

应用于同步辐射光电离质谱的原位催化高压反应器研制

余圣圣¹, 文武¹, 许鸣皋¹, 杨玖重¹, 毕海林², 王旭迪², 齐飞³, 潘洋¹

(1. 中国科学技术大学国家同步辐射实验室, 安徽合肥 230029; 2. 合肥工业大学机械工程学院, 安徽合肥 230009;
3. 上海交通大学机械与动力工程学院, 上海 200240)

摘要: 研制了一种可与同步辐射真空紫外光电离质谱结合的原位催化高压反应器. 通过在高压反应管末端加工锥形微孔进行一次取样, 再经过石英喷嘴二次取样的方法与质谱相连, 使反应器工作压力范围可从常压至 3.6 MPa. 设计上采用了气体动力学理论计算以及 COMSOL Multiphysics 软件仿真, 并通过实验测量对仿真结果进行了验证. 同时, 在近工况不同压力下对二甲醚羰基化催化制备乙酸甲酯反应进行了原位质谱研究, 发现实时获得的乙酸甲酯选择性随反应压力增加显著提高. 该原位催化高压反应器的成功研制将有助于深入开展高压下气固相催化反应机理研究.

关键词: 高压催化; 同步辐射; 光电离质谱; COMSOL Multiphysics 仿真; 二甲醚羰基化

中图分类号: TH843 **文献标识码:** A **doi:** 10.3969/j.issn.0253-2778.2020.07.002

引用格式: 余圣圣, 文武, 许鸣皋, 等. 应用于同步辐射光电离质谱的原位催化高压反应器研制[J]. 中国科学技术大学学报, 2020, 50(7):880-886.

YU Shengsheng, WEN Wu, XU Minggao, et al. Development of an in situ high-pressure catalytic reactor for synchrotron radiation photoionization mass spectrometry [J]. Journal of University of Science and Technology of China, 2020, 50(7):880-886.

Development of an in situ high-pressure catalytic reactor for synchrotron radiation photoionization mass spectrometry

YU Shengsheng¹, WEN Wu¹, XU Minggao¹, YANG Jiuchong¹, BI Hailin², WANG Xudi², QI Fei³, PAN Yang¹

(1. National Synchrotron Radiation Laboratory, University of Science and Technology of China, Hefei 230029, China;

2. School of Mechanical Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China;

3. School of Mechanical Engineering, Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200240)

Abstract: An in situ high-pressure catalytic reactor which can be coupled with synchrotron radiation vacuum ultraviolet photoionization mass spectrometry was developed. A tapered micro orifice was designed at the top of the high-pressure reaction tube for the first sampling, along with a quartz nozzle downstream connected with the mass spectrometry for the second sampling. Thus, the working pressure range of the reactor could reach from atmosphere to 3.6 MPa. In this design, gas dynamics theory and COMSOL Multiphysics software were applied for simulation, and the simulation results were verified by experimental measurements. The dimethyl ether (DME) carbonylation to methyl acetate reaction under different pressures near working conditions was studied by in situ mass spectrometry simultaneously. It was found that the selectivity of methyl acetate obtained in real time increased significantly with the increase of reaction pressure. The development of the in situ high-pressure catalytic reactor will be helpful to further study gas-solid catalytic reaction mechanism under high pressure.

Key words: high-pressure catalysis; synchrotron radiation; photoionization mass spectrometry; COMSOL Multiphysics simulation; DME carboxylation

0 引言

催化是现代化工应用的重要组成部分^[1, 2], 包括均相、多相催化等过程. 合成氨^[3]、甲醇制烯烃^[4, 5]、费托合成^[6-8]等都是气固两相催化过程. 在这些过程中, 反应物通常要扩散到催化剂表面, 发

生化学吸附, 并在表面活化继而发生化学反应, 随后产物脱附并扩散. 因此, 对这些脱附产物, 尤其是不稳定中间体和自由基的原位探测和表征, 对于了解催化反应机理、指导催化剂设计至关重要.

目前, 探测气相脱附不稳定中间体产物的方法主要有基于原位漫反射的红外光谱技术和基于分

收稿日期: 2020-04-14; 修回日期: 2020-06-01

基金项目: 国家自然科学基金(91845203, 91945302, 92045301)资助.

