



第九届
全国化学工艺年会
论文集

上

中国石油大学（北京）重质油国家重点实验室 编

中国石化出版社

第九届全国化学工艺 年会论文集

(上)

中国石油大学(北京)重质油国家重点实验室 编

3

中国石化出版社

图书在版编目(CIP)数据

第九届全国化学工艺年会论文集/中国石油大学(北京)
重质油国家重点实验室编.
—北京:中国石化出版社,2005
ISBN 7-80164-722-X

I.第… II.中… III.①化学-学术会议-文集
②化学工业-学术会议-文集 IV.①O6-53 ②TQ-53

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2005)第 023631 号

中国石化出版社出版发行

地址:北京市东城区安定门外大街 58 号

邮编:100011 电话:(010)84271850

读者服务部电话:(010)84289974

<http://www.sinopec-press.com>

E-mail: press@sinopec.com.cn

北京精美实华图文制作中心排版

河北天普润印刷厂印刷

新华书店北京发行所经销

*

787×1092 毫米 16 开本 110.5 印张 2821 千字

2005 年 4 月第 1 版 2005 年 4 月第 1 次印刷

定价:300.00 元(上、下册)

前 言

受中国化工学会化学工艺专业委员会的委托，第九届全国化学工艺学术年会于2005年4月18日至20日在北京召开，这是我国化学工艺界的一次盛会，会议的主题为“资源环境和谐发展”。这次年会由中国石油大学(北京)重质油国家重点实验室承办，太原理工大学煤科学与技术教育部重点实验室协办。

本次会议得到国内广大化工界人士的热情响应，共收到论文363篇，录用347篇，分四个专题：工艺过程的化学与工程基础、催化剂与催化反应工程、过程集成与装备及能源环境与材料，内容涉及近3年来国内化学工艺学科科研的热点和各方向的研究进展。年会论文集由中国石化出版社出版发行，中国学术期刊网为论文集制做光盘并收入中国重要学术会议数据库。

本次会议是我国化学工艺科技工作者相互交流科研成果的机会，也是我国近3年来化学工艺学科成就的集中总结与展示。会议受到了有关各方同仁的热情关心和支持，在此特向他们表示衷心的感谢，也向各位代表、论文作者以及其他所有参与或支持本届会议的单位和个人表示衷心感谢！

由于时间非常紧迫，论文编排工作量相当大，难免疏漏之处，敬请作者、读者批评指正。

会议筹备组

2005.4

上册目录

- 1001 SDS 存在条件下 CH_4 - C_2H_4 混合体系的水合物相平衡研究
..... 黄强 张凌伟 陈光进 丁艳明 王秀林(1)
- 1002 甲烷水合物生成实验研究
..... 郝文峰 樊栓狮 梁德清 田龙 杨向阳(8)
- 1003 甲苯-2,4-二氨基甲酸甲酯的催化合成及乙酸锌催化剂再生方法研究
..... 王桂荣 李芳 赵新强 王延吉(13)
- 1004 热致相分离聚丙烯平板微孔膜蒸馏海水淡化研究
..... 唐娜 马敬环 刘家祺 李俊台(17)
- 1005 过氧化氢溶液中离子交换平衡的研究
..... 马敬环 刘家祺 唐娜(22)
- 1006 烯丙基咪唑离子液体的合成与溶液性能
..... 高歌 徐海涛 赵大成 徐鹏 张明 刘凤岐(27)
- 1007 芳烃/烷烃的离子液体型萃取剂及相关基础研究
..... 孙研 纪德军 张国甫 刘艳升 严峻 胡玉峰(28)
- 1008 池沸腾传热强化及阻垢研究 李铁凤 任晓光 宋永吉 程刚(35)
- 1009 ANG 中吸附热效应的研究进展 张淮浩 陈进富(42)
- 1010 正交法研究 A/S/P 及矿化度各因素对原油油水界面剪切粘度的影响
..... 王慧云 李明远 吴肇亮 林梅钦(47)
- 1011 电化学控制离子交换 NiHCF 薄膜的离子选择性研究 郭金霞 郝晓刚(51)
- 1012 利用热重分析方法验证油页岩和煤共热解过程中发生协同作用的现象
..... 修健 张秋民 关琚 何德民 许英梅(57)
- 1013 活性炭脱除 CS_2 的吸附模型与吸附机理的研究 郭波 李春虎 谢克昌(63)
- 1014 介质对微溶电解质溶解度影响的热力学分析
..... 刘昉 田从学 张昭 彭少方(69)
- 1015 表面活性剂对氢在铬电极上极化曲线的影响 钟福新(75)
- 1016 轻质油品电化学催化氧化脱硫-电解体系的研究
..... 王文波 汪树军 张伟 刘红研(79)
- 1017 超声对 Cr^{3+} 电化学阳极氧化生成 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 瞬时电流效率的影响
..... 周涛林 王雅琼 许文林(85)
- 1018 气体扩散电极在光电催化氧化水中苯酚的应用
..... 张继平 樊彩梅 孙彦平 王韵芳 丁光月 刘世斌(89)

