(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国 际 局

(43) 国际公布日
2013 年 10 月 10 日 (10.10.2013)

WIPO | PCT

(10) 国际公布号
WO 2013/149395 A1

(51) 国际专利分类号:
*G01N 25/20* (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2012/073570

(22) 国际申请日: 2012 年 4 月 6 日 (06.04.2012)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(71) 申请人 (对除美国外的所有指定国): **中国科学院过程工程研究所 (INSTITUTE OF PROCESS ENGINEERING, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES)** [CN/CN]; 中国北京市海淀区中关村北二条 1 号, Beijing 100190 (CN)。

(72) 发明人; 及

(75) 发明人/申请人 (仅对美国): **余剑 (YU, Jian)** [CN/CN]; 中国北京市海淀区中关村北二条 1 号, Beijing 100190 (CN)。 **岳君容 (YUE, Junrong)** [CN/CN]; 中国北京市海淀区中关村北二条 1 号, Beijing 100190 (CN)。 **余翔 (YU, Xiang)** [CN/CN]; 中国北京市海淀区中关村北二条 1 号, Beijing 100190 (CN)。 **杨帆 (YANG, Fan)** [CN/CN]; 中国北京市海淀区中关村北二条 1 号, Beijing 100190 (CN)。 **许光文 (XU, Guangwen)** [CN/CN]; 中国北京市海淀区中关村北二条 1 号, Beijing 100190 (CN)。

(74) 代理人: **北京法思腾知识产权代理有限公司 (FAST INTELLECTUAL PROPERTY LAW, LLC)**; 中国北京市海淀区中关村北二条 13 号院 1 号楼 202 室, Beijing 100190 (CN)。

(81) 指定国 (除另有指明，要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国 (除另有指明，要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU,

[见续页]

(54) **Title**: ISOTHERMAL DIFFERENTIATION ANALYSIS METHOD FOR GAS-SOLID REACTION AND ISOTHERMAL DIFFERENTIATION ANALYZER

(54) **发明名称** : 气固反应等温微分化分析方法与等温微分分析仪

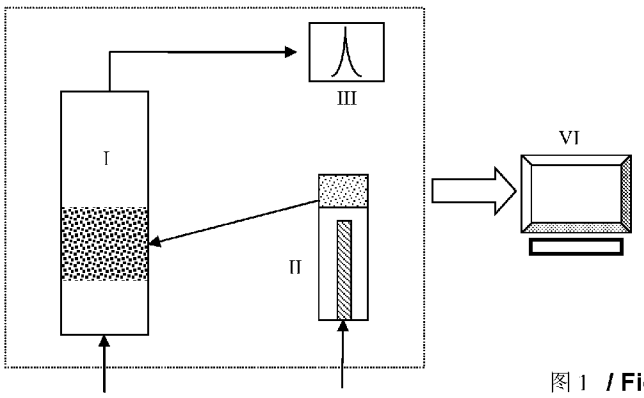



图 1 / **Fig. 1**

(57) **Abstract**: Disclosed are an isothermal differentiation method for a gas-solid reaction and an isothermal differentiation analyzer. The method feeds reactants in the form of micro fine particles into a fluidized bed by a transient pulse sample injecting system (II), combines transient pulse gaseous sample injection of the reactants in the form of micro fine particles with online monitoring of the compositional concentration and flow rate of the gaseous products, and achieves rapid heating of the reactant stocks and the isothermal differentiation under isothermal conditions. The transient pulse sample injecting system (II) comprises: a solid sample injecting tube (15), a pulse electromagnetic valve (14) and a gas cylinder A (34). The sample gas A in the gas cylinder A (34) is injected into the solid sample injecting tube (15) in a transient pulse controlled by the pulse electromagnetic valve (14), so as to achieve transient pulse sample injection. The method can achieve the conditions where the gases are approximately in plug flows and the particle mixing is approximately in complete mixing flows in the micro reactor, to reinforce heat and mass transfer efficiency, and realizes isothermal differentiation of the reaction, so that the reaction tests are closer to the intrinsic characteristics of the chemical reactions.

(57) **摘要**:

[见续页]

WO 2013/149395 A1

IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

**本国际公布**:

— 包括国际检索报告(条约第 21 条(3))。

一种气固反应等温微分化方法与等温微分分析仪。该方法通过瞬态脉冲进样系统（II）向流化床供给微细颗粒反应物，结合微细颗粒反应物的瞬态脉冲气体输送进样和气体产物组成浓度与流量的在线监测，实现反应物料的快速加热和等温条件下的等温微分化。其中瞬态脉冲进样系统（II）包括：固体试样进样管（15）、脉冲电磁阀（14）和气体钢瓶 A（34）。气体钢瓶 A（34）中的进样气体 A 由脉冲电磁阀（14）控制瞬态脉冲注入固体试样进样管（15），实现瞬态脉冲进样。该方法可实现微型反应器中气体近似平推流、颗粒混合近似全混流的条件而强化传热传质效率，并实现反应的等温微分化，使得反应测试更接近化学反应的本征特征。

# 气固反应等温微分化分析方法与等温微分分析仪

## 技术领域

本发明属于科学测试方法与仪器领域，涉及应用于化学、化工、能源、环境、材料、生物等工业行业的气固反应等温微分化方法和基于该方法的反应分析仪，具体地，涉及气固反应等温微分化分析方法与等温微分分析仪。

## 背景技术

反应器作为化学反应实现工业化的核心装置，最优化是一项十分复杂的任务。化学反应动力学分析和反应机理研究是反应器优化的重要依据，没有对反应机理与动力学规律的准确测量与掌握，就不可能诞生先进的反应器。因此，可靠的现代化反应动力学测试与反应机理解析仪器具有非常重要的地位。