作者简介: 余圣圣, 男, 1995年生, 硕士. 研究方向: 同步辐射应用. E-mail: yss0318@mail.ustc.edu.cn

通讯作者: 潘洋, 博士/研究员. E-mail: panyang@ustc.edu.cn

子束取样的质谱技术. 红外光谱通过振动峰对一些官能团进行归属, 由于振动峰彼此之间重叠较为严重, 能鉴定出的产物物种非常少, 从而影响实验机理研究的准确性. 超声分子束质谱技术可以将稳定、不稳定气相产物“冷冻”, 并进行实时、在线质谱分析. 结合同步辐射真空紫外光电离的分子束质谱技术(SVUV-PIMS)具有质谱碎片离子少、可分辨同分异构体等特点, 特别适合于气相复杂反应体系的研究. 最近, 焦峰等^[9]利用 SVUV-PIMS 技术原位探测到合成气催化转化中乙酰酮等关键活泼中间产物, 为揭示该催化反应新机理提供了关键证据之一; 罗亮峰等^[10-12]在研究甲烷催化氧化偶联反应时, 也在气相中探测到了甲基自由基的存在, 证实了前人关于甲烷活化脱氢会产生甲基自由基这一猜测; 文武等^[13]在研究甲醇制烯烃过程中, 利用 SVUV-PIMS 原位研究了活泼中间体甲醛在诱导期、稳定期和失活期的变化过程, 明确了反应中甲醛的形成和演化机理. 但由于质谱需工作在高真空条件, 为了匹配质谱接口真空, 一般实验用原位催化探测装置只能工作在低压及近常压环境, 通过取样石英喷嘴(quartz nozzle)差分后与质谱相连, 无法对真实高压环境下的催化反应产物进行原位实时探测分析.

为解决上述问题, 本工作研制了一种可用于 SVUV-PIMS 的原位催化高压反应器. 该反应器在高压反应管末端加工锥形微孔对催化反应产物进行一次取样, 再通过取样石英喷嘴二次取样后与质谱相连, 使反应器工作压力范围可从常压至 3.6 MPa(绝对压力, 下同), 接近或达到很多气固相催化反应的工况条件. 我们在设计上采用了气体动力学理论计算以及 COMSOL Multiphysics 软件仿真, 并通过实验测量对仿真结果进行了验证. 同时, 以二甲醚(DME)羰基化制备乙酸甲酯为催化实验体系验证了该催化高压反应器应用于高压催化反应的可行性.

1 原位催化高压反应器设计

1.1 设计考虑

本工作设计原位催化高压反应器与同步辐射质谱耦合装置如图 1 所示, 安装于国家同步辐射实验室燃烧线站(BL03U), 该光束线光子能量从 7.5 到 22 eV 连续可调, 分辨率为 3000 ($E/\Delta E@10$ eV). 为了抑制高次谐波, 在气体滤波池中通入氩气作为滤波气体, 光束线光子通量约为 10^{13} 光子/秒^[14].

该催化高压反应器的核心包括不锈钢高压反应管、内衬石英管和取样石英喷嘴. 内衬石英管置于高压反应管中, 内外无压差避免直接承压; 高压反应管末端通过激光加工锥形微孔维持反应管内高压; 取样石英喷嘴尖端加工小孔用于取样; 高压反应管与取样石英喷嘴同轴设置, 其出口距离石英喷嘴 1~2 mm. 催化高压反应器同时还包括加热炉、加热套管、低压室、气体控制系统、压力控制系统、真空控制系统等. 工作温度范围为 25~750℃, 工作压力范围为 0.1~3.6 MPa. 高压反应管的压力

由反应管入口处的压力变送器测量并反馈给压力控制系统, 通过调节进气流量控制反应管内压力恒定. 低压室的压力由真空规测量并通过真空控制系统保持恒定.

实验时, 反应气体经质量流量控制器后进入放置催化剂的内衬石英管, 在催化剂表面发生反应后脱附的气体产物经高压反应管出口小孔喷出进入低压室, 再经石英喷嘴取样后, 通过射流膨胀冷却形成超声分子束, 进入真空度更高的电离室. 由于分子束中的产物数密度降低, 碰撞次数减少, 因此一些不稳定中间体和自由基得以保存. 在电离室, 分子束被与之垂直交叉的同步辐射真空紫外光电离. 生成的离子在离子传输装置中经排斥和聚焦电压作用, 被垂直引入飞行时间质谱仪, 离子按质荷比大小依次被 MCP 探测器检测和记录得到质谱图, 从而实现高压催化反应中间产物的原位实时在线检测.

1.2 实验方法

本工作选择以丝光沸石分子筛(HMOR)作为催化剂, 以二甲醚(DME)羰基化制备乙酸甲酯为目标反应的高压催化反应体系, 验证原位催化高压反应器光电离质谱装置应用于高压实际工况下催化反应产物原位探测的可行性. 对于 DME 羰基化制备乙酸甲酯公认的反应机理是 DME 与一氧化碳共同作用在 HMOR 的酸性位点形成乙酰基中间体, 之后 DME 与乙酰基反应生成乙酸甲酯^[15]. 虽然该反应选择性高达 99% 以上, 但是催化剂在使用过程中仍然存在失活速率快、DME 转化率不高等问题, 制约着该反应的进一步工业化, 近年来受到广泛关注^[15-20].

表 1 丝光沸石分子筛的结构和化学性质
Tab. 1 Textural and chemical properties of HMOR

properties	value
SiO ₂ /Al ₂ O ₃ , mass %	36
比表面积, m ² /g	350
结晶度, %	95

实验前, 在内衬石英管中装入约 100 mg 的 30~40 目的 HMOR 催化剂(南开催化剂厂, 中国天津), 详细参数如表 1 所示. 并在催化剂后端塞入少许石英棉轻轻压实, 保证催化剂稳定置于石英管前端. 通入 60 SCCM 氧气(99.999%, 南京特种气体有限责任公司, 中国南京), 在 500℃ 对催化剂进行活化处理, 除去其表面水分和杂质. 在 220℃ 时, 通入二甲醚混合气体(DME:CO:Ar=3:53:44, 南京特种气体有限责任公司, 中国南京)开始催化反应, 流量为 150 SCCM. 所有气体流量均由质量流量控制器(GM50A, MKS Instruments, Inc., U. S. A.)进行控制, 由压力变送器(DMP331Pi, BD SENSORS, Germany)监测催化高压反应器内压力的变化.