- 1019 电化学溶解 - 沉淀法回收硫化氢制备氢气和硫化锌的研究
..... 王小明 汪树军 刘红研 厉建祥(95)
- 1020 硫化氢间接电解制氢的电极载铂方法研究 黄海燕 俞英 贾旭(101)
- 1021 高温煤气脱硫剂还原行为的动力学表征
..... 樊惠玲 谢克昌 李春虎 上官炬 郭汉贤(106)
- 1022 甲醇气相氧化羰基化合成碳酸二甲酯产物气相色谱分析 李茜 李忠(112)
- 1023 化学化工中的非平衡现象及其研究进展 孙守峰 高金森 鲍晓军(114)
- 1024 复合 MDEA 溶剂选择性脱除混合气中 H_2S 陆建刚 王连军(122)
- 1025 吸附式低温干燥马铃薯粒干燥模型的研究
..... 孙庆梅 朱跃钊 陈海军 韩海涛 崔群 姚虎卿(129)
- 1026 固载石墨的聚乙烯醇膜的制备与渗透蒸发分离性能研究
..... 彭福兵 陆连玉 胡昌来 姜忠义(130)
- 1027 玫瑰香精微胶囊粒径大小及分布的影响因素 冯薇 葛艳蕊 王奎涛(135)
- 1028 负载金属改性的活性炭纤维的脱硫性能的研究
..... 胡永琪 王建英 赵风云 刘润静 赵瑞红(139)
- 1029 异丙醇 - 水共沸物系分离技术进展 王惠媛 许松林(145)
- 1030 聚乙烯醇 - 壳聚糖共混膜渗透蒸发分离苯/环己烷的研究
..... 陆连玉 彭福兵 姜忠义 王江辉(151)
- 1031 膜法用于提纯莲心碱实验研究 王艳强 姜忠义 吴洪(157)
- 1032 PDMS/PVDF 中空纤维复合膜分离有机蒸气的研究
..... 何春红 刘家祺 张晓辉(162)
- 1033 $BaO/\gamma-Al_2O_3$ 同时吸附脱除 NO 和 SO_2 的研究
..... 陈英 王乐夫 陈小平 李雪辉(168)
- 1034 超临界条件下正癸烷的催化裂解研究 ... 王占卫 张香文 米镇涛 郝伟华(175)
- 1035 液下辉光放电等离子体行为的实验研究 成贝贝 张九林 陈 砾(180)
- 1036 等离子体转化天然气和水制甲醇 王保伟 许根慧(185)
- 1037 重质油超临界流体深度梯级分离工艺基础
..... 赵锁奇 许志明 孙学文 徐春明(190)
- 1038 催化裂化汽油液相脱硫吸附的研究
..... 虞琦 徐铁军 傅承碧 宋育红 周亚松(192)
- 1039 煤焦油加工技术 王军(196)
- 1040 塔河渣油深度减粘技术研究 ... 李鹤鸣 杨涛 王军 贾永忠 贾丽 杨光(201)
- 1041 克拉玛依稠油减渣热转化前后的性质结构研究
..... 许志明 刘统华 孙学文 赵锁奇(205)
- 1042 华北减压渣油脱油沥青与催化裂化油浆混合减粘裂化工艺条件研究
..... 赵睿 李瑞丽 高金森(212)
- 1043 催化裂化油浆综合利用途径新探 杨基和 徐鸽 华秋平 张军 祝平(219)
- 1044 喷气燃料中悬浮物脱除精制工艺的研究 ... 朱岳麟 张艳丽 李强 熊常健(225)

1045	室温离子液体络合萃取催化裂化柴油碱性氮化物研究	曹祖宾 李丹东 高鹏 张姝妍 (231)
1046	重油催化裂化反应装置预提升段工艺研究进展	张晓松 徐春明 高金森 (237)
1047	辽河超稠油脱水工艺技术的开发	武本成 朱建华 蒋昌启 (242)
1048	膨胀床加氢催化剂预硫化工序的研究	祁兴国 王鉴 董群 于春梅 张志华 田然 (248)
1049	辅助提升管催化汽油改质在线取样研究	高金森 徐春明 (253)
1050	带辅助提升管的重油催化裂化装置工艺标定及在线取样分析	董孝利 姚爱智 高金森 徐春明 (259)
1051	在两种反应器中等离子体煤气化的比较	庞先勇 李松栋 吕永康 (267)
1052	不同煤阶煤的表面含氧官能团研究	秦育红 赵清艳 李敏 (274)
1053	粒度对等离子体煤气化的影响	申曙光 鲍卫仁 曹青 吕永康 (279)
1054	微乳液型助滤剂中各组分对煤的脱水“协同效应”	孙冬 谢克昌 李春虎 (284)
1055	煤分子工程及其关键问题的进展	曾凡桂 谢克昌 (289)
1056	平朔煤溶剂抽提物的凝胶色谱分析	叶翠平 冯杰 李文英 谢克昌 (299)
1057	氮肥工业与一碳化工相互促进与共同发展	房鼎业 (303)
1058	己内酰胺循环利用技术的开发	许保云 尚会建 杜嘉英 郑学明 (309)
1059	变压吸附(PSA)脱除 CO ₂ 技术在我厂液氨生产上的应用	周俊生 (312)
1060	药厂废溶媒中四氢呋喃的回收	许松林 任艳奎 栾礼侠 (315)
1061	糠醛废水中的醋酸回收工艺的研究	张晓辉 刘家祺 贾彦雷 陈亚萍 (320)
1062	重钙一步脱氟制饲料级磷酸氢钙的新工艺研究	伏红玉 (326)
1063	在线式 FCC 平衡催化剂磁分离回收工艺技术研究	郑卫平 董守平 顾春来 张荣克 (332)
1064	木薯茎秆的生物质气化工艺研究	周海伦 孙健 陈砺 王红林 (338)
1065	戊二醛消毒剂的分离工艺研究	栾礼侠 许松林 任艳奎 (344)
1066	利用 P 型粘结剂制煤棒技术研究	周俊生 刘芳 (349)
1067	乙基纤维素合成用稀释剂的实验研究	李洪青 邹华生 刘会冲 (353)
1068	等离子体引发马来酸酐水溶液聚合的新工艺研究	张广清 黎钢 金付强 何彦刚 (357)
1069	机械活化对木薯淀粉糊粘度的影响	黄祖强 童张法 黎铨海 叶少峰 潘柳萍 章学江 (362)
1070	络合沉淀法制备茶多酚工艺中络合剂的循环利用及 Fe ³⁺ 影响研究	龙春梅 李晶晶 蒋文伟 (366)
1071	超声辐射作用对间苯二酚溶液降解的影响的研究	王凤翔 卞炜 吕效平 (371)
1072	动态超声波原油脱盐的实验研究	谢伟 叶国祥 蔡永伟 吕效平 韩萍芳 彭飞 (376)