传统的动力学测试有两种方法：微分法和积分法。积分测量法指利用量较大的实验样品在固定床或是固定流化床反应器中测定气体的穿透（释放）曲线，根据积分动力学方法，即预先假定一个反应动力学表达式，对曲线进行拟合而求算动力学参数。积分反应易受反应本身的传热传质复杂性以及反应器自身条件的影响。微分反应测试仅需微量样品，气体浓度变化小，实验数据采用微分化方法首先求算反应速率，根据所测定的不同温度下反应速率求算化学反应的动力学参数、推测反应机理。基于实验数据的准确性与可操作性，微分方法更加适用于气固反应动力学与反应机理研究。

而作为微分反应分析，现有的商业化分析仪器如 TG、DSC 可很好实现反应的微分化，它采用程序升温的方法研究反应在任意温度下的反应速度，导出 Arrhenus 曲线，并可以考察其与压力、气体反应物成分等的关系。这种微分反应分析代表典型的热分析方法，其研究气固反应的过程是将一定量的试样置于样品池中，在程序升温过程中实时监测固体样品质量、形态（可视化 XRD、EM 等）、体系热量或气体组分（产物测量）的变化，将各种监测变量转化为气固反应转化率后，根据热分析动力学参数的计算方法求算该反应的动力学参数。以热重为代表的气固反应研究仅需微量样品（微分反应器），其反应过程质量变化的准确监测和加热器升温速率的准确控制使它得到了广泛应用。而对于热非稳定性物质在等温条件下进行的反应，如煤的气化和燃烧、铁矿石焙烧与还原、以及固体废料的焚烧等，热重分析仪不能测试该反应在任意定点温度的反应特性。对于强吸热或放热反应，热重测试中也往往发生反应过程中样品的温度偏离温度设定值的问题，且由于热重设计原理和结构的限制，难以应用于高气速和腐蚀性气氛下的气固反应，

还特别难以消除气体扩散对反应的抑制作用。上述情况导致热重分析难以应用于具有上述特征、但普遍存在的气固反应的分析测试。由于程序升温热重分析仪的上述不足，由其失重速率所求算的动力学参数也难以描述化学反应控制区的本征动力学特征。

为了准确测试在任意温度和气体氛围条件下的反应速度，特别是不稳定物质在定点温度下的反应特性，弥补传统程序升温热分析的不足，快速升温方法与相关的仪器研发和应用引起了研究者的重视，在能源物质（生物质、煤）的热转化方面应用广泛。一类是基于热重分析原理设计的可允许向高温反应炉中快速装入携带有反应物样品的反应池的特殊反应天平，如 Naruse 等（化学工学论文集, 2001, Vol. 27, pp. 604-609）采用了一种可上下移动的加热炉，该炉首先在希望的气体氛围和没有反应池的条件下加热到所设定的温度，然后被瞬间快速上移，将装有反应物料的反应池纳入加热炉中，加快对反应池的升温，启动化学反应。由于反应池本身并不运动，该方法可通过测量反应池中物料重量的变化而分析反应动力学。依靠升降炉的方式实现样品的快速升温，通常容易导致升温过程天平的震荡，使得测量误差较大；同时，仅靠炉壁的辐射传热，无法实现反应池中样品的真正快速升温（虽然较热重本身快），因此，不能成为严格的等温动力学分析方法和仪器。另一类装置则是通过分析反应后的气体生成物的变化而解析反应动力学特性的微分反应器。Bench-scale 流化床反应器（如 Megarities *et al.*, Energy & Fuels, 1998, Vol. 12, pp. 144-151）和 Drop-tube 炉（如 Hayashi *et al.*, Fuel, 2000, Vol. 79, pp. 439-447）虽然可在任意温度下进行测量，但它们均不是严格意义上的微分反应器。网格加热（Mesh heater）和居里点（Curie-point）反应器虽然也被长期用来研究燃料的快速热分解特性（如 Wiktosson and Wanzl, Fuel, 2000, Vol. 79, pp. 701-716），但它们却往往受材料居里点温度限制或是网格加热难以准确控温等的局限，导致化学反应很难在任意恒定的反应温度下进行。大尺寸流化床反应器也被用来研究气固反应动力学研究，它可实现和模拟实际工程中的反应过程，比较容易实现定点温度下固体物料的供给，升温速率快，但这些大尺寸的反应器是与 Bench-scale 相类似的反应器（如 Megarities *et al.*, Energy & Fuels, 1998, Vol. 12, pp. 144-151），如直径 40 至 100mm、高 500～1000mm 左右等，都不是真正的微分反应器。该类反应器中存在的气体混合、扩散等过程必给测量类似生物质热分解这样的快速反应的反应动力学带来困难和不准确性。

中国科学院过程工程研究所于 2005 年提出了微型流化床反应器的概念及其应用于气固反应分析测试的思想（中国科学院仪器装备专项申请书，2005），申请了中国发明专利（200610171515.3），在其中明确了利用单层微型流化床强化传热与传质、通过固体物料活塞推进或气力输送方式向微型流化床供给反应试料、电化学传感器等测量气体组分等技术方案。基于这些方案研制的仪器与传统的气固反应分析仪相比，具有明确的