1.3 高压反应管壁厚设计

本工作设计的高压反应器最大工作压力 P_{\max} 为 3.6 MPa, 设计使用温度为 25~700℃. 采用厚壁圆筒应力分析和第三强度理论^[21]对高压反应管壁厚进行计算, 如式(1)所示:

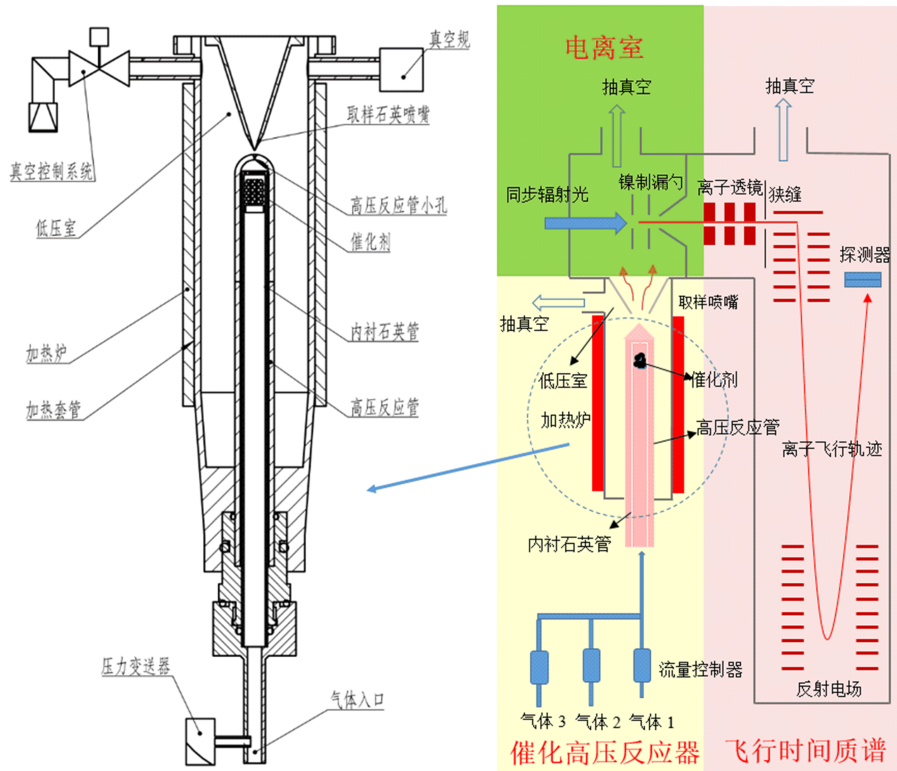


图 1 催化高压反应器结构和光电离质谱装置示意图

Fig. 1 Schematic of high-pressure catalytic reactor and photoionization mass spectrometry

$$\delta \geq R_i \left(\sqrt{\frac{[\sigma]'\phi}{[\sigma]'\phi - 2P}} - 1 \right) \quad (1)$$

式中, δ 为耐压管设计壁厚, R_i 为耐压管内径, $[\sigma]'$ 为许用应力, P 为耐压管设计压力, ϕ 为焊接接头系数.

1.4 气体动力学理论计算

实验时, 气体由反应管入口一侧进入, 再通过小孔从另一侧喷出至低压室, 当流入和流出气体达到平衡后, 反应管内部会形成稳定的压力. 上述过程可简化为图 2 的气体膨胀过程, 其中 P_1 为反应管压力(区域 I), P_2 为低压室压力(区域 II), A_0 为小孔的面积.

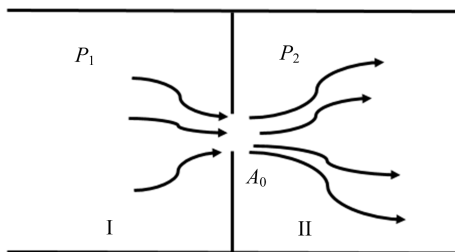


图 2 气体通过小孔示意图^[22]

Fig. 2 Schematic diagram of gas passing through a small hole^[22]

根据气体动力学^[22], 气体从区域 I 经小孔流入区域 II 时, 当 $P_2/P_1 >$ 临界值(对于双原子分子为 0.528)时, 此时流量 Q_n 与 P_2 有关, 流量与压力关系如下所示:

$$Q_n = \sqrt{\frac{2\gamma}{\gamma-1}} \frac{RT}{M} x^{\frac{1}{\gamma}} \sqrt{1-x^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}} P_1 A_0 \quad (2)$$

$P_2/P_1 <$ 临界值时, 此时为壅塞状态, 流量与 P_2 无关, 流量 Q_n 与压力关系如下所示:

$$Q_n = P_1 A_0 \sqrt{\gamma \times T \times \frac{R}{M}} \sqrt{\left(\frac{\gamma}{\gamma+1}\right)^{\frac{\gamma+1}{\gamma-1}}} \quad (3)$$

式中, Q_n 为黏滞流时气体通过小孔的流量 [$\text{Pa} \cdot \text{m}^3/\text{s}$], R 为摩尔气体常数 [$8.3143 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$], T 为气体温度 [K], M 为气体摩尔质量 [$\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$], A_0 为小孔面积 [m^2], γ 为绝热系数 ($\gamma = C_p/C_v$, C_p 为比定压热容, C_v 为比定容热容), x 为压力比 ($x = P_2/P_1$), P_1 为 I 区压力 [Pa], P_2 为 II 区压力 [Pa].