- 1073 超声波和微波联合氧化脱除煤中有机硫的研究
..... 米杰 任军 王建成 鲍卫仁 谢克昌(381)
- 1074 国内外绿色化学开展情况综述 李钟模(386)
- 1075 加热速率和粒径对聚乙烯在超临界水中转化的影响
..... 苏晓丽 张荣 赵玉龙 毕继诚(396)
- 1076 重油催化裂解实验及动力学模型研究 孟祥海 徐春明 高金森 李丽(400)
- 1077 油浆及其 SARA 族组分的热重反应特性研究 高岱巍 高金森 徐春明(408)
- 1078 华北石化 C4 烃类催化转化反应条件的实验研究
..... 张刘军 高金森 徐春明(414)
- 1079 甲苯液相氧化反应动力学及过程模拟 唐盛伟 刘长军 梁斌(421)
- 1080 正戊烷异构化反应条件及反应动力学 宋华 王宝辉 李峰(430)
- 1081 影响天然气保存的 TSR 反应动力学研究 岳长涛 李术元(435)
- 1082 催化裂化汽油选择性氧化脱硫研究
..... 赵地顺 周二鹏 王春芳 马四国 刘翠微 李翔宇(441)
- 1083 高温高压水中有机质热解行为的原位观测 ... 陈晋阳 朱宪 张红 郑海飞(447)
- 1084 氨基磺酸催化合成棕榈酸异辛酯 陈红 张晓娟 贾长英 郭巍(454)
- 1085 低温等离子体用于甲烷和二氧化碳制备合成气反应的研究
..... 李振花 夏满银 王保伟 许根慧(459)
- 1086 反应器型式对甲烷低温等离子体转化制 C₂ 烃的影响
..... 吕静 李振花 王保伟 许根慧(460)
- 1087 等离子体热解煤制乙炔的研究 鲍卫仁 吕永康(465)
- 1088 煤热解过程中 NH₃ 和 HCN 的释放 常丽萍 谢克昌 李春柱(470)
- 1089 醋酸溶液中硝基苯催化加氢合成对氨基苯酚及直接合成对乙酰氨基酚(APAP)
工艺探索 张海涛 王淑芳 赵茜 李芳 赵新强 王延吉(476)
- 1090 豆甾醇与琥珀酸酐单酯化反应工艺研究 ... 邵强 计明洁 王雅琼 许文林(480)
- 1091 乳链菌的开发与应用进展 汪多仁(484)
- 1092 天然维生素 E 的开发与应用进展 汪多仁(489)
- 1093 Drug Delivery System and Particle Formation with Supercritical Fluid Technology
..... Wang Xue-Jun Xu Zhen-Liang Zhao Suo-Qi(495)
- 1094 一种制备单 2-HP- β -CD 的新方法 张毅民 周琴 张志飞 王虹(503)
- 1095 解磷菌株的筛选、复配及培养条件的研究
..... 张毅民 孙亚凯 吕学斌 王虹 但汉斌(504)
- 1096 一种制备单 2-HP- β -CD 的新方法
..... 张毅民 周琴 张志飞 王虹(505)
- 1097 β -环糊精醚类衍生物的合成 张毅民 甘永红 张国栋 王虹(506)
- 1098 基于盐碱条件下产脲水合酶菌株的筛选及其高酶活表达工艺的研究
..... 邱柱玉 王超 吴丽 李春(507)
- 1099 乙醇柴油的相容性研究 古文英 史权 徐春明(513)

