

姓名	亓良	性别	男	出生年月	1989. 3. 2	
出生地	山东	婚姻状况	已婚	政治面貌	中共党员	
获博士学位时间	2017年7月	学位授予单位	中国科学院大学			
博士学位论文题目	甲醇转化为烃类反应诱导期的研究					
博士论文指导教师姓名及联系方式	许磊、刘中民; <a href="mailto:leixu@dicp.ac.cn">leixu@dicp.ac.cn</a> , <a href="mailto:zml@dicp.ac.cn">zml@dicp.ac.cn</a> 。					
拟开展的研究方向	分子筛催化 MTO 反应机理研究					
拟应聘的研究组	DNL1203					
是否有亲属在所内工作或学习	妻子张艳飞在 DNL808 组攻读博士学位					
联系方式	手机	15141199081	办公电话	84379368		
	Email	<a href="mailto:qlyanfei920@dicp.ac.cn">qlyanfei920@dicp.ac.cn</a>				
学习及工作经历（从高中阶段开始填，内容包括时间、单位、学位、所学专业、从事专业、专业技术职务情况，时间段要连续，准确到月份）						
<p>2012年9月-2017年5月，中国科学院大连化学物理研究所，博士学位，工业催化专业；</p> <p>2011年9月-2012年7月，中国科学院研究生院，基础课程学习，工业催化专业；</p> <p>2007年9月-2011年7月，中国石油大学（华东），学士学位，化学工程与工艺专业；</p> <p>2004年9月-2007年7月，山东省莱芜市第十七中学，高中。</p>						

如内容较多，本栏目填不下时，可另纸接续（下同）。

## 主要学术成就、科技成果及创新点:

甲醇制烃类 (methanol to hydrocarbons, MTH) 是煤化工的核心技术路线之一, 其工业化的成功为我国通过非石油路线获取乙烯、丙烯及燃料油产品做出了重大贡献。应用研究的进步离不开基础科学的发展, 近年来以甲基苯类有机物种作为活性中心的烃池机理极大地加深了研究人员对 MTH 机理的理解, 它合理的解释了 MTH 反应诱导期的存在及催化剂积碳失活等科学问题。然而 MTH 反应中烃池循环建立之前的最基本最重要的科学问题仍不明确: 第一个 C-C 键如何产生? 含有初始 C-C 键的物种生成后如何进一步转化为环状的初始烃池物种? 催化剂活性如何一步步被诱导出来? 诱导反应中为什么会有自催化的特征? 这都需要研究者对 MTH 反应诱导期有深刻的认识, 全面深入认识甲醇转化过程中从诱导期到失活期的反应机理, 不仅对认识 C1 化学中普遍涉及的 C-C 形成、增长与控制原理等科学问题具有重要意义, 无疑也将为甲醇转化催化剂及工艺的持续改进提供理论指导, 具有重要的现实意义。申请者在大连化物所读博期间对 MTH 反应的诱导期进行了系统而深入的研究, 主要学术成就、科技成果及创新点如下:

### 1、创立了 MTH 反应诱导期研究方法, 深化了对反应机理的认识

在申请者开展诱导期研究工作之前有关诱导期研究的工作非常少, 对诱导期反应的认识一直没有进展, 也没有 MTH 反应诱导期研究方法的报道。常规反应条件下诱导期时间很短, 缺乏快速而敏感的手段监测诱导期活性的连续变化, 开展诱导期研究面临很大的困难。申请者经过大量实验考察发现随着反应温度降低, 甲醇转化反应诱导期逐渐变长, 当反应温度低于 255 °C 时甚至可以达到几个小时。基于对低温反应诱导期现象的初步认识, 申请者选择在低温反应条件下 (245–280 °C) 系统研究了 H-ZSM-5 分子筛催化剂上甲醇转化反应, 首次全面描述了 MTH 反应从诱导期到自催化反应的基本现象, 发现诱导期可明显分为三个不同反应阶段: 第一个反应阶段与甲烷的生成有关, 同时伴随着第一个 C-C 键的生成; 第二个反应阶段甲醇转化率变化缓慢; 第三个反应阶段则呈现出明显的自催化反应特征。据此, 首次提出了诱导期可以分为初始 C-C 键生成阶段、初始烃池物种生成阶段和自催化反应阶段。提出了诱导期内不同反应阶段的动力学处理方法, 获得了各反应阶段的活化能, 发现诱导期内第二反应阶段是整个反应过程中的速率控制步骤, 而且诱导期内自催化反应的启动需要临界量的烃池物种。引入 ppm 级芳烃可