本工作设计的高压反应管小孔形状为收缩喷管类型, 且要求 $P_2 < P_1$, 所以实际计算流量时需要计算 P_2/P_1 值, 若 $P_2/P_1 >$ 临界值则应用式(2), $P_2/P_1 <$ 临界值则应用式(3), 且对于收缩喷管型的实际小孔面积($A_{\text{实际}}$)有^[23]

$$A_{\text{实际}} = \{0.60A_0, \text{当 } P_1 \approx P_2; 0.86A_0, \text{当 } P_1 > P_2\} \quad (4)$$

综合式(2)~(4), 并且在实际应用过程中, 该高压反应管内部压力 P_1 大于外部环境 P_2 , 因此计算实际所需流量均需乘以修正因子 0.86, 即 $Q_{n\text{实际}} = 0.86Q_n$. 通过上述计算和修正, 即可获得不同小孔尺寸、不同气体流量下高压反应器的实际工作压力.

1.5 COMSOL Multiphysics 仿真

为了考虑真实气体之间的碰撞及气体与管壁之间的碰撞, 本工作同时采用 COMSOL Multiphysics 软件进行仿真. COMSOL Multiphysics 软件以有限元法为基础理论, 通过求

解偏微分方程组(多场)或者偏微分方程(单场),从而实现不同真实物理过程的仿真和求解过程. 本工作仿真选用高马赫数层流物理模块,模拟控制 N_2 以不同流量在高压反应器内部的压强分布、速度场分布和温度场分布的多物理场分布.

对于上述仿真过程使用 COMSOL Multiphysics 中的高马赫数层流物理模块进行有限元分析,基于以下四点假设^[24]:

①假设分子束是牛顿流体,并且满足纳维斯托克斯方程(N-S 方程)、连续性方程和能量守恒方程;

②假设流体是稳定、轴对称、各向同性、绝热的层流;

③假定仿真过程中腔体内的气体处于理想状态;

④分子束的热导率满足傅里叶定律:
 $\vec{q} = -K \nabla T$.

基于上述假设,通过求解 N-S 方程、连续性和能量守恒的组合方程,可以模拟分子束的物理过程. 物理过程的本质是基于 N-S 方程:

$$\rho \frac{\partial \vec{u}}{\partial t} + \rho(\vec{u} \cdot \nabla) \vec{u} = \vec{F} - \nabla P + \mu \nabla^2 \vec{u} + \frac{\mu}{3} \nabla(\nabla \cdot \vec{u}) \quad (5)$$

分子束的密度和速度进一步满足下列连续性方程:

$$\nabla \cdot (\rho \vec{u}) = 0 \quad (6)$$

整个过程满足如下式所示的能量守恒条件:

$$\rho c_v (\vec{u} \cdot \nabla) T = K \nabla^2 T - \rho(\nabla \cdot \vec{u}) T \quad (7)$$

在模拟过程中假定气体符合理想气体状态方程:

$$P = \rho RT \quad (8)$$

需要指出的是,式(8)是对实际情况的近似,因为腔体中的气体显然不是处于稳定状态,也不是理想状态. 然而,在相关领域的其他研究人员也使用了这种近似方法^[25,26].

通过对上述公式的求解可以得到系统的速度场,进一步的可以得到马赫数:

$$M_a = \frac{u}{c}; c = \sqrt{\gamma RT} \quad (9)$$

在上述公式中,参数 ρ 代表流体质量密度, \vec{u} 代表流体速度场, \vec{F} 代表单位体积的外力, μ 代表黏滞系数, c_v 代表等容比热容, T 代表温度, K 代表热导率, c 定义为声速, R 代表理想气体状态方程常数, γ 代表 $\frac{c_v}{c_p}$.

仿真可以直观获得反应器内部的速度场、温度场、压力场等分布,更好地理解实际过程中反应器内部各参数的变化. 高压反应器区域简化图如图 3(a)所示,其中反应器内部、锥孔和反应室三部分的局部区域构成高压反应器仿真边界条件(图 3(a)圆圈内部所示),如图 3(b)所示.