- 1100 固体碱催化棉籽油制备生物柴油 陈和 王金福(519)
- 1101 大豆油制备生物柴油 李为民 徐春明(521)
- 1102 酸催化法制取生物柴油的研究 陈冠益 陈慧 梁宝臣 张晓红(526)
- 1103 非均相催化剂用于酯交换反应制备生物柴油的研究
..... 颜姝丽 王广欣 姜利寒 梁斌(530)
- 1104 直馏柴油脱酸工艺的改进研究 周建军 徐春明 刘植昌 唐晓东(537)
- 1105 羰基氧化一步合成碳酸二苯酯动力学的初步研究
..... 张光旭 吴元欣 马沛生 吴广文 李定或(544)
- 1106 微生物—化学法脱硫工艺研究 张毅民 曹长江 王虹(545)
- 1107 链球菌降解苯酚动力学研究 马沛生 王强 黄超 贾青竹(546)
- 1108 FCC 汽油提升管内降烯烃改质工艺条件的研究 张星 山红红 张建芳(550)
- 1109 施氏假单胞菌 UP-1 生物脱硫性能研究
..... 侯影飞 孔瑛 杨金荣 张建辉 陈嵘(557)
- 1110 量子化学计算 CH_4 和 CO_2 在高挥发性烟煤上的吸附
..... 赵清艳 章日光 凌丽霞 王宝俊(562)
- 1111 管式炉裂解制乙烯反应动力学模型的研究进展 ... 张红梅 徐春明 高金森(563)
- 1112 盐水介质 A_3 碳钢缓蚀剂的研究 孙立明(568)
- 1113 生物质与废轮胎共热解热重研究
..... 曹青 叶俊岭 鲍卫仁 吕永康 谢克昌(571)
- 1114 油砂沥青热水抽提机理和沥青粘度性质研究 周建伟 李术元(577)
- 2001 担载双金属催化剂对 Heck 反应的作用
..... 崔名全 张昭 黄学超 张明俊(583)
- 2002 $\text{LaAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{FeCrAl}$ 催化剂及甲烷催化燃烧的研究
..... 陈能展 季生福 银凤翔 张美丽 刘辉 李成岳(587)
- 2003 $\text{W}_2\text{C}/\text{SBA}-15$ 催化剂的制备及其催化性能的研究
..... 胡林华 季生福 吴平易 聂平英 万会军 李成岳(588)
- 2004 $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{SBA}-15$ 催化剂的制备及其丙烷脱氢催化性能的研究
..... 蒋慧 季生福 M. I. El-Usta 吴平易 胡林华 李成岳(589)
- 2005 $\text{Ce}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ /金属基催化剂的制备及其甲烷催化燃烧性能
..... 王伟 季生福 银凤翔 陈能展 刘辉 李成岳(590)
- 2006 $\text{Mo}_2\text{C}/\text{SBA}-15$ 催化剂的制备及其催化性能的研究
..... 吴平易 季生福 胡林华 聂平英 马娜 李成岳(591)
- 2007 甲烷催化燃烧 $\text{Ce}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_2-x/\text{Al}_2\text{O}_3$ /金属基催化剂的制备及催化性能研究
..... 银凤翔 季生福 陈能展 卢泽湘 刘辉 李成岳(592)
- 2008 $\text{Ni}/\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2/\text{FeCrAl}$ 催化剂的制备及其甲烷重整催化性能的研究
..... 张美丽 季生福 银凤翔 陈能展 史雪君 李成岳(593)
- 2009 $\text{Co}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ /金属基催化剂的制备及催化性能的研究
..... 赵丽萍 季生福 银凤翔 陈能展 刘辉 李成岳(594)

- 2010 稀土改性的甲醇水蒸气重整制氢催化剂的研究
..... 石国军 崔 群 张志勇 姚虎卿(595)
- 2011 甲基硅烷合成过程高活性催化剂的制备 罗务习 王光润 王金福(596)
- 2012 等离子体处理条件对镍基催化剂活性的影响 朱艳茹 李振花 王海涛(598)
- 2013 重瓦斯油加氢精制镍钨负载型催化剂的表征研究
..... 段爱军 万国赋 徐春明 林世雄(599)
- 2014 焙烧温度在合成 EGEEA 中对 Mg(Al)O 催化性能的研究
..... 黄军左 刘宝生 苏秋芳 王乐夫(600)
- 2015 表面磺酸基修饰 MCM-41 介孔分子筛的直接合成及其酸催化性能
..... 郭岱石 蒋洪忠 马雪旦 马紫峰 叶伟东 李春波(601)
- 2016 PEMFC 用 Pt/C 电催化剂制备方法 贾荣利 王成扬(606)
- 2017 $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ 固溶体对三效催化剂性能的影响 胡玉才(609)
- 2018 降解法合成孔壁含有 β 沸石结构单元的 SBA-15 材料
..... 张瑛 窦涛 李强 石德先 赵震 李玉平 王姗(613)
- 2019 细菌还原法制备负载型钨催化剂及其表征
..... 孙道华 李清彪 凌雪萍 邵文尧 古萍英 傅锦坤(618)
- 2020 焙烧温度对负载型 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 催化剂的结构和催化性能的影响
..... 杨霞 马新宾 王胜平 王刚(622)
- 2021 不同硅铝比的 Y 型沸石在水热处理过程中的孔结构变化研究
..... 王玉超 曾鹏晖 何金龙 申宝剑(627)
- 2022 一种介微孔 ZSM-5 沸石的合成与表征 何丽瑞 龚朝兵 申宝剑(628)
- 2023 SO_4^{2-} 改性铝铁复合层柱粘土的制备及性能研究
..... 郝文正 于少明 程俊 陆亚玲 陈天虎(631)
- 2024 一种含有介孔结构的 ZSM-5 沸石的裂化性能研究
..... 赵红娟 龚朝兵 申宝剑(637)
- 2025 钛硅复合氧化物的红外光谱模拟及分析 ... 赵亮 王大喜 高金森 徐春明(640)
- 2026 负载型 Pd-B 非晶态合金加氢催化剂的制备与反应研究
..... 熊中强 米镇涛 张香文(646)
- 2027 水热处理改性对 $\text{NiWF}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂加氢精制性能的影响
..... 刘百军 张金霞 鲍晓军 方维平 胡长禄(651)
- 2028 双缺位杂多化合物催化环己烯环氧化研究 王玉晓 王亚权(656)
- 2029 4A 分子筛膜的合成及其在醇/水分离体系中的应用
..... 赵俊红 李靖如 张丹丹 陈宜良 郭士岭 詹予忠 徐军 卫东燕(660)
- 2030 新型整体式钨催化剂的设计、制备与研究 梁斌 蒋炜 胡俊文(665)
- 2031 微波法合成离子液体的实验研究
..... 纪德军 孙研 刘艳升 仵浩 严峻 胡玉峰(673)
- 2032 镍整体型催化剂催化甲烷自热部分氧化制合成气研究
..... 秦海莉 王亚权 赵玉云 李云华 洪学斌(677)