以有效缩短诱导期第二阶段，促进甲醇转化反应。申请者对诱导期三阶段的考察和认识为实验室后续研究第一个 C-C 键的生成指明了考察条件；此外，所创立的 MTH 反应诱导期的研究方法对其他具有诱导期反应的研究具有普遍的指导意义；微量芳烃对甲醇转化反应的影响为发展甲醇甲苯制 PX 联产低碳烯烃提供了重要的理论依据。相关研究工作已发表：ACS Catalysis, 2015, 5, 3973-3982。

## 2、提出烃池物种的“过载失活效应”，是 ZSM-5 催化剂低温失活的直接原因

设计了程序升温甲醇转化反应，以快速考察催化剂从诱导期到失活的全过程。发现随着反应温度上升，MTH 反应被诱导并发生自催化之后催化剂活性没有持续增加，反而在低温区出现了一个新的失活阶段。通过 GC-MS、热重及紫外可见光谱分析，发现该失活催化剂孔道内存在大量的四甲基苯。利用同位素切换证实，四甲基苯在自催化反应阶段具有极高的反应活性，但在失活温度附近反应活性突然消失。据此，提出了烃池物种在分子筛孔道内的“过载失活效应”：由于分子筛晶体结构的限制，烃池物种的催化作用并不会随其含量的增加而持续增加，相反，过多的烃池物种会过分占据分子筛的内部空间，对反应物种构成扩散限制，导致其失活。对比 H-ZSM-5 和 H-SAPO-34 分子筛催化剂上 MTH 反应低温失活行为发现：二者的失活原因存在根本差别，前者源于“过载失活效应”；而 H-SAPO-34 催化剂的失活是由 CHA 笼内生成的金刚烷物种所导致。通过合成纳米晶粒的催化剂样品，改善催化剂扩散性能，可以消除 H-ZSM-5 分子筛上烃池物种的“过载失活效应”，但是对 H-SAPO-34 催化剂上的失活现象没有明显改善。“过载失活效应”的提出有助于全面理解烃池在催化循环中的作用。“过载失活效应”的发现对工业化装置的投产具有重要的指导意义。相关研究工作已发表：Catalysis Science & Technology, 2017, 7, 2022-2031. Catalysis Science & Technology, 2017, 7, 894 – 901。

## 3、证明了萘物种在 H-ZSM-5 分子筛催化剂上 MTH 反应中的活性中心作用

一直以来，普遍认为萘及其衍生物并不具有催化活性。但在反应温度高于 300 °C 时萘及甲基萘也是 H-ZSM-5 分子筛上 MTH 反应中非常重要的积碳物种之一。申请者研究了低温 MTH 反应中萘共进料对诱导期的影响。发现萘的引入也可以明显的促进甲醇转化反应，说明萘可以作为 H-ZSM-5 分子筛催化剂上甲醇转化反应中的活性烃池物种，同位素切换实验表明萘可以参与烃池循环并促进活性更高的多甲基苯的生成。通过硅烷化的方式去除 H-ZSM-5 分子筛外表面的酸性再考察萘的影响发现，萘分子可以扩散进入 H-ZSM-5 分子筛孔道内，在孔道内酸性位上发挥

烃池中心的作用。相关研究工作已发表: *Catalysis Science & Technology*, 2016, 6, 3737-3744。

## 主要论著目录:

(1. 论文作者、题目、期刊名称、年份、卷期、页、总引次数、他引次数、期刊影响因子; 2. 著作: 著者、书名、出版社、年份)