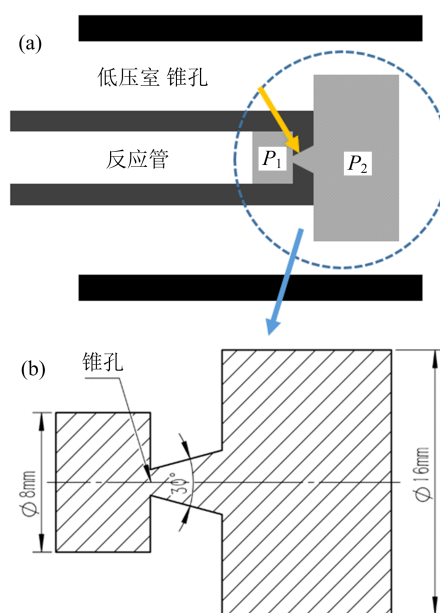


图 3 (a)高压反应器简化视图;(b)高压反应器仿真边界条件
 Fig. 3 (a) Simplified view of high-pressure reactor. (b) Simulation of boundary conditions in the high-pressure reactor

2 结果与讨论

2.1 高压反应管壁厚计算

本工作设计的高压反应器材质为 304 不锈钢,最大工作压力 P_{max} 为 3.6 MPa,设计使用温度为 25~700 °C. 设计压力 P 取 $P = 1.5 P_{max}$,则 P 为 5.4 MPa,700 °C 时许用应力 $[\sigma]' = 27$ MPa,对于厚壁圆筒设计 ϕ 通常取 0.85. 将上述数值代入式(1),得到 $\delta = 1.4975$ mm,即反应器承受压力的不锈钢高压反应管壁厚为 1.5 mm.

2.2 压力实验测量

本工作设计了 4 种规格的高压反应管,锥孔孔径分别为 200、150、100 和 50 μm ,锥角 30°,由于加工误差,实际微孔孔径分别为 180 ± 10 、 150 ± 10 、 90 ± 10 和 50 ± 10 μm ,锥角 $30 \pm 5^\circ$. 实验测量了三种规格高压反应管内压力 P_1 与进气流量 Q_n 的关系,测试气体为 N_2 (99.999%,南京特种气体有限责任公司,中国南京),通过质量流量控制器(GM50A, MKS Instruments, Inc., U. S. A.)调节流量,低压室压力 P_2 为常压,0.1 MPa. 高压反应管内压力 P_1 由压力变送器测量(DMP331Pi, BD SENSORS, Germany)(量程 0.1~2.0 MPa,测量精度 0.05% FSO,工作温度范围 -40~125 °C,温漂 0.35% FSO,温度补偿范围 0~80 °C). 由于气体进入反应器后需要一段时间才能稳定,所有测试数据都是平衡 20 min 后获得,测试结果如表 2 所示.

实验数据显示,随着气体流速的增加,四种不同规格反应管压力均得以增加,且孔径越小,压力增加得越快,其中孔径最小的反应器(ID: 50 μm)压力增加了近 8 倍.

表 2 反应器内 N_2 压力随流量变化情况Tab. 2 The variation of reactor pressure with the change of N_2 flowrates

流量/ SCCM	反应器内压力(绝对压力, 室温)/ MPa			
	ID: 180 μm	ID: 150 μm	ID: 90 μm	ID: 50 μm
50	—	—	—	0.234
100	—	—	—	0.503
200	0.117	0.139	0.271	1.141
300	0.135	0.176	0.395	1.608
400	0.161	0.220	0.522	—
500	0.190	0.270	0.646	—
600	0.222	0.323	0.773	—
700	0.257	0.371	0.896	—
800	0.292	0.423	1.019	—
900	0.327	0.474	1.141	—
1000	0.362	0.524	1.264	—

[注]① SCCM (standard cubic centimeter per minute), 标况 cm^3/min . ② 180、150、90 μm 孔径高压管未测 50、100 SCCM 流量下的数据. ③ 由于到达压力变送器量程上限, 50 μm 孔径高压反应管未测 400 SCCM 以上流量时的数据.

2.3 气体动力学计算与仿真验证

以微孔孔径 $180 \pm 10 \mu\text{m}$, 高压反应管内压力 P_1 为 0.327 MPa, 低压室压力 P_2 为 0.1 MPa 为例, 图 4 给出了利用 COMSOL 仿真软件计算得到的高压反应器的速度场分布、温度场分布及压力场分布. 从图 4(a) 可以看出, 气体流动速度在催化高压反应器内分布有一定差异性, 特别是在锥度 30° 的小孔出口地方, 气体速度变化比较剧烈. 从图 4(b) 可以看出气体从小孔喷出后由于分子束体积急剧膨胀, 导致温度骤降形成超声分子束向外扩散. 图 4(c) 是反应器的整体压力分布仿真模拟结果, 其压力分布在小孔处也存在一定差异和变化.

实验测试结果与气体动力学理论计算结果以及 COMSOL Multiphysics 仿真结果比较如图 5 所示. 可以看出, 四种孔径尺寸反应器的测试结果与理论计算和仿真结果在趋势上基本吻合, 但随着孔径尺寸越来越小, 气体流量越来越大, 三者的偏差也越来越大. 一方面, 加工过程孔径越小相对误差越大, 导致小孔径实验理论值偏差较大; 另一方面, COMSOL Multiphysics 仿真中考虑了气体间摩擦、气体与管壁碰撞等因素, 这些在气体动力学理论计算时均未考虑, 导致 COMSOL Multiphysics 仿真的大部分压力结果较理论计算结果都偏小.