- 2033 一种直接制备浆状催化剂的方法 郝利峰 高志华 黄伟 谢克昌(681)
- 2034 以 β 沸石合成有序六方介孔分子筛 MCM-41 的研究
..... 李玉平 谢克昌 潘瑞丽 李晓峰 窦涛(684)
- 2035 碱性体系中 MCM-41 的超声合成
..... 刘永梅 叶俊岭 秦英月 吕永康 鲍卫仁(689)
- 2036 柴油加氢脱芳烃催化剂及其新材料 万国赋 段爱军 赵震 窦涛(694)
- 2037 稀土对微孔分子筛催化剂的调变作用 王晓宁 赵震 徐春明 段爱军(700)
- 2038 乙烷选择氧化钒系高分散隔离活性位催化剂的研究
..... 赵震 徐春明 段爱军 张哲 王宏宣(706)
- 2039 SiO_2 担载超低载量过渡金属氧化物催化剂的乙烷选择氧化反应性能及其
UV-Vis 表征 张哲 赵震 徐春明 段爱军 王宏宣(712)
- 2040 水热修饰对 $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 加氢脱氮催化剂活性相前驱体的影响
..... 李俊诚 向兰 汪展文 魏飞(717)
- 2041 FCC 催化剂对催化裂化汽油降烯改质反应的研究
..... 张国磊 高金森 梁咏梅 徐春明 刘耀芳(719)
- 2042 用硬模板技术开发新型孔结构催化材料的研究
..... 董鹏 陈胜利 祁彦平 王大军 徐春明(725)
- 2043 对称与不对称金属配合物/Y 型分子筛复合材料的制备与表征
..... 贾银娟 晋春 李瑞丰(729)
- 2044 六铝酸盐催化剂的研究进展初探
..... 余倩 余林 成青华 黄应敏 彭兰乔 李永峰 郝志峰(734)
- 2045 循环式浆态光催化反应器处理有机废水特性研究
..... 张东翔 黎汉生 张凌云 陆英梅(739)
- 2046 光催化剂 TiO_2 的性质及其应用研究 党文娟 赵水侠(744)
- 2047 蓄热催化氧化处理挥发性有机物(VOCs)的研究
..... 吴玉龙 杨明德 党杰 张建安 童喜润(750)
- 2048 CuO 脱硫剂的制备与筛选 齐景丽 张文慧 徐春明 周广林(751)
- 2049 一种用于环己醇脱氢的新型催化剂—— Cu/ZrO_2 的制备
..... 王锋 杨运泉 段正康 余剑 刘文英(757)
- 2050 纳米催化技术在空气污染控制中的应用 张淑敏 相会强 李立敏(763)
- 2051 SO_2 和 NO 在硫化 $\text{NiW}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 上的同时催化还原
..... 朱鹏 李雪辉 黄苑 肖建华 王乐夫(769)
- 2052 $\text{Mn}_{1-x}(\text{Li Ti})_x\text{Co}_2\text{O}_4$ 用于同时消除柴油机尾气中 NO_x 与碳黑
..... 刘坚 赵震 徐春明 王虹 段爱军(774)
- 2053 光催化集成反应器氧化降解甲基橙的研究 王龙德 崔鹏(780)
- 2054 铁酸锌高温煤气脱硫剂的还原行为的气氛效应及助剂的影响
..... 梁美生 李春虎 谢克昌 王宝俊(785)

- 2055 B 位阳离子对钙钛矿型氧化物催化剂上柴油机尾气净化的催化性能的影响
..... 王虹 赵震 徐春明 刘坚 段爱军(792)
- 2056 苯甲酸气相催化加氢制备无氯苯甲醛 邓卫平 陈良坦(796)
- 2057 MgO/ZrO_2 催化剂上 1,6- 六亚甲基二氨基甲酸甲酯的合成研究
..... 李芳 王延吉 赵新强(802)
- 2058 炼油催化剂的现状分析和技術进展 钱伯章(803)
- 2059 H_2O_2 氧化环己醇成环己酮、己二酸的催化体系研究
..... 万平 孟平安 王帅 何国强(849)
- 2060 汽油与混合 C_4 芳构化反应的研究
..... 由宏君 徐春明 高金森 刘植昌 闫平祥(850)

SDS 存在条件下 CH₄+C₂H₄ 混合体系的水合物相平衡研究

黄 强 张凌伟 陈光进 丁艳明 王秀林

(石油大学高压流体相平衡实验室, 北京 102249)