目录列表最后请注明论文总引次数、他引次数、期刊影响因子的查询截止时间和查询数据库。

### 学生时期发表论文

1. **Liang Qi**, Yingxu Wei, Lei Xu\*, Zhongmin Liu\*. Reaction Behaviors and Kinetics during Induction Period of Methanol Conversion on HZSM-5 Zeolite, **ACS Catalysis**, 2015, 5(7), 3973-3982, 总引次数 22, 他引次数 15, (**IF=10.614**), (Google 学术搜索, 截止 2017 年 9 月 14)
2. **Liang Qi**, Jinzhe Li, Yingxu Wei, Lei Xu\*, Zhongmin Liu\*. Role of naphthalene during the induction period of methanol conversion on HZSM-5 zeolite, **Catalysis Science & Technology**, 2016, 6(11), 3737-3744. (**Cover paper**) 总引次数 9, 他引次数 4, (**IF=5.773**), (Google 学术搜索, 截止 2017 年 9 月 14)
3. **Liang Qi**, Jinzhe Li, Linying Wang, Yingxu Wei, Lei Xu\*, Zhongmin Liu\*. Unusual deactivation of HZSM-5 zeolite in the methanol to hydrocarbon reaction, **Catalysis Science & Technology**, 2017, 7(4), 894 - 901. 总引次数 1, 他引次数 0, (**IF=5.773**), (Google 学术搜索, 截止 2017 年 9 月 14)
4. **Liang Qi**, Jinzhe Li, Linying Wang, Chan Wang, Yingxu Wei, Lei Xu\*, Zhongmin Liu\*, Comparative investigation of the deactivation behaviors over HZSM-5 and HSAPO-34 catalysts during low-temperature methanol conversion, **Catalysis Science & Technology**, 2017, 7, 2022-2031. (**Cover paper**) 总引次数 1, 他引次数 1, (**IF=5.773**), (Google 学术搜索, 截止 2017 年 9 月 14)
5. **Liang Qi**, Jinzhe Li, Yingxu Wei, Yanli He, Lei Xu\*, Zhongmin Liu\*. Influence of acid site density on the three-staged MTH induction reaction over HZSM-5 zeolite, **RSC advances**, 2016, 6(57), 52284-52291. 总引次数 4, 他引次数 1, (**IF=3.108**), (Google 学术搜索, 截止 2017 年 9 月 14)
6. **Liang Qi**, Jinzhe Li, Lei Xu\*, Zhongmin Liu\*. Evolution of the reaction mechanism during the MTH induction period over the 2-dimensional FER zeolite, **RSC advances**, 2016, 6(61), 56698-56704. 总引次数 6, 他引次数 4, (**IF=3.108**), (Google 学术搜索, 截止 2017 年 9 月 14)
7. You Zhou, **Liang Qi**, Yingxu Wei, Cuiyu Yuan, Mozhi Zhang, Zhongmin Liu\*, Methanol-to-olefin induction reaction over SAPO-34, **Chinese Journal of Catalysis**, 2016, 37, 1496-1501. 总引次数 1, 他引次数 0, (**IF=2.813**), (Google 学术搜索, 截止 2017 年 9 月 14)

8. You Zhou, **Liang Qi**, Yingxu Wei, Zhongmin Liu\*, Comparative investigation of the MTH induction reaction over HZSM-5 and HSAPO-34 catalysts, **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, 2017, 433, 20-27, 总引次数 1, 他引次数 1, (IF=4.2), (Google 学术搜索, 截止 2017 年 9 月 14)

#### **参加国内国际会议**

1. **Liang Qi**, Zhongmin Liu\*, Different Induction and Deactivation Reaction behavior over HZSM-5 and HSAPO-34 Catalysts during Methanol to Hydrocarbon Reaction under Low Temperature, 8th International Symposium on Acid-Base Catalysis, May 7th 2017, Rio de Janeiro, **Oral presentation.**
2. **Liang Qi**, Zhongmin Liu \*, Role of HCP Species in the Deactivation Behavior for low-temperature Methanol Conversion over HZSM-5 and HSAPO-34 Catalyst, Europacat, August 27th 2017, Florence, **Oral presentation.**
3. 元良, 许磊, 刘中民\*, HZSM-5 分子筛上甲醇转化反应诱导期的研究, 第十八届全国分子筛学术大会, 2015 年 10 月, 上海, 墙报。
4. 元良, 许磊, 刘中民\*, New Insight into the MTH Induction Period from the Perspective of Reaction Kinetics, 第十六届国际催化大会, 2016 年 7 月, 北京, 墙报。

主持(参与)科研项目及申请专利(项目来源、项目名称、经费、个人在其中的作用)

**参与自然科学基金**

李金哲等 分子筛催化甲醇转化反应中碳正离子的产生及作用机制的实验和理论研究 面上项目 21273005

李金哲等 甲醇制烯烃初始 C-C 键生成机理和反应诱导期研究 面上项目 21576256

获科技奖情况(项目名称、奖项、获奖时间、本人在其中的作用及排名、获奖总人数)

获各类荣誉奖情况:

**学生时期获奖情况**

- 1、2017年:中国科学院大学“三好学生标兵”
- 2、2017年:渤海化工研究生二等奖学金
- 3、2016年:延长石油优秀博士生二等奖学金
- 4、2015年:国家奖学金(博士)
- 5、2015年 SABIC(沙特基础工业公司)“点亮未来”活动,全国总决赛第三名;
- 6、2014年:中国科学院大学“三好学生”
- 7、2014年:中国科学院大学“优秀学生干部”
- 8、2012年:中国科学院研究生院“三好学生”
- 9、2011年:中国石油大学(华东)优秀毕业生
- 10、2010年:中国石油大学(华东)一等奖学金
- 11、2009年:中国石油大学(华东)组织能力奖学金
- 12、2009年:中国石油大学(华东)胜利成才奖学金
- 13、2008年:国家奖学金(本科)

受聘后拟开展研究工作的计划和思路（包括研究方向、内容和目标）：

### **研究方向： 分子筛催化 MTO 反应机理研究**

MTO 反应是酸性分子筛催化的反应，根据反应过程中催化剂活性的变化可以将整个反应过程分为诱导期，高活性期和失活期。烃池机理可以解释 MTO 反应诱导期和失活期的存在及催化剂活性的宏观变化，但无法解释诱导期内烃池循环建立的过程。申请者前期的研究工作系统地研究了 MTO 反应诱导期，观察到三个反应阶段并合理解释了诱导期内烃池循环逐步建立的过程，实验室也在其考察的条件下于 ZSM-5 分子筛催化剂上原位观测到了第一个 C-C 键的生成。然而当前对第一个 C-C 键生成的认识仍然不够全面，初始烃池物种的生成方式仍不明确，需要对诱导期第一阶段进行更深入的研究。此外，申请者通过对低温 MTO 反应失活现象的观察，提出了烃池物种的“过载失活效应”，但是对高温 MTO 失活机理的认识仍不清晰。申请人基于博士期间的研究基础，拟继续开展 MTO 反应初始 C-C 键和初始烃池物种生成机理研究以及高温 MTO 反应失活机理研究两方面的工作。

#### **1、MTO 反应初始 C-C 键和初始烃池物种生成机理研究**

尽管实验室已经在 ZSM-5 分子筛上原位观测到了含初始 C-C 键物种的生成，但诱导期第一阶段内仍有很多基础的科学问题需要解决。如：其他结构分子筛（如 SAPO-34，ZSM-22 等）上初始 C-C 键是如何生成的？其他反应条件因素如温度，进料种类等是否影响初始 C-C 键的生成机理？此外，含初始 C-C 键的物种生成后如何转变为初始的烃池物种？申请者计划利用已有的研究基础和经验，选用快速敏感的特征分析手段对诱导期第一阶段的反应进行追踪考察，采用气相产物分析和催化剂表面表征相结合的方式对该阶段的反应进行研究，充分认识 MTO 反应从第一个 C-C 键的生成到初始烃池物种生成的过程。

#### **2、流化床 MTO 反应 SAPO-34 催化剂失活机理研究**

SAPO-34 是笼结构的小孔分子筛，在 MTO 反应中表现出优异的低碳烯烃选择性。然而由于其八元环孔口尺寸限制，SAPO-34 分子筛容易在 MTO 反应中快速积碳失活，因此工业 MTO 过程采用循环流化床的反应-再生工艺来解决催化剂失活问题。提高 SAPO-34 催化剂的寿命可以极大地降低工业化装置的运行成本，而长寿命 SAPO-34 催化剂的研发需要深入理解反应的失活机理。

固定床反应器中 MTO 反应催化剂一般会分段失活，积碳物种的分析结果代表

性差。流化床反应器不仅催化剂积碳均匀，而且更接近真实的工业化反应条件，申请者计划采用固定流化床反应器研究催化剂的积碳失活。此外，采用喷球制备得到的流化床 SAPO-34 分子筛微球催化剂为研究对象，保证催化剂在反应过程中流化状态良好，研究结果具有更好的应用指导意义。

申请者选择甲醇转化率开始下降之后的反应阶段来对催化剂的失活行为进行考察。前期部分研究工作发现，失活反应开始后，整个失活过程为四段抛物线方程，而且在反应温度高于 400℃ 时，失活反应几乎不受空速影响，只与甲醇累积进料量有关。申请者下一步工作拟借助动力学拟合并结合表征分析手段建立 SAPO-34 催化剂的失活模型，理解抛物线方程代表的失活模式，对其失活机理提出完善的解释。基于对失活机理的认识，设计开发具有较长寿命的催化剂并优化反应工艺路线。此外，还希望通过此项工作建立一套系统研究反应失活的方法，对其他催化反应的失活研究提供参考。