2.4 二甲醚羰基化高压催化反应产物原位实时在线探测

图 6 展示了 1.0 MPa 和 0.1 MPa 压力条件下二甲醚羰基化高压催化反应产物的原位实时在线半定量光电质谱图. 其中, 1.0 MPa 实验采用 50 μm 孔径反应管, 0.1 MPa 实验采用 180 μm 孔径反应管. 反应温度均为 220 $^\circ\text{C}$, 光子能量为 11 eV, 探测时间为通入二甲醚混合气体刚开始发生催化反应的 0~60 s.

当反应压力为 0.1 MPa 时, 探测到甲醇 ($m/z = 32$)、二甲醚 ($m/z = 46$)、乙酸甲酯 ($m/z = 74$) 和

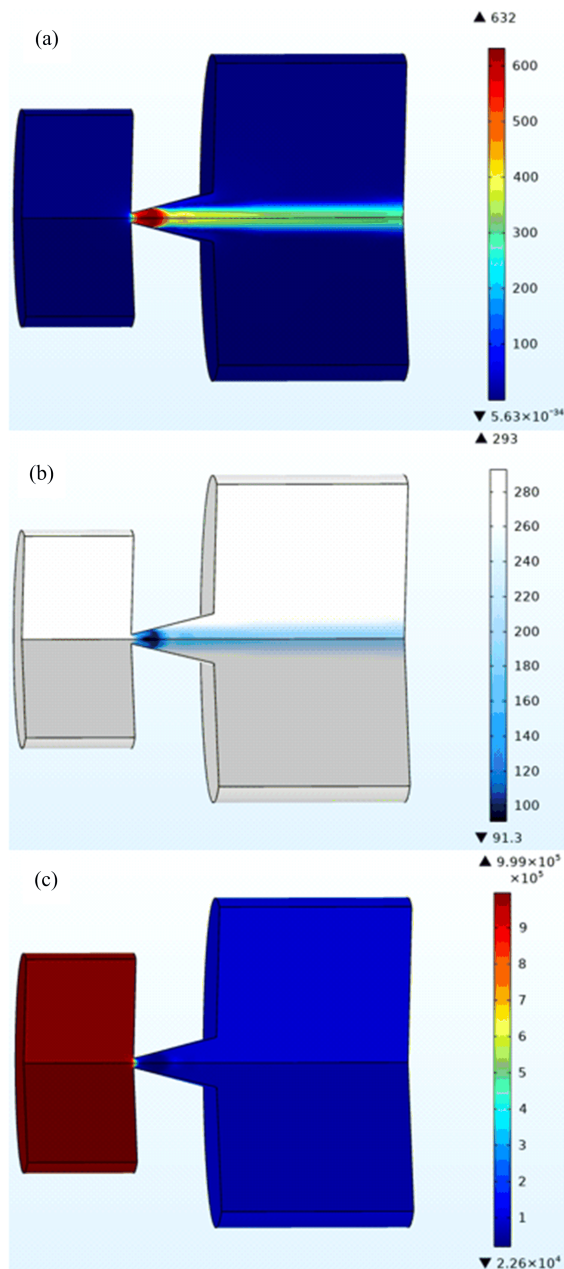


图 4 (a) 高压反应器的速度场仿真模拟结果 (a), 温度场仿真模拟结果 (b) 和压力场仿真模拟结果 (c)

Fig. 4 Simulation results of velocity field (a), simulation results of temperature field (b) and simulation results of pressure field (c) in the high-pressure reactor

高碳链烷烃 C_8-C_{12} ($m/z = 114, 142$ 和 170) 等主要物种, 其中二甲醚/甲醇为反应物, 乙酸甲酯为反应产物, 高碳链烷烃为反应副产物. 当更换反应管, 压力升高到 1.0 MPa 时, 反应物二甲醚/甲醇相对强度降低转化率提高, 反应产物乙酸甲酯相对强度显著增加, 副产物高碳链烷烃相对强度大大减少几乎没有生成.

结果显示, 二甲醚羰基化制备乙酸甲酯催化反应过程中, 乙酸甲酯的产率与选择性随反应压力增加进一步提高, 这和文献报道的结果一致^[15, 27-29], 说明本工作研制的高压反应器结合同步辐射光电