摘 要: 本文选用阴离子表面活性剂十二烷基硫酸钠 (SDS) 作为水合物生成促进剂进行实验研究, 考察了 CH₄+C₂H₄+SDS+水混合体系在一定温度 (273.15~278.15K)、压力 (3.5~6.0MPa) 和 SDS 水溶液浓度 (200~500ppm) 范围内的气体-水合物相平衡情况, 并对实验结果进行分析。结果表明: 富水相中 SDS 的加入大大地缩短了水合反应的诱导时间, 加快了水合物的生成速率, 从而使得乙烯在水合物相中得到富集, 而甲烷则在平衡气相中被提浓。

关键词: 气体-水合物相平衡 SDS 甲烷 乙烯

1 前言

水合物法分离气体混合物是一种新型分离技术, 它是利用气体混合物和水反应部分生成水合物并达到相平衡后, 平衡气-固两相组成的差异来达到分离气体混合物的目的, 类似于精馏法基于平衡气-液两相组成的差异来实现混合物分离^[1~5]。

在一定的压力和温度条件下, 甲烷 (X) 和乙烯 (Y) 混合气体与水反应生成 SI 型水合物, 水合物的晶体结构参数如表 1 所示^[6,7,8]。

表 1 SI 型水合物的结构参数

孔穴	表述	孔穴数	孔穴直径/Å	理想晶格单元	配位数
小	512	2	3.95	2X·6Y·46H ₂ O	20
大	5 ¹² 6 ²	6	4.33	2X·6Y·46H ₂ O	24

分子直径比较小甲烷分子可以同时进入水合物的大孔或者小孔; 而乙烯分子由于直径较大而只能进入水合物的大孔。由表 1 我们知道 SI 型水合物晶体结构中大孔穴数是 6, 小孔穴数是 2, 且由 Van der Waals 和 Platteeuw^[9]根据气体水合物的晶体结构特点所提出的假设可知: 水合物晶体结构中每个孔穴最多只能容纳一个客体分子。在以上的理论基础上, 我们控制操作条件, 使得较易生成水合物的乙烯先与水反应生成 SI 型水合物并占据水合物的大孔穴, 从而大大降低了甲烷进入水合物相的几率, 使得甲烷在平衡气相中得到提浓, 而乙烯则在水合物相中得到富集。但是通过实验证明, 分离效果并不明显。原因可能是在乙烯生成水合物的较长的诱导期中, 甲烷在已生成的水合物的孔穴的吸附作用下得以更多地进入水合物相中, 使得分离效果大大降低。所以本实验将能够加快水合物的生成速率的表面活性剂 SDS^[10~14]作为考察的内容, 以改变乙烯在气、固两相中的分配系数, 提高分离效率。

基金项目: 国家自然科学基金资助 (No.20176028, 90210020)
作者简介: 黄强, 男, 博士研究生; 陈光进, 男, 博士生导师, 通讯联系人。

产生这种作用的原因是表面活性剂 SDS 降低了水的表面张力, 从而为水合物晶核的生成和发育提供了最佳的气液接触条件, 缩短了晶核生成的诱导期, 因此使得水合物的生成速率大大加快。

2 实验部分

2.1 实验装置

本文所使用的水合物相平衡实验装置由本研究室自行设计并委托江苏海安石油科研仪器厂制造。该装置主要由搅拌釜、恒温空气浴、温度、压力测量仪表、搅拌系统四个部分组成, 如图 1 所示。

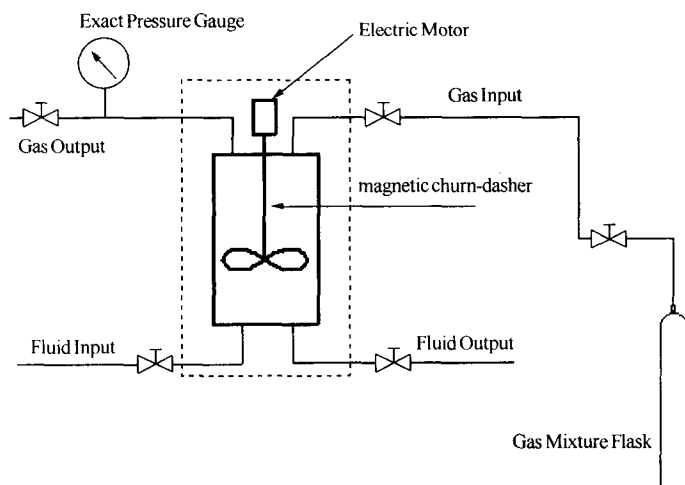


图 1 实验装置示意图

搅拌釜 CWYF 型磁力搅拌反应釜(海安石油科研仪器厂制造)最大工作体积为 265cm^3 , 最大工作压力为 10MPa , 最高工作温度为 80°C 。

恒温空气浴 采用 FBGDW150A 型高低温试验箱(上海实验仪器厂制造), 工作温度范围为 $-20\sim 40^\circ\text{C}$, 采用两个 Pt100 型铂电阻(精度为 $\pm 0.1^\circ\text{C}$)作为温度感应元件, 恒温空气浴内的控温精度和均匀度分别为 $\pm 0.1^\circ\text{C}$ 和 $\pm 0.3^\circ\text{C}$ 。

