

中国科学院大连化学物理研究所  
优秀博士后奖励基金申请表

申请人: 于铁

研究组: 纳米与界面催化研究组

学科专业: 物理化学

合作导师: 潘秀莲/包信和

填表日期: 2016年5月3日

中国科学院大连化学物理研究所制

姓名	于铁	性别	男
出生日期	1986.07.08	民族	汉
学历/学位	研究生/博士	专业技术职务	博士后
毕业院校	天津大学	专业	化学工程
(拟)进站时间	2016.05	进站性质	<input checked="" type="checkbox"/> 统招统分 <input type="checkbox"/> 在职人员
E-Mail	yutie043116@tju.edu.cn	联系电话	
学习 简 历	起止年月	所在单位/专业	所获学位
	2004.9-2008.7	西北工业大学/化学工程与工艺	学士
	2009.9-2012.07	天津大学/化学工程	硕士
	2009.9-2016.01	天津大学/化学工程	博士
工 作 经 历	起止年月	所在单位	职务
	2014.9-2015.10	美国通用汽车北美研发中心	访问学者
博 士	博士论文题目	菱沸石载体对 Cu/SAPO-34 的 NH <sub>3</sub> -SCR 性能影响及反应机理研究	
	指导教师姓名	王军	

(限 800 字)

选择催化还原 (SCR) 技术是脱除固定源和移动源中 NO<sub>x</sub> 最有效方法之一。Cu/SAPO-34 催化剂以其优异的 SCR 反应活性和高温水热稳定性已然成为新一代脱硝催化剂的代表。前期的研究结果显示 SAPO-34 载体的构成明显影响 Cu/SAPO-34 催化剂的酸性和铜物种的分布, 为了明确影响 Cu/SAPO-34 催化剂反应活性的所有因素及其在 SCR 反应过程中的作用, 本论文系统研究了模板剂及硅含量对 Cu/SAPO-34 催化剂 SCR 性能的影响作用, 及其 NH<sub>3</sub>-SCR 的反应机理探究和应用探索。

研究选用四种不同的模板剂合成 SAPO-34 分子筛, 并采用离子交换工艺制备出铜含量和硅含量一致的 Cu/SAPO-34 催化剂, 考察模板剂、不同硅添加量对 Cu/SAPO-34 催化剂 SCR 性能的影响。研究选用 XRD、BET、SEM、<sup>31</sup>P NMR、<sup>27</sup>Al NMR、<sup>29</sup>Si NMR 等手段表征 SAPO-34 分子筛的骨架特性, 同时采用 H<sub>2</sub>-TPR、EPR、NH<sub>3</sub>-TPD 等首选表征 Cu/SAPO-34 催化剂中酸性和铜物种的分布, 最后, 研究选用 DRIFTS、NO 氧化、NH<sub>3</sub> 氧化、原位 EPR 及动力学实验研究 Cu/SAPO-34 催化剂上 SCR 反应机理。同时, 论文还考察了 H<sub>2</sub>O、CO<sub>2</sub>、贵金属 Pt 等实际应用中可能出现的工况条件对催化剂 SCR 性能的影响。

NMR 结果表明不同模板剂和硅含量会影响合成 SAPO-34 分子筛的骨架结构。不同硅配位结构的 Cu/SAPO-34 催化剂表现出不同的酸性和铜物种的分布, 但是其不影响催化剂 SCR 反应表观活化能。动力学实验结果显示在 SCR 反应过程中, 氨气为强吸附性气体, 而 NO 和氧气为不吸附或者弱吸附气体。原位 EPR 和 DRIFTS 的结果显示孤立态二价铜为 SCR 反应的活性位, 亚硝酸盐为反应活性中间物种。在高温阶段, 活性评价结果显示氨氧化是抑制 Cu/SAPO-34 催化剂 SCR 性能的主要原因, 并且竞争反应物氨气在两种竞争反应中表现出不同的反应行为。另外, 动力学实验结果显示 CuO 为 Cu/SAPO-34 催化剂上氨氧化反应的活性中心。带水和 CO<sub>2</sub> 的评价实验结果显示, 进气中的水不会抑制 Cu/SAPO-34 催化剂上 NO 转化率, 并且水的存在会降低反应中 NO<sub>2</sub> 和 N<sub>2</sub>O 的生成量。贵金属铂会明显增强 Cu/SAPO-34 催化剂的氨氧化能力, 但是高温水热处理会部分还原 Cu/SAPO-34 催化剂的 SCR 反应活性, 这主要是由于铂与氧化铜形成的氧化物降低了氨氧化的高温活性, 同时贵金属的高温烧结促使铂物种丧失活性。