先进性，实现了反应物料的快速升温和微分反应的功能。但是，该专利未能明确气固反应的等温微分化方法，而这一点是构建等温微分反应分析方法的关键。同时，根据本专利研制的仪器在其使用过程中发现了以下局限：1）单层微型流化床使得测试中细微颗粒未反应完全即逃离反应区，不能确保细微颗粒在流化床中长时间停留；2）细微颗粒瞬间推进进样速度慢、气密性难以保证；3）电化学探针的气体检测需要在有氧条件下进行，检测速度慢，稳定性差。这些导致该分析仪的测量数据误差较大、重复性难以确保，从而难以达到等温反应分析测试方法与仪器的功能要求，对实际应用具有较大的局限性。

气固反应特性测试与动力学分析一直受到各行业和领域的研究和技术人员的重视，构成了自然科学和工程基础研究的重要内容，是应用技术的重要支撑。反应测试与动力学分析虽然是传统的学科与问题，但一直未停止发展和探讨。几乎所有的化工、能源、材料、环境、工程等领域的学术杂志都将动力学（kinetics）作为其可发表内容的独立组成部分，充分展示了反应动力学的重要性和持续发展性，其核心是反应测试与动力学分析的方法与仪器（装置）。所以，研究气固或流固相反应的测试方法、技术和仪器既具有重要的理论意义，也有着重要的实用价值，是关系到新技术成败的关键技术部分。近年来，该方向越来越受到国内学术界及工程界的重视，构建标准化、科学化的气固反应等温微分化方法、研制基于该方法的反应分析方法与仪器也一直是反应测试和动力学研究领域的难点所在。

## 发明内容

本发明的目的在于提供一种实现等温微分化反应分析方法，该方法以利用微型流化床为反应器为核心，并集成微细颗粒反应物试样的瞬时脉冲进样和生成气的在线快速监测，以实现实现颗粒反应物的定温进样、快速加热、最小扩散抑制、微分化反应和在线反应信息捕捉等功能。同时，通过该方法的仪器化，提供能在多种条件下广泛应用的等温微分气固反应分析仪。

本发明的气固反应等温微分化分析方法，该方法通过瞬态脉冲进样系统向流化床供给微细颗粒反应物，结合微细颗粒反应物的瞬态脉冲气体输送进样和气体产物组成浓度与流量的在线监测，实现反应物料的快速加热和等温条件下的等温微分化，

所述的瞬态脉冲进样系统，包括：气体固体试样进样管 15、脉冲电磁阀 14 和气体钢瓶 A34；气体钢瓶 A34 中的进样气体 A 由脉冲电磁阀 14 控制瞬态脉冲注入固体试样进样管 15，实现瞬态脉冲进样。

上述瞬态脉冲进样系统还包括：气体单向阀 11、气体定量管 12、气体质量流量计

A37；气体钢瓶 A34 中的进样气体 A 经气体质量流量计 A37 与单向阀 11 后充满气体定量管 12，由脉冲电磁阀 14 控制瞬态脉冲注入固体试样进样管 15，实现瞬态脉冲进样。

压缩气体通过气体单向阀 11 向气体定量管 12 中注入，并储存在气体定量管 12 中，而通过控制气体质量流量计 A37 的开度（量程），则使气体定量管 12 中气体快速通过流量计将物料带入反应器中进行反应，实现物料的瞬态输送。

根据本发明的气固反应等温微分化分析方法，其中，所述的方法具体包括以下步骤：

1）装有流化颗粒 5 的双段式微型流化床 7 固定于微型电炉 6 的均温区，将微细颗粒反应物 19 置于固体试样进样管 15 中；

2）气体钢瓶 B35 中气体 B、气体钢瓶 C36 中气体 C 通过气体质量流量计 B10、气体质量流量计 C33 的阀门通入双段式微型流化床 7，气体流量的大小使设定反应温度下双段式微型流化床 7 中的表观气体流速大于流化颗粒 5 的初始流化速度而小于其带出速度；

3）双段式微型流化床 7 中的温度最终稳定在设定反应温度时，单片机 21 上的采样程序控制脉冲电磁阀 14，调节脉冲电磁阀 14 的开合时间，气体钢瓶 A34 中的进样气体 A 经气体质量流量计 A37 与单向阀 11 后充满气体定量管 12 瞬态脉冲注入固体试样进样管 15，使微细颗粒反应物 19 注入双段式微型流化床 7 内瞬间升温引发反应，双段式微型流化床 7 的温度、压力以及反应关键产物的浓度随时间的变化通过温控仪 3、压力传感器 9、快速过程质谱仪 18、压力表 20、控制芯片 13 和计算机 21 监控；

4）反应关键产物的浓度下降到 1.0%以下时，采样停止，单片机 21 分析数据，输出测量结果。

根据本发明的等温微分化反应分析方法，其中，所述流化颗粒 5 的颗粒直径为 30-1000 μm，静态高径比小于 3。

根据本发明的气固反应等温微分化分析方法，其中，所述的方法具体包括以下步骤：

1）将生物质物料通过瞬态脉冲进样系统加入微型流化床 7 下层进行反应，生物质物料在下层产生的气态焦油经上层发生裂解反应；或

将焦油通过液态雾化进样器 29 以微量气态形式注入微型流化床 7 底部，随气体依次通过微型流化床 7 下层和上层进行裂解反应；

2）所得气态产物通过气体净化与检测系统进行检测。

根据本发明的气固反应等温微分化分析方法，其特征在于，所述的方法具体包括以下步骤：

1）将细微煤颗粒通过瞬态脉冲进样系统进入一单段式微型流化床进行快速热解反应，热解半焦颗粒通过旋风分离器 30 后，气体产物通过快速过程质谱 18 检测；

2）热解半焦颗粒经过旋风分离器 30 后，固体产物进入双段微型流化床 7 的下层中进行燃烧反应，燃烧反应生成的气体通过气体净化与检测系统进行检测。

根据本发明的气固反应等温微分化分析方法，其特征在于，所述的方法具体包括以下步骤：

1）将微细颗粒反应物通过瞬态脉冲进样系统加入单段式微型流化床 7 的导流结构内管中；

2）将有机金属化合物溶液从单段式微型流化床 7 下端的液体进料管注入，经预热电炉 32 的加热高温气化后进入导流结构的内管与微细颗粒反应物反应，反应过程中通过固体收集器 31 对流化床内颗粒进行采样分析；