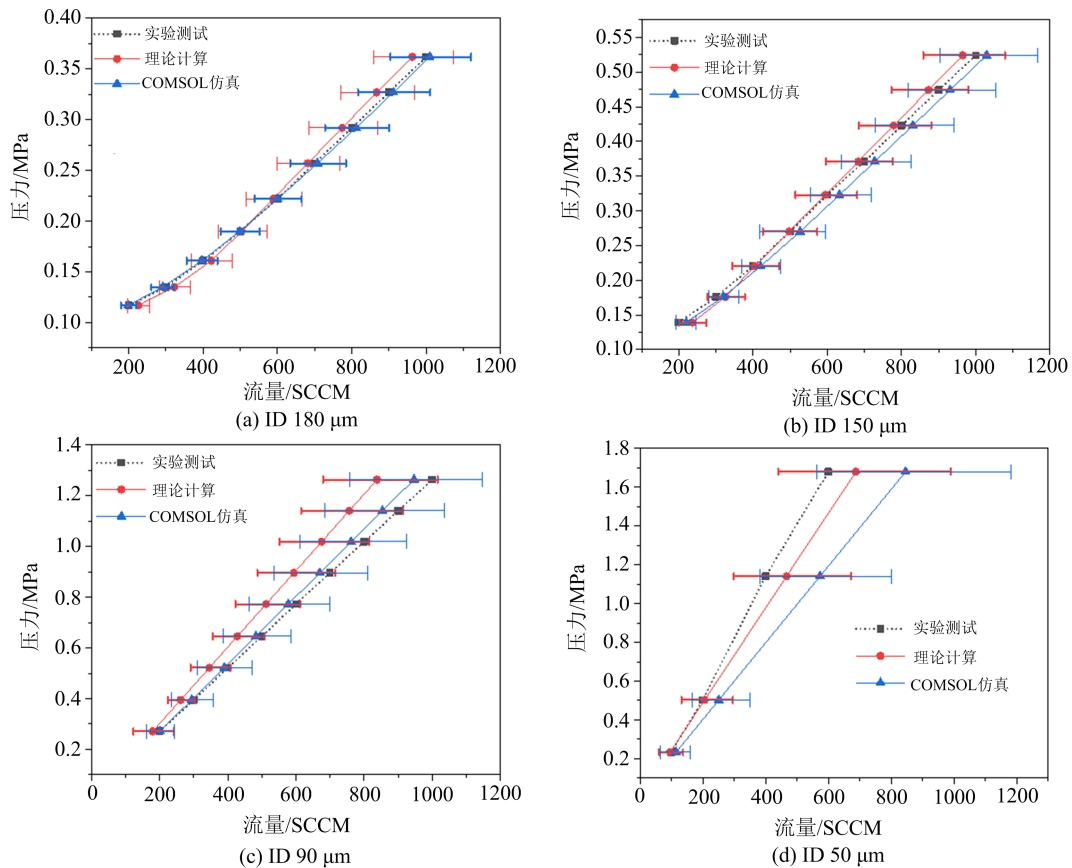


图 5 实验、理论计算和 COMSOL Multiphysics 仿真获得的气体流量和反应器压力关系
 Fig. 5 Relationship between flow rate and reactor pressure obtained from experiments, theoretical calculation and COMSOL Multiphysics simulation

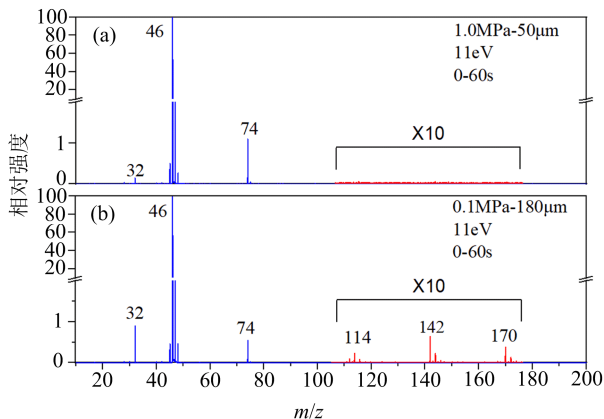


图 6 反应压力为 1.0 MPa 和 0.1 MPa 的反应物及产物质谱图
 Fig. 6 Mass spectra of reactants and products at reaction pressures of 1.0 MPa and 0.1 MPa

离子谱装置适用于气固相高压催化产物的原位实时在线快速探测。

3 结论

本文研制了一种结合同步辐射光电离质谱的原位催化高压反应器,对该反应器机械结构和壁厚进行了设计和计算,确保反应器结构的安全性和可靠性.实验测试了 180、150、90 和 50 μm 四种不同尺寸孔径反应器流量和压力的关系,并通过气体动

力学理论公式计算和 COMSOL Multiphysics 仿真得出不同孔径气体压力和流量的关系,与实验测试结果比较基本吻合.同时利用 COMSOL Multiphysics 仿真得到了高压反应器内速度场、温度场和压力场分布.最后,在 1.0 MPa 和 0.1 MPa 反应压力下原位探测了 DME 羰基化制备乙酸甲酯的催化产物分布,对 DME 羰基化催化产物进行了定性和半定量测量.实验结果表明,乙酸甲酯产率与选择性随反应压力增加而显著提高.该反应器的成功研制将进一步拓展同步辐射原位催化质谱应用领域,未来将进一步开展催化中间产物的定量实验测量,有助于开展高压催化反应机理研究.