**1、主持或参与项目情况:**

序号	项目名称	项目来源	项目金额	起止年度	角色
1	先进稀土材料制备及应用技术 / 高性能汽车尾气催化剂制备及应用技术	科技部高技术研究中心	1488.00 万元	2011.12-2015.12	研究人员
2	新一代硅磷铝分子筛脱硝催化剂的开发研究	通用汽车	40 万	2009.09-2012.09	学生负责人

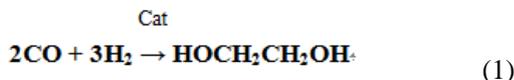
入 站 前 期 科 研 情 况 简 介	3	铜基分子筛催化剂脱硝机理研究及应用性能探索	通用汽车	40 万	2012.09-2015.09	学生 负责 人
	4	高活性及高稳定性钒基 SCR 催化剂的开发研究	广西玉柴	30 万	2008.07-2010.07	研究 人员
	2、论文发表情况：					
	序号	论文题目	期刊名	影响因子	发表年度/卷期/页码	排 序
	1	The Influence of Silicon on the Catalytic Properties of Cu/SAPO-34 for NO <sub>x</sub> Reduction by Ammonia-SCR	Appl. Catal. B	7.5	2011/106/359-369	1
	2	NH <sub>3</sub> -SCR over Cu/SAPO-34 catalysts with various acid contents and low Cu loading	Catal. Sci. Technol.	5.4	2013/3/3234-3241	1
	3	The effect of various templates on the NH <sub>3</sub> -SCR activities over Cu/SAPO-34 catalysts	Chem. Eng. J.	4.6	2014/243/159-168	1
	4	Recent NH <sub>3</sub> -SCR Mechanism Research over Cu/SAPO-34 Catalyst	J. Phys. Chem. C	4.8	2014/118/6565-6575	1
	5	NH <sub>3</sub> Oxidation Mechanism over Cu/SAPO-34 Catalysts Prepared by Different Methods	ChemCatChem.	4.6	2014/7/2074-2083	1
	6	The Influence of CO <sub>2</sub> and H <sub>2</sub> O on Selective Catalytic Reduction of NO by NH <sub>3</sub> over Cu/SAPO-34 Catalyst	Chem. Eng. J.	4.6	2015/264/845-855	1
7	The effect of zirconia additive on the activity and structure stability of V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /WO <sub>3</sub> -TiO <sub>2</sub> ammonia SCR catalysts	Appl. Catal. B	7.5	2011/106/359-369	3	
8	Improvement of low-temperature hydrothermal stability of Cu/SAPO-34 catalysts by Cu <sup>2+</sup> species	J. Catal.	7.3	(2015) 322/84-90	3	
9	The migration of Cu species over Cu-SAPO-34 and its effect on NH <sub>3</sub> oxidation at high temperature	Catal. Sci. Technol.	5.4	2014/4(9) /3004-3012	3	