3）反应完成后，所产生的气体产物直接向上排出，并通过气体净化与检测系统进行检测。

根据本发明的上述任一项气固反应等温微分化分析方法，其中，所述脉冲电磁阀 14 开合时间控制在 0.01-1 s。

根据本发明的气固反应等温微分化分析方法，其中，所述进样气体 A 压力控制在 0.1-0.5 MPa。

本发明的等温微分化反应分析仪，所述的分析仪包括微型流化床 7、温度与压力控制系统、气体净化与检测系统和数据采集与分析系统；所述气固反应分析仪还包括瞬态脉冲进样系统；

所述的瞬态脉冲进样系统，包括：气体固体试样进样管 15、脉冲电磁阀 14 和气体钢瓶 A34；气体钢瓶 A34 中的进样气体 A 由脉冲电磁阀 14 控制瞬态脉冲注入固体试样进样管 15，实现瞬态脉冲进样。

根据本发明的等温微分化反应分析仪，其中，所述微型流化床 7 为双段式微型流化床；由石英烧结板、泡沫陶瓷板或金属筛板制成的气体分布板 24 分为上下两层结构，直径 5-50 mm，上层高度 20-100 mm，下层高度 20-100 mm，上层填装高度 10-50 mm，下层两侧开有带外螺纹的铠装热电偶的套管 23 和进样管套管 25。

根据本发明的等温微分化反应分析仪，其中，所述温度与压力控制系统由微型电炉 6，温度传感器 4，温控仪 3、压力传感器 9、压力表 20 和背压阀 1 组成。

所述气体净化与检测系统由微型过滤器 2、快速过程质谱仪 18、气体检测器 17、流量传感器 16 组成。

所述数据采集与分析系统由控制芯片 13、单片机 21、数据处理与动力学参数计算模块组成。

装有流化颗粒 5 的微型流化床 7 位于微型电炉 6 的内部，微型流化床 7 两侧开有带

外螺纹的铠装热电偶的套管 23 和进样管套管 25，温度传感器 4 通过铠装热电偶的套管 23 插入微型反应器 7，并通过温控仪 3 与微型电炉 6 连接；所述进样管套管 25 与固体试样进样管 15 的物料出口管相连。

微型反应器 7 上部的气体出口管之后顺序连接微型过滤器 2，快速过程质谱仪 18，背压阀 1 和气体检测器 17，压力表 20 位于微型反应器 7 出口处，背压阀 1 位于微型过滤器 2 的出口处。

压力传感器 9 的输入端连接于微型流化床 7 下部气体入口，压力传感器 9 的输出端连接微型反应器 7 的出口；气体质量流量计 B10、气体质量流量计 C33 的入口分别与气体钢瓶 B35、气体钢瓶 C36 的减压阀相连，出口经混合器 8 后，直接连接微型流化床 7。

上述微型电炉 6、压力传感器 9、脉冲电磁阀 14、流量传感器 16、气体检测器 17、快速过程质谱仪 18、气体质量流量计 A37、气体质量流量计 B10、气体质量流量计 C33 均通过控制芯片 13 与单片机 21 相连。

所有流量、压力、温度以及反应器出口气体中关键产物的浓度等数据都经过数据控制芯片 13 采集后进入单片机 21 进行分析和处理。

根据本发明的等温微分化反应分析仪，其中，所述微型流化床 7 为双段式微型流化床，下层侧壁带有进样管套管连接进样管，下端入口处带有液体雾化进样器 29。

根据本发明的等温微分化反应分析仪，其中，所述微型流化床 7 为双段式微型流化床，下层侧壁通过旋风分离器 30 与另一单段式微型流化床相连，所述单段式微型流化床侧壁带有进样管套管连接进样管，所述旋风分离器 30 上部带有气体出口。

根据本发明的等温微分化反应分析仪，其中，所述微型流化床 7 为单段式微型流化床，内置导流筒，侧壁高于微型电炉 6 处带有进样管套管连接进样管，侧壁气体分布板上方连有固体收集器 31，下部接有液体进料管，液体进料管一端伸入双段式微型流化床 7 内气体分布板上方，一端置于预热电炉 32 内。

根据本发明的等温微分化反应分析仪，其中，所述温度与压力控制系统包括温度传感器 4，通过四氟卡套螺母一 22 固定于铠装热电偶的套管 23；所述固体试样进样管 15 通过四氟卡套螺母二 38 固定于进样管套管 25。

根据本发明的等温微分化反应分析仪，其中，所述气体净化与检测系统包括微型过滤器 2 和快速过程质谱仪 18；所述微型过滤器 2 由玻璃、聚四氟或不锈钢材制成，包括吸附过滤填料 26 和玻璃过滤纤维套管 27，所述吸附过滤填料 26 位于玻璃过滤纤维套管 27 底部，且两者之间留有空隙；所述的快速过程质谱 18 带有毛细管 28，通过卡套连接固定于玻璃过滤纤维套管 27 内。