参考文献 (References)

- [1] MANZER L E. Toward catalysis in the 21st century chemical industry[J]. Catalysis Today, 1993, 18(2): 199-207.
- [2] SCHMIDT F. The importance of catalysis in the chemical and non-chemical industries [J]. Basic Principles in Applied Catalysis, 2004, 35(17): 3-16.
- [3] GIDDEY S, BADWAL S. Review of electrochemical ammonia production technologies and materials [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2013, 38(34): 14576-14594.
- [4] YARULINA I, CHOWDURY A D, GASCON J, et al. Recent trends and fundamental insights in the methanol-

- to-hydrocarbons process [J]. *Nature Catalysis*, 2018, 1 (6): 398-411.
- [5] OLSBYE U, SVELLE S, BJORGEN M, et al. Conversion of methanol to hydrocarbons: How zeolite cavity and pore size controls product selectivity [J]. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2012, 51 (24): 5810-5831.
- [6] AIL S S, DASAPPA S. Biomass to liquid transportation fuel via Fischer Tropsch synthesis: Technology review and current scenario [J]. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 2016, 58: 267-286.
- [7] ZHONG L S, YU F, AN Y L, et al. Cobalt carbide nanoprisms for direct production of lower olefins from syngas [J]. *Nature*, 2016, 538(7623): 84-87.
- [8] WEI J, GE Q J, SUN J, et al. Directly converting CO₂ into a gasoline fuel [J]. *Nature Communications*, 2017, 8: Article number 15147.
- [9] JIAO F, LI J J, PAN X L, et al. Selective conversion of syngas to light olefins [J]. *Science*, 2016, 351(6277): 1065-1068.
- [10] HOU Y H, HAN W C, XIA W S, et al. Structure sensitivity of La₂O₃CO₃ catalysts in the oxidative coupling of methane [J]. *ACS Catalysis*, 2015, 5(3): 1663-1674.
- [11] OTSUKA K, JINNO K, MORIKAWA A, et al. Active and selective catalysts for the synthesis of C₂H₄ and C₂H₆ via oxidative coupling of methane [J]. *Journal of Catalysis*, 1986, 100(2): 353-359.
- [12] NGUYEN T N, NHAT T P, TAKIMOTO K, et al. High-throughput experimentation and catalyst informatics for oxidative coupling of methane [J]. *ACS Catalysis*, 2019, 10: 921-932.
- [13] WEN W, YU S S, PAN Y, et al. Formation and fate of formaldehyde in methanol-to-hydrocarbon reaction: In situ synchrotron radiation photoionization mass spectrometry study [J]. *Angewandte Chemie*, 2020, 132 (12): 4903-4908.
- [14] ZHOU Z Y, DU X W, QI F, et al. The vacuum ultraviolet beamline/endstations at NSRL dedicated to combustion research [J]. *Journal of Synchrotron Radiation*, 2016, 23(4): 1035-1045.
- [15] CHEUNG P, BHAN A, IGLESIA E, et al. Selective carbonylation of dimethyl ether to methyl acetate catalyzed by acidic zeolites [J]. *Angew Chem Int Ed Engl*, 2006, 45 (10): 1617-1620.
- [16] HE T, REN P G, LIU X C, et al. Direct observation of DME carbonylation in the different channels of H-MOR zeolite by continuous-flow solid-state NMR spectroscopy [J]. *Chemical Communications*, 2015, 51 (94): 16868-16870.
- [17] LIU J L, XUE H F, SHEN W J, et al. Dimethyl ether carbonylation to methyl acetate over HZSM-35 [J]. *Catalysis Letters*, 2010, 139(1-2): 33-37.
- [18] XUE H, HUANG X Y, SHEN W J, et al. Selective dealumination of mordenite for enhancing its stability in dimethyl ether carbonylation [J]. *Catalysis Communications*, 2013, 37: 75-79.
- [19] BORONAT M, MARTINEZ C, CORMA A. Mechanistic differences between methanol and dimethyl ether carbonylation in side pockets and large channels of mordenite [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2011, 13(7): 2603-2612.
- [20] CHEUNG P, BHAN A, IGLESIA E, et al. Site requirements and elementary steps in dimethyl ether carbonylation catalyzed by acidic zeolites [J]. *Journal of Catalysis*, 2007, 245(1): 110-123.
- [21] 董大勤, 袁凤隐. 压力容器设计手册 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2005: 191.
- [22] 达道安. 真空设计手册 [M]. 第 3 版. 北京: 国防工业出版社, 2004: 102-103.
- [23] JOUSTEN K. *Handbook of Vacuum Technology* [M]. Weinheim, Germany: Wiley-VCH, 2016.
- [24] HE X, FENG X, ZHONG M, et al. The influence of Laval nozzle throat size on supersonic molecular beam injection [J]. *Journal of Modern Transportation*, 2014, 22: 118-121.
- [25] GASSER I, RYBICKI M. Modelling and simulation of gas dynamics in an exhaust pipe [J]. *Applied Mathematical Modelling*, 2013, 37(5): 2747-2764.
- [26] WANG L P, QIU A C, KUAI B, et al. Study of the gas-puff line mass and density from Laval nozzle [J]. *High Power Laser & Particle Beams*, 2005, 17 (2): 295-298.
- [27] HE T, LIU X C, BAO X H, et al. Role of 12-ring channels of mordenite in DME carbonylation investigated by solid-state NMR [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2016, 120(39): 22526-22531.
- [28] HUANG S Y, LI Y, MAX B, et al. Enhanced activity of Ce-incorporated MOR in DME carbonylation through tailoring the distribution of Bronsted acid [C] // 253rd ACS National Meeting & Exposition. Washington DC: American Chemical Society, 2017.
- [29] XUE H F, HUANG X M, SHEN W J, et al. Dimethyl ether carbonylation to methyl acetate over nanosized mordenites [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2013, 52(33): 11510-11515.