温度及压力测量仪表 搅拌釜内的温度由一个绑定在高压釜底部外壁的 Pt100 型精密铂电阻进行测量。精密铂电阻的测定温度数值由 XMTA 数显调节仪(余姚长江温度仪器厂制造)显示。釜中的压力由一个量程为 $0\sim 16\text{MPa}$ 的精密压力表(精度为 0.5 级)测定。

搅拌系统 固定在搅拌釜顶部的直流变速电机, 通过一个磁力传动装置带动釜内的搅拌棒, 使之转动, 固定在搅拌棒上的搅拌子则作相应的转动, 从而完成对釜内体系的搅拌。搅拌速度可以根据实验要求进行调节。

2.2 温度、压力测量仪表的校正

实验前, 采用标准的二级铂电阻(精度 $\pm 0.05^\circ\text{C}$)及 HP34401A 型精密万用表(美国 HEWLETT-PACKARD 公司)对精密铂电阻(精度 0.1°C)的零点及线性漂移误差进行校正。结果表明, 精密铂电阻达到了给定的温度测量精度。本实验装置的总体温度测量误差为 $\pm 0.1^\circ\text{C}$ 。

采用经过 RUSKA2480-700 型标准死重压力计校正的 HEISE 精密压力表对压力表进行了

校正。结果表明其达到了制造精度。精密压力表的测量误差为 $\pm 0.025\text{MPa}$ 。

1.3 实验样品

本实验所用气体和试剂的纯度及来源见表 2。

表 2 气体或试剂的纯度及来源

气体或试剂	纯度/%(v/v)	来 源
甲烷	99.99	北京氮普北分气体有限公司
乙烯	99.5	北京氮普北分气体有限公司
SDS	分析纯	北京益利精细化学品有限公司

混合气体样品按摩尔百分数配制，用 HP6890 气相色谱对配好的混合气体样品进行组成分析，平行分析所得的混合气体摩尔组成绝对误差小于 $\pm 0.01\%$ 。实验用水为去离子水，用 MERCURY 精密电子天平(精度 $\pm 0.1\text{mg}$)称量药品。

3 结果与讨论

3.1 水合物生成动力学实验结果及讨论

我们考察了配比组成为 (CH_4 81.59mol% + C_2H_4 17.41mol%) 的混合气体在相同的温度 ($T = 274.15\text{K}$)、压力 ($P = 4.0\text{MPa}$) 和气液比 ($e = 100:1 \text{ v/v}$)，改变 SDS 浓度的条件下，气相压力随时间变化的情况，以分析 SDS 浓度对生成速率的影响。如图 2 所示。

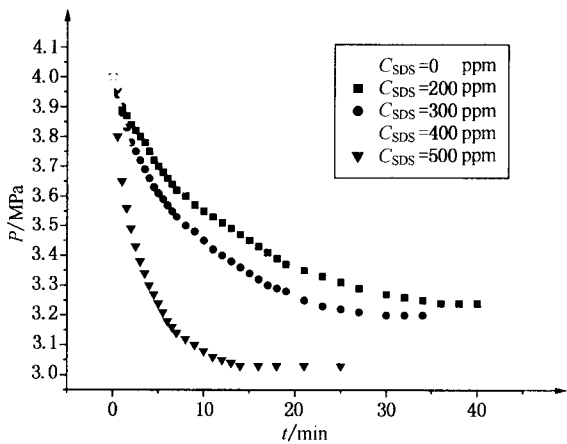


图 2 改变 SDS 浓度条件下的生成动力学曲线

由上图可以看出：在无 SDS 存在的情况下，水合反应进行得很慢，在开始 30 分钟的反应过程中压力随时间仅有很少的改变(大约 0.3MPa)，说明反应进行得很不完全。而加入 SDS 后，大大提高了反应速度，压力的变化量也在 1.1MPa 以上，并且随着溶液中 SDS 浓度逐步增大，在反应初期压力随时间变化也迅速加快，即反应速度明显加快，达到平衡所需的反应时间也大大缩短。由此说明，富水相中 SDS 的加入大大地提高了水合物的生成速度，改变了水合物的生成动力学。

3.2 相平衡实验结果及讨论

3.2.1 改变 SDS 浓度 C_{SDS} (ppm)条件下的实验

首先用配比组成为 (CH_4 ①92.57mol% + C_2H_4 ②7.43mol%) 的原料气在温度为 274.15K、

压力为 4.0MPa, 以及气液比为 100(v/v)条件下改变 SDS 的浓度进行实验, 分析平衡气相及水合物相中的气体组成, 以考察 SDS 浓度对相平衡结果的影响, 所得实验结果如表 3 所示。其中 e 指釜内气液比(体积比), P 指初始进气压力, P_0 指平衡压力, T 指反应体系温度, z_2 指原料气中 C_2H_4 的摩尔百分含量, x_2 指水合物相中 C_2H_4 的摩尔百分含量, y_2 指平衡气相中 C_2H_4 的摩尔百分含量, 相平衡常数 $K_2 = y_2/x_2$ 。

表 3 不同表面活性剂浓度条件下的气—固相平衡实验数据

T/K	P/MPa	P_0/MPa	C_{SDS}/ppm	$z_2/mol\%$	$x_2/mol\%$	$y_2/mol\%$	K_2
274.15	4.0	2.35	200	7.43	8.72	2.37	0.27
	4.0	2.08	250		10.19	1.92	0.19
	4.0	2.15	300		9.75	2.06	0.21
	4.0	2.39	400		8.19	2.45	0.30
	4.0	2.47	500		8.04	2.58	0.32