所述等温微分化反应分析仪的工作原理以及数据处理方法如下：由于在反应发生在

温度稳定时，且微型流化床 7 中的流化颗粒 5 处于稳定流化或剧烈湍动的状态，而细微颗粒反应物 19 以 15-30m/s 的速度射入微型流化床 7 中的流化颗粒 5 中，使得反应具有良好的传热与传质，固态反应物被瞬间加热到设定反应温度而开始发生反应，且采用微型的浅层流化床反应，气体产物在反应器中近似平推流。因此，反应被认为在等温微分条件下进行。反应得到的气体产物从微型流化床 7 出来并经过微型过滤器 2 后到达气体检测器 17 的时间称为系统反应延迟，这种延迟可以通过气体示踪的方法被事先确定。所以，打开瞬态脉冲进样系统的脉冲电磁阀 14 开关开始向微型流化床 7 供给微细颗粒反应物的时刻可以确定为反应的开始时刻，而反应结束的时刻应为单片机 21 停止采样的时刻减去系统的反应延迟时间。当然，如果系统的反应延迟时间足够小，在数据处理过程中也可以忽略不计。由于在线添加的微细颗粒反应物量极小，因此，从微型流化床 7 中流出的气体量与通过气体质量流量计以及气体定量管 12 的总气体量近似，也可根据气体出口的气体质量流量计中显示流量的变化与时间的积分而得到。这样，根据反应关键产物的浓度变化可以很容易地确定该反应温度和压力下的反应速度，并进一步根据 Arrhenius 方程计算出反应的活化能等反应动力学参数；或是根据气体浓度与释放序列变化推测反应机理，计算气体吸附量。

该方法的创新技术思想是：利用流化床强化反应物样品、流化介质（床料）和气体之间的传热与传质，最大程度地降低外扩散对反应的抑制作用和由此引起的反应温度不均匀性；微型流化床反应器结合瞬态气体脉冲进样输送微量微细颗粒样品进入反应器，实现气固反应的微分化，同时使气体在反应器内最大程度接近平推流、颗粒类似全混流；利用多种结构的微型流化床，实现对不同种类固体样品、床料，以及不同特征的气固反应，如颗粒气相沉积、串级反应原位分级、液相反应物裂解、外场环境气固反应等的应用；结合气体快速在线检测，在定点温度下测量反应生成气体的组成及量的变化，在线捕捉反应信息，基于等温微分反应动力学计算方法求算近本征反应动力学参数，并根据生成物的变化分析反应机理。

本发明所述等温微分化反应分析仪的主要特征区别于 TGA 中类似于固定床的反应池，或者 Bench-scale 反应器（Megarities *et al.*, Energy & Fuels, 1998, Vol. 12, pp. 144-151）和 Drop-tube 炉（Hayashi *et al.*, Fuel, 2000, Vol. 79, pp. 439-447）中所采用的较大的流化床反应器，而采用两段浅层的微型流化床作为反应池。所能实现的技术效果是：（1）采用了流化床作为反应器强化反应的传热与传质；（2）采用微型反应器与微量微细固态反应物瞬态逆向射流实现任意反应温度下气固反应分析；（3）微型流化床中实现固体全混流、气体平推流的气固流动特征，有效确保了气固反应的等温微分特性，使得测定任意反应温度下的反应动力学参数成为可能；（4）快速在线监测工具如质谱、红外气体分析

仪、电化学传感器等实现气体组成与浓度的快速检测，保证数据的准确性。

## 附图说明

图 1 为本发明的气固反应等温微分化分析方法原理图；

图 2 为本发明的等温微分化反应分析仪示意图；

图 3 为本发明的等温微分化反应分析仪的微型流化床示意图（双段式气固反应流化床）；

图 4 为本发明的等温微分化反应分析仪的微型过滤器结构示意图。

图 5 为本发明的等温微分化反应分析仪的微型流化床示意图（生物质焦油原位裂解流化床）。

图 6 为本发明的等温微分化反应分析仪的微型流化床示意图（煤热解燃烧解耦反应流化床）。

图 7 为本发明的等温微分化反应分析仪的微型流化床示意图（带导流筒及固体采样器）。

图 8 为本发明的等温微分化反应分析仪的固体收集器设计原理图。

附图标识

I、微型流化床反应器 II、瞬态脉冲进样系统 III、检测系统 VI、集成软硬件

1、背压阀 2、微型过滤器 3、温控仪 4、温度传感器

5、流化颗粒 6、微型电炉 7、微型流化床 8、气体混合器

9、压力传感器 10、气体质量流量计 B 11、气体单向阀 12、气体定量管

13、控制芯片 14、脉冲电磁阀 15、固体试样进样管 16、流量传感器

17、气体检测器 18、快速过程质谱仪 19、微细颗粒反应物 20、压力表

21、单片机 22、四氟卡套螺母一 23、铠装热电偶的套管 24、气体分布板

25、进样管套管 26、吸附过滤填料 27、过滤玻璃纤维套管 28、毛细管

29、液体雾化进样器 30、微型旋风分离器 31、固体收集器 32、预热电炉

33、气体质量流量计 C 34、气体钢瓶 A 35、气体钢瓶 B 36、气体钢瓶 C

37、气体质量流量计 A 38、四氟卡套螺母二 39、液氮冷井 40、真空泵

## 具体实施方式

本发明的气固反应等温微分化方法的原理如图 1 所示：以微型流化床反应器 I 为核心，流化气速选择在床料颗粒的初始流化速度与颗粒的夹带速度之间（0.1-1m/s）。 瞬态脉冲进样系统 II 采用脉冲方式将微量细微颗粒通过高速携带气流快速喷入微型流化床的下层进行反应，以达到微型流化床中气体近似平推流、样品与流化颗粒之间的混合类似全混流的气固流动状态，实现反应物料的快速加热和反应的等温化，并因为使用微型流化床反应器，实现了在最小化扩散作用抑制和等温条件下的反应微分化。该等温微分反应的生成气体经过检测系统 III 快速的检测浓度、组成、流量后排空，确保了反应信息的在线捕捉。实现该气固反应的等温微分化的方法通过匹配的集成软硬件 VI 进行集中控制和操作。