10	The effect of synthesis methods on Cu species and active sites over Cu/SAPO-34 for NH3-SCR reaction	Catal. Technol.	Sci.	5.4	2013/3/2357-2364	3
11	The role of various iron species in Fe-β catalysts with low iron loadings for NH3-SCR	Catal. Technol.	Sci.	5.4	2014/4/1350-1356	3
12	The role and activity of various adsorbed ammonia species on Cu/SAPO-34 catalyst during passive-SCR process	RSC Adv.		3.8	2015/5/14103-14113	3
13	Effect of NO2 on the Selective Catalytic Reduction of NO with NH3 over Cu/SAPO-34 Molecular Sieve Catalyst	Acta -Chim. Sin.	Phys.	0.8	2014/30(X)/0001-0009.	3
14	Properties and Roles of Adsorbed NH3 and NOx over Cu/SAPO-34 Zeolite Catalyst in NH3-SCR Process	Acta -Chim. Sin.	Phys.	0.8	2013/29/1550-1557	2
<b>3、专利情况：</b>						
序号	专利名称	授权/申请	授权/申请号	起始日期	排序	
<b>4、获奖情况：</b>						
序号	奖励名称	奖励等级	授奖单位	奖励年度	排序	
1	博士研究生国家奖学金		中华人民共和国教育部	2014.12		
2	天津大学科技优秀奖		天津大学	2014.09		
3	天津大学三好学生		天津大学	2013.12		
4	“三航杯”自然学科竞赛二等奖		西北工业大学	2008.03		
5	数学建模三等奖		西北工业大学	2007.05		
博士后研究题目：合成气直接转化制乙二醇的探索						

(简述研究计划的可行性、先进性和创新性,理论和现实意义)

乙二醇(ethylene glycol, EG)作为一种简单的脂肪族二醇,同时是一种重要的化工合成原料,可用于生产聚酯纤维、防冻剂、不饱和聚酯树脂和乙醇胺等产品。目前,我国乙二醇的产品自给率仍较低,从中东和北美地区大量进口的乙二醇威胁到我国乙二醇的产业发展,故提高乙二醇的生产能力和自给率是同时影响国家工业经济发展和国民经济安全的重要因素。国内乙二醇的主要生产工艺有石油路线法和合成气路线法。石油路线法以乙烯或环氧乙烷为原料制备乙二醇,合成工艺条件苛刻(190-200°C、2.23MPa),产物中乙二醇选择性低,装置水循环量大,同时该工艺线路受石油价格的影响较大。相比之下,以合成气为原料的乙二醇合成工艺以其原料来源广泛和低廉、技术经济性高等越来越受重视。合成气合成乙二醇一般可分为直接合成法和间接合成法两大类,其中相比于间接法复杂的工艺,直接合成法具有理论上最佳的经济价值,不仅合成工艺路线简单,如若实现可行性的工艺将是合成气直接制备乙二醇跨越性的进步,该工艺目前最重要的技术问题就在于缓和反应条件,提高催化剂的活性和选择性。

合成气直接法合成乙二醇(反应 1 所示)合成工艺简单有效。1947 年美国杜邦公司最早提出合成气直接合成乙二醇<sup>[1]</sup>,工艺技术的关键是催化剂的选择。早期采用钴催化剂,在高温高压的苛刻反应条件下乙二醇的产率很低。1971 年美国联合碳化物(UCC)公布用铈催化剂从合成气制乙二醇,催化性能明显优于钴,但需要 340MPa 的高压。上世纪 80 年代以后出现了铈和钨两大类合成气直接合成乙二醇催化剂,虽然反应物转化率和产物收率依然很低,但该工艺将反应压力降至 50MPa、230 °C。以上的研究均表明合成气通过液相直接合成乙二醇已经在工艺的优化道路上做出了巨大的改进,由于该反应属于 Gibbs 自由能增加的反应,在热力学上很难进行,需要催化剂和高温高压的合成条件,合成气直接以气相的形式合成乙二醇一直未有相关的报道。



