen Y, et al. Synthesis of core–shell structured Fe₃O₄@carboxymethyl cellulose magnetic composite for highly efficient removal of Eu(III)[J]. Cellulose, 2017,24: 175-190
- [3] Hibbitts D D , Loveless B T , Neurock M , et al. Mechanistic Role of Water on the Rate and Selectivity of Fischer–Tropsch Synthesis on Ruthenium Catalysts[J]. Angewandte Chemie, 2013, 125(47): 12499-12504.
- [4] Romero-Sarria F , Bobadilla L F , E.M. Jiménez Barrera, et al. Experimental evidence of HCO species as intermediate in the Fischer Tropsch reaction using operando techniques[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2020, 272: 119032.

燃烧法制备CO₂加氢制备二甲醚催化剂

张雅静^{1,*}, 王英文¹, 李德豹¹, 刘蝓蝓¹, 王康军¹

¹ 沈阳化工大学, 沈阳市经济技术开发区 11 号街, 110142

*Email: zhangyajing@syuct.edu.cn

摘要正文:

二氧化碳(CO₂)是主要的“温室气体”之一。CO₂的过度排放引起了一系列的环境问题,如全球变暖、冰川融化和异常气候变化^[1]。化学转化利用CO₂可以生产许多化工产品,例如甲醇、有机酸、二甲醚、尿素等^[2-4]。二甲醚(DME)用途广泛,它可以用于制取低碳烃。同时,DME具有易压缩、冷凝、气化、互溶的特性,可以用于制冷剂;DME还可以作为柴油发动机替代燃料^[5]。因此,CO₂加氢制二甲醚具有良好的开发前景。利用CO₂合成二甲醚的方法有两步法和一步法,一步法更加具有优势。CO₂加氢一步合成二甲醚的催化剂主要是将合成甲醇催化剂与甲醇脱水催化剂混合(或者复合)后制成双功能催化剂,从而一步直接合成DME^[6-8]。

推进剂化学原理^[9]的进步,促进了“燃烧合成法”这一新兴方法的快速发展,该方法可利用短暂的燃烧过程实现物质转变、能量转换。本文将尿素为燃烧剂,通过“尿素溶液燃烧法”制备甲醇合成活性组分CuO-ZnO-Al₂O₃,然后将CuO-ZnO-Al₂O₃与脱水组分HZSM-5按照质量比2:1机械混合,制备得到复合催化剂CuO-ZnO-Al₂O₃/HZSM-5,重点研究了燃烧过程燃烧剂尿素用量对所制备催化剂性能的影响。

研究表明,尿素用量分别为金属离子摩尔数的30%-150%时,所制备复合催化剂CuO-ZnO-Al₂O₃/HZSM-5的比表面积、Cu晶粒尺寸和面积都呈现峰形变化。当尿素用量为金属离子摩尔数的40%时,催化剂比表面积和Cu的表面积最大,该催化剂展现了最佳的CO₂加氢制备二甲醚性能^[10]。在温度为T = 543 K, P = 3.0 MPa, CO₂: H₂ = 1:3 (体积比), GHSV = 4200 h⁻¹条件下,二氧化碳的转化率为30/6%,二甲醚收率为15%。

采用尿素溶液燃烧法-机械混合方法制备复合催化剂CuO-ZnO-Al₂O₃/HZSM-5,该实验方法简便,周期性短,简单易行,不会在制备催化剂过程中产生废水,且在合适的燃烧剂条件下,催化剂性能良好。该制备具有良好的应用前景。

Table 1 Physicochemical properties and performances of the CuO-ZnO-Al₂O₃/HZSM-5 catalysts.

Catalysts	S _{BET} (m ² /g)	S _{Cu} ^a (m ² /g)	D ^b _{XRD} (nm)			Conversion Of CO ₂ (%)	Selectivity (%)		DME yield %
			d _{CuO}	d _{ZnO}	d _{Cu}		DME	CH ₃ OH	
			30CZAH	130.1	7.0	16.7	27.9	20.9	28.1
40CZAH	140.1	15.6	14.6	20.8	20.8	30.6	49.2	10.4	15.1
50CZAH	134.3	11.1	17.3	29.8	21.1	28.8	46.1	13.1	13.3
75CZAH	133.2	6.1	22.3	30.9	25.6	26.8	38.0	9.3	10.2
100CZAH	94.5	5.8	30.4	37.5	35.4	24.8	37.3	9.6	9.3
150CZAH	93.9	3.2	39.7	52.3	48.6	17.2	42.7	9.4	7.4

Reaction conditions: T = 543 K; P = 3.0 MPa; CO₂: H₂ = 1:3; GHSV = 4200 h⁻¹; ^a Determined by nitrous oxide titration method; ^b Diffraction spectra at 2θ=38.7° for CuO, 31.7° for ZnO, and 43.3° for Cu.

关键词: CO₂加氢; 二甲醚; 燃烧法