本发明的气固反应等温微分化分析方法，通过瞬态脉冲进样系统向流化床供给微细颗粒反应物，结合微细颗粒反应物的瞬态脉冲气体输送进样和气体产物组成浓度与流量的在线监测，实现反应物料的快速加热和等温条件下的等温微分化，所述的瞬态脉冲进样系统，包括：气体固体试样进样管 15、脉冲电磁阀 14 和气体钢瓶 A34、气体单向阀 11、气体定量管 12、气体质量流量计 A37；气体钢瓶 A34 中的进样气体 A 由脉冲电磁阀 14 控制瞬态脉冲注入固体试样进样管 15，实现瞬态脉冲进样。气体钢瓶 A34 中的进样气体 A 经气体质量流量计 A37 与单向阀 11 后充满气体定量管 12，由脉冲电磁阀 14 控制瞬态脉冲注入固体试样进样管 15，实现瞬态脉冲进样。

本发明的气固反应等温微分化分析方法，包括以下步骤：

1）装有流化颗粒 5 的双段式微型流化床 7 固定于微型电炉 6 的均温区，将微细颗粒反应物 19 置于固体试样进样管 15 中，其中，流化颗粒 5 的颗粒直径为 30-1000 μm，静态高径比小于 3；2）气体钢瓶 B35 中气体 B、气体钢瓶 C36 中气体 C 通过气体质量流量计 B10、气体质量流量计 C33 的阀门通入双段式微型流化床 7，气体流量的大小使设定反应温度下双段式微型流化床 7 中的表观气体流速大于流化颗粒 5 的初始流化速度而小于其带出速度；3）双段式微型流化床 7 中的温度最终稳定在设定反应温度时，单片机 21 上的采样程序控制脉冲电磁阀 14，调节脉冲电磁阀 14 的开合时间，所述脉冲电磁阀 14 开合时间控制在 0.01-1 s，气体钢瓶 A34 中的进样气体 A，压力控制在 0.1-0.5 MPa，经气体质量流量计 A37 与单向阀 11 后充满气体定量管 12 瞬态脉冲注入固体试样进样管 15，使微细颗粒反应物 19 注入双段式微型流化床 7 内瞬间升温引发反应，双段式微型流化床 7 的温度、压力以及反应关键产物的浓度随时间的变化通过温控仪 3、压力传感器 9、快速过程质谱仪 18、压力表 20、控制芯片 13 和计算机 21 监控；4）反应关键产物的浓度下降到 1.0%以下时，采样停止，单片机 21 分析数据，输出测量结果。

本发明的等温微分化反应分析仪，所述的分析仪包括微型流化床 7、温度与压力控

制系统、气体净化与检测系统和数据采集与分析系统；所述气固反应分析仪还包括瞬态脉冲进样系统；所述的瞬态脉冲进样系统，包括：气体固体试样进样管 15、脉冲电磁阀 14 和气体钢瓶 A34；气体钢瓶 A34 中的进样气体 A 由脉冲电磁阀 14 控制瞬态脉冲注入固体试样进样管 15，实现瞬态脉冲进样。

所述微型流化床 7 为双段式微型流化床；由石英烧结板、泡沫陶瓷板或金属筛板制成的气体分布板 24 分为上下两层结构，直径 5-50 mm，上层高度 20-100 mm，下层高度 20-100 mm，上层填装高度 10-50 mm，下层两侧开有带外螺纹的铠装热电偶的套管 23 和进样管套管 25。

所述温度与压力控制系统由微型电炉 6，温度传感器 4，温控仪 3、压力传感器 9、压力表 20 和背压阀 1 组成。

所述气体净化与检测系统由微型过滤器 2、快速过程质谱仪 18、气体检测器 17、流量传感器 16 组成，微型过滤器 2 由玻璃、聚四氟或不锈钢材制成，包括吸附过滤填料 26 和玻璃过滤纤维套管 27，所述吸附过滤填料 26 位于玻璃过滤纤维套管 27 底部，且两者之间留有空隙；所述的快速过程质谱 18 带有毛细管 28，通过卡套连接固定于玻璃过滤纤维套管 27 内。

所述数据采集与分析系统由控制芯片 13、单片机 21、数据处理与动力学参数计算模块组成。

装有流化颗粒 5 的微型流化床 7 位于微型电炉 6 的内部，微型流化床 7 两侧开有带外螺纹的铠装热电偶的套管 23 和进样管套管 25，温度传感器 4 通过铠装热电偶的套管 23 插入微型反应器 7，并通过温控仪 3 与微型电炉 6 连接；所述进样管套管 25 与固体试样进样管 15 的物料出口管相连。温度传感器 4，通过四氟卡套螺母一 22 固定于铠装热电偶的套管 23。所述固体试样进样管 15 通过四氟卡套螺母二 38 固定于进样管套管 25。微型反应器 7 上部的气体出口管之后顺序连接微型过滤器 2，快速过程质谱仪 18，背压阀 1 和气体检测器 17，压力表 20 位于微型反应器 7 出口处，背压阀 1 位于微型过滤器 2 的出口处。压力传感器 9 的输入端连接于微型流化床 7 下部气体入口，压力传感器 9 的输出端连接微型反应器 7 的出口。气体质量流量计 B10、气体质量流量计 C33 的入口分别与气体钢瓶 B35、气体钢瓶 C36 的减压阀相连，出口经混合器 8 后，直接连接微型流化床 7。上述微型电炉 6、压力传感器 9、脉冲电磁阀 14、流量传感器 16、气体检测器 17、快速过程质谱仪 18、气体质量流量计 A37、气体质量流量计 B10、气体质量流量计 C33 均通过控制芯片 13 与单片机 21 相连。所有流量、压力、温度以及反应器出口气体中关键产物的浓度等数据都经过数据控制芯片 13 采集后进入单片机 21 进行分析和处理。