关于合成气制取乙二醇的反应路径一般认为包括:CO 与 H<sub>2</sub> 首先生成甲醛,再经甲醛合成羟基乙醛,最后通过加氢反应生成乙二醇。基于该反应路径的设计,借鉴本课题组在碳纳米管和分子筛孔道限域体系以及纳米复合材料的催化作用方面的研究基础,为合成气直接气相合成乙二醇的催化剂和工艺设计提供了参考基础,并提高了相应研究开发的空间和可能性。首先,已有的研究指出碳纳米管具有较强的气体吸附能力<sup>[2]</sup>,其中吸附气氛强度顺序依次为:管内 > 凹槽 > 管外,利用纳米管内对反应气体较强的富集作用可使得反应在相对低压的外部条件下发生。其次,碳纳米管具有独特的一维纳米孔道结构,可以与负载于管内的金属离子产生电子相互作用,不但可以提高金属离子在催化反应中的反应活性,同时可以限制活性位的快速团聚、失活<sup>[3]</sup>。考虑到管壁的卷曲使得形成碳纳米管的大 π 键畸变,设计金属分别负载于管内外对催化反应的选择性和活性提供了更多备选的研发思路。最后,之前研究的多孔酸性分子筛有利于碳链形成,同时碳纳米管有利于 CO 的加氢反应,通过金属碳纳米管和分子筛催化剂的合理设置,有可能为合成气直接合成乙二醇提供新的反应路径。

综上所述,本申请提出通过以碳纳米管和分子筛孔道孔道限域为基础的新型催化剂体系开发和合成工艺优化,探索合成气直接气相直接转化制乙二醇的新技术路线。这一全新的探索如若实现,将极大地简化了反应工艺,提出了完全创新的研究新思路;另外,该工艺将极大地缓和合成气制备乙二醇的反应条件,使得反应在更温和的条件下进行,为其后续工业应用提供了科学参考。



## 博士后合作导师考核推荐表

### 对申请人学术水平、科研能力等方面的考核意见：

申请人于铁在他的博士论文中系统地研究了 Cu/SAPO-34 在选择催化还原(SCR)反应中的催化性能，并采用原位 EPR 和 IR 技术对其反应机理和中间体进行了探索，取得了一些重要成果，以第一作者发表了 6 篇 SCI 学术论文。从其进站报告中可以看出，申请人熟悉该领域国内外的研究态势，有自己的见解，思路清晰，表达能力强，具有独立科研能力。

### 对申请人提出的研究计划的评价（如可行性、先进性、创新之处、理论和实用意义）：

在课题组前期工作的基础上，申请人提出探索合成气一步法制乙二醇，该课题重要的理论和实际意义。合成气是煤、天然气和生物质等碳资源利用的重要平台，通过合成气可以获得多种重要的化学品和燃料，其中生成乙二醇是一个原子经济的过程。乙二醇是一种重要的化工合成原料，可用于生产聚酯纤维、防冻剂、不饱和聚酯树脂和乙醇胺等产品，目前工业上合成技术涉及多个步骤，合成路线长。自上世纪四十年代就有人探索直接合成技术，但是迄今公开报道的工作中都涉及液相反应，采用均相贵金属催化剂，需要苛刻的条件，如 50MPa，230°C 以上的高温高压条件，且反应性能低，该领域一直未有突破性进展。本课题组在碳纳米管和分子筛孔道限域体系的催化作用基础方面有多年的研究积累，前期研究结果显示，纳米级孔道内具有催化限域效应，包括选择性富集气体分子、稳定金属纳米团簇以及电子限域效应等，这有可能可以降低反应压力，比如我们最近探索了温和条件下的合成氨反应并取得了一些初步结果。基于此，提出探索限域环境下气相合成气一步法制乙二醇课题，具有重要的意义，为一项极具挑战性的全新探索。

### 推荐意见（是否同意推荐申请优秀博士后奖励基金）：

同意推荐于铁博士申请优秀博士后奖励基金。

合作导师签字

年 月 日