实验结果表明, SDS 浓度对相平衡结果的影响不大, 这也部分地证明了 SDS 的加入只改变达到相平衡所用的时间, 而不改变相平衡的结果这一结论。

3.2.2 同一 SDS 溶液浓度条件下的实验

用两种配比组成的原料气(CH_4 ① + C_2H_4 ②)在不同温度 $T(K)$ 、压力 $P(MPa)$ 以及不同气液比 e 条件下进行实验, 分析平衡气相及水合物相中的气体组成, 以确定最佳的操作条件。所得实验数据列于表 4~表 6。本部分实验中所用表面活性剂水溶液 C_{SDS} 的浓度为 500ppm。

(1) 改变压力进行相平衡实验

我们初步选定一种温度($T = 274.15K$)和气液比[$e = 140: 1(v/v)$], 在这种条件下改变压力进行实验, 结果如表 4。

表 4 不同压力条件下的气—固相平衡实验数据

T/K	P/MPa	P_0/MPa	$z_2/mol\%$	$x_2/mol\%$	$y_2/mol\%$	K_2
274.15	3.5	2.68	17.41	36.37	8.63	0.24
	4.0	3.07		37.84	8.08	0.21
	4.5	3.38		39.23	7.56	0.19
	5.0	3.62		41.45	7.06	0.17
	5.5	3.96		38.82	7.89	0.20
	6.0	4.37		36.98	8.24	0.22
274.15	3.5	2.77	7.43	10.36	5.04	0.49
	4.0	3.11		11.77	3.81	0.32
	4.5	3.46		13.66	2.52	0.18
	5.0	3.79		15.54	1.79	0.12
	5.5	4.12		14.03	2.30	0.16
	6.0	4.49		12.27	3.31	0.27

表 5 不同温度条件下的气—固相平衡实验数据

T/K	P/MPa	P_0/MPa	$z_2/mol\%$	$x_2/mol\%$	$y_2/mol\%$	K_2
273.15	5.0	3.54	7.43	16.77	1.57	0.09
274.15		3.79		15.54	1.79	0.12
276.15		4.03		13.61	2.58	0.19
278.15		4.20		10.03	5.30	0.53

表 6 不同气液比条件下的气—固相平衡实验数据

T/K	P/MPa	P_0/MPa	$e(v/v)$	$z_2/\text{mol}\%$	$x_2/\text{mol}\%$	$y_2/\text{mol}\%$	K_2
274.15	5.0	3.85	80	17.41	35.89	9.44	0.26
		3.51	100		36.25	8.92	0.25
		3.58	120		38.44	7.83	0.20
		3.62	140		41.45	7.06	0.17
		3.78	160		39.47	7.65	0.19
		4.02	180		36.69	8.70	0.24
274.15	5.0	4.16	80	7.43	10.58	4.97	0.47
		3.93	100		13.25	2.78	0.21
		3.91	120		14.28	1.92	0.13
		3.79	140		15.54	1.79	0.12
		4.07	160		14.12	1.96	0.14
		4.17	180		13.61	2.57	0.19

从表 4 中结果可以看出：在选定的操作条件下，对于 C_2H_4 组成分别为 17.41mol% 和 7.43mol% 的两种原料气，在压力是 5.0MPa 时均达到最佳分离效果： C_2H_4 在平衡气相中的组成分别降低到了 7.06mol% 和 1.97 mol%，而在水合物相中其组成也分别提高到了 42.45mol% 和 15.54mol%， CH_4 和 C_2H_4 分别在平衡气相和水合物相中得到了富集。

在水合反应过程中，当体系的压力高于水合物生成压力以后，压力越高越容易生成水合物，水合反应就进行得越充分。然而随着压力的升高， CH_4 在进入小孔的同时，也会抢占水合物的大孔，当 CH_4 大量进入水合物相以后，滞留在平衡气相中的 C_2H_4 的量就会增加，从而降低了分离效率。所以实验操作存在着一个最佳压力，以使混合气体达到最好的分离效果。

(2) 改变温度进行相平衡实验

在恒定压力 ($P = 5\text{MPa}$) 和气液比 ($e = 140:1$) 的条件下改变温度进行实验，结果如表 5。

从表 5 可以看出，较低的温度的条件下所得的实验结果比较好，但是在温度达到 273.15K 之后水溶液将会出现结冰现象，进而影响搅拌，结合实际操作情况，本文未进行更低温度下的实验。当温度逐步升高，水合物的生成效果将大大变差，进而实验结果也逐渐变差。

(3) 改变气液比进行相平衡实验

在恒定温度 ($T = 274.15\text{K}$) 和压力 ($P = 5\text{MPa}$) 的条件下改变气液比进行实验，结果如表 6。

由上表结果可见：当气液比较低时，体系中的水的量比较多，水合反应比较充分，因此进入水合物相的 CH_4 的量都相对较多；随着气液比的增加，水的量相对减少， CH_4 进入水合物的几率也逐渐降低，其在平衡气相中的提浓效果也逐渐变好，最后在某个气液比条件下 C_2H_4 能够较完全地进入水合物相，使分离效果达到最好。但是，当气液比再继续增大时，水的量减少导致生成的水合物的量减少，使得分离的效果逐渐变差。因此，存在一个最佳的气液比条件使分离效果达到最好，本实验中所确定的针对两种原料气的最佳操作气液比条件是 140:1。