具体应用及反应器设计实例

实例一 生物质焦油原位裂解微型流化床反应器

如图 5 所示，所述微型流化床 7 为双段式微型流化床，下层侧壁带有进样管套管连接进样管，下端入口处带有液体雾化进样器 29，可以实现液体的在线进样反应分析。

生物质焦油在双段浅层流化床进行热解反应可以通过两种方式进行，第一种方式将生物质物料通过瞬态脉冲进样系统加入微型流化床 7 下层进行反应，生物质物料原位（微型流化床下层）产生的焦油经过流化床上层中流化颗粒或是其他床料发生裂解反应，而实现焦油的裂解反应测试。同时，焦油也可以通过液态雾化进样器 29 以微量气态形式注入微型流化床 7 底部，随流化气体通过微型流化床 7 的下层和上层的流化颗粒或催化剂层时发生反应，实现焦油在微型流化床中的裂解反应。出口气体采用气体净化与检测系统测定气体浓度变化，重质组分采用红外气体分析对官能团进行定性定量分析。考察生物质焦油的原位裂解机理与动力学。

实例二 煤热解燃烧解耦反应微型流化双床反应器

如图 6 所示，反应在两个微型流化床中进行。所述微型流化床 7 为双段式微型流化床，下层侧壁通过旋风分离器 30 与另一单段式微型流化床相连，所述单段式微型流化床侧壁带有进样管套管连接进样管，所述旋风分离器 30 上部带有气体出口。

细微煤颗粒通过瞬态脉冲供样系统进入一单段式微型流化床进行快速热解反应，通过调节气体流量调节细微煤颗粒在流化床中的热解停留时间，热解半焦颗粒通过旋风分离（30）后，气体产物通过气体净化与检测系统检测，分析快速热解反应特性及动力学；热解半焦经过旋风分离器 30 后，固体产物进入双段微型流化床 7 的下层中进行燃烧（气化）反应，半焦燃烧（气化）反应生成的气体通过气体净化与检测系统进行检测，研究热态半焦的燃烧（气化）反应特性及动力学。单段式微型流化床热解反应与双段微型流化床 7 中的燃烧（气化）反应通过外部气体调节进行控制流量。

实例三 带导流结构和固体采样器的微型流化床反应器

如图 7 所示，为适应反应过程中固体形态发生变化的气固反应分析，开发内置导流筒的微型流化床反应器。所述微型流化床 7 为单段式微型流化床，内置导流筒，侧壁高于微型电炉 6 处带有进样管套管连接进样管，侧壁气体分布板上方连有固体收集器 31，下部接有液体进料管，液体进料管一端伸入双段式微型流化床 7 内气体分布板上方，一端置于预热电炉 32 内。

以典型的气相沉积反应为例进行说明，将微细颗粒反应物通过瞬态脉冲供给系统加入单段式微型流化床 7 的导流结构内管中，将有机金属化合物溶液从单段式微型流化床 7 下端的液体进料管注入，经预热电炉 32 的加热高温气化后进入导流结构的内管，以金属氧化物的形式沉积在颗粒表面与微细颗粒反应物反应，反应完成后，所产生的气体产物直接向上排除，并用气体净化与检测系统进行检测，研究其气相沉积反应机理与反应动力学。微细颗粒反应物在导流结构内管中与有机金属化合物进行反应后，由于重力的原因落到流化床导流结构的外管中而稳定化。该反应器的导流结构有效的将加热区（外管）与反应区（内管）进行隔离，避免了气相沉积反应在加热壁面的发生。同时颗粒密相床位置带有固体收集器 31，可随时对反应器内的颗粒进行采样分析。固体收集器 31 的设计原理如图 8 所示，在低真空条件下，固体样品进入液氮冷井 39 的冷却瓶中，通过控制真空泵 40 和阀门的开度调节冷却瓶的真空度，同时控制与微型流化床 7 相连的阀门控制颗粒的输出量，实现固体样品的定量收集。收集后样品进行表征，结合化学沉积过程产生的气体的在线分析，研究反应机理与动力学。

# 权 利 要 求

1、一种气固反应等温微分化分析方法，其特征在于，该方法通过瞬态脉冲进样系统向流化床供给微细颗粒反应物，结合微细颗粒反应物的瞬态脉冲气体输送进样和气体产物组成浓度与流量的在线监测，实现反应物料的快速加热和等温条件下的等温微分化，

所述的瞬态脉冲进样系统，包括：气体固体试样进样管（15）、脉冲电磁阀（14）和气体钢瓶 A（34）；气体钢瓶 A（34）中的进样气体 A 由脉冲电磁阀（14）控制瞬态脉冲注入固体试样进样管（15），实现瞬态脉冲进样。

2、根据权利要求 1 所述气固反应等温微分化分析方法，其特征在于，所述的方法具体包括以下步骤：

1）装有流化颗粒（5）的双段式微型流化床（7）固定于微型电炉（6）的均温区，将微细颗粒反应物（19）置于固体试样进样管（15）中；

2）气体钢瓶 B（35）中气体 B、气体钢瓶 C（36）中气体 C 通过气体质量流量计 B（10）、气体质量流量计 C（33）的阀门通入双段式微型流化床（7），气体流量的大小使设定反应温度下双段式微型流化床（7）中的表观气体流速大于流化颗粒（5）的初始流化速度而小于其带出速度；

3）双段式微型流化床（7）中的温度最终稳定在设定反应温度时，单片机（21）上的采样程序控制脉冲电磁阀（14），调节脉冲电磁阀（14）的开合时间，气体钢瓶 A（34）中的进样气体 A 经气体质量流量计 A（37）与单向阀（11）后充满气体定量管（12）瞬态脉冲注入固体试样进样管（15），使微细颗粒反应物（19）注入双段式微型流化床（7）内瞬间升温引发反应，双段式微型流化床（7）的温度、压力以及反应关键产物的浓度随时间的变化通过温控仪（3）、压力传感器（9）、快速过程质谱仪（18）、压力表（20）、控制芯片（13）和计算机（21）监控；

4）反应关键产物的浓度下降到 1.0%以下时，采样停止，单片机（21）分析数据，输出测量结果。

3、根据权利要求 2 所述气固反应等温微分化分析方法，其特征在于，所述流化颗粒（5）的颗粒直径为 30-1000 μm，静态高径比小于 3。

4、根据权利要求 1 所述气固反应等温微分化分析方法，其特征在于，所述的方法具体包括以下步骤：

1）将生物质物料通过瞬态脉冲进样系统加入微型流化床（7）下层进行反应，生物质物料在下层产生的气态焦油经上层发生裂解反应；或

将焦油通过液态雾化进样器（29）以微量气态形式注入微型流化床（7）底部，随气体依次通过微型流化床（7）下层和上层进行裂解反应；

2）所得气态产物通过气体净化与检测系统进行检测。

5、根据权利要求 1 所述气固反应等温微分化分析方法，其特征在于，所述的方法具体包括以下步骤：

1）将细微煤颗粒通过瞬态脉冲进样系统进入一单段式微型流化床进行快速热解反应，热解半焦颗粒通过旋风分离器（30）后，气体产物通过气体净化与检测系统检测；

2）热解半焦颗粒经过旋风分离器（30）后，固体产物进入双段微型流化床（7）的下层中进行燃烧反应，燃烧反应生成的气体通过气体净化与检测系统进行检测。

6、根据权利要求 1 所述气固反应等温微分化分析方法，其特征在于，所述的方法具体包括以下步骤：

1）将微细颗粒反应物通过瞬态脉冲进样系统加入单段式微型流化床（7）的导流结构内管中；

2）将有机金属化合物溶液从单段式微型流化床（7）下端的液体进料管注入，经预热电炉（32）的加热高温气化后进入导流结构的内管与微细颗粒反应物反应，反应过程中通过固体收集器（31）对流化床内颗粒进行采样分析；

3）反应完成后，所产生的气体产物直接向上排出，并通过气体净化与检测系统进行检测。

7、根据权利要求 1-6 中任一项所述气固反应等温微分化分析方法，其特征在于，所述脉冲电磁阀（14）开合时间控制在 0.01-1 s。

8、根据权利要求 1 所述气固反应等温微分化分析方法，其特征在于，所述进样气体 A 压力控制在 0.1-0.5 MPa。

9、一种等温微分化反应分析仪，所述的分析仪包括微型流化床 7、温度与压力控制系统、气体净化与检测系统和数据采集与分析系统；其特征在于，所述气固反应分析仪还包括瞬态脉冲进样系统；

所述的瞬态脉冲进样系统，包括：气体固体试样进样管（15）、脉冲电磁阀（14）和气体钢瓶 A（34）；气体钢瓶 A（34）中的进样气体 A 由脉冲电磁阀（14）控制瞬态脉冲注入固体试样进样管（15），实现瞬态脉冲进样。

10、根据权利要求 9 所述等温微分化反应分析仪，其特征在于，所述微型流化床（7）为双段式微型流化床；由石英烧结板、泡沫陶瓷板或金属筛板制成的气体分布板（24）分为上下两层结构，直径 5-50 mm，上层高度 20-100 mm，下层高度 20-100 mm，上层填装高度 10-50 mm，下层两侧开有带外螺纹的铠装热电偶的套管（23）和进样管套管

（25）。

11、根据权利要求 9 所述等温微分化反应分析仪，其特征在于，所述微型流化床（7）为双段式微型流化床，下层侧壁带有进样管套管连接进样管，下端入口处带有液体雾化进样器（29）。

12、根据权利要求 9 所述等温微分化反应分析仪，其特征在于，所述微型流化床（7）为双段式微型流化床，下层侧壁通过旋风分离器（30）与另一单段式微型流化床相连，所述单段式微型流化床侧壁带有进样管套管连接进样管，所述旋风分离器（30）上部带有气体出口。

13、根据权利要求 9 所述等温微分化反应分析仪，其特征在于，所述微型流化床（7）为单段式微型流化床，内置导流筒，侧壁高于微型电炉（6）处带有进样管套管连接进样管，侧壁颗粒密相床位置连有固体收集器（31），下部接有液体进料管，液体进料管一端伸入双段式微型流化床（7）内气体分布板上方，一端置于预热电炉（32）内。

14、根据权利要求 9 或 10 所述等温微分化反应分析仪，其特征在于，所述温度与压力控制系统包括温度传感器（4），通过四氟卡套螺母一（22）固定于铠装热电偶的套管（23）；所述固体试样进样管（15）通过四氟卡套螺母二（38）固定于进样管套管（25）。

15、根据权利要求 9 所述的等温微分化反应分析仪，其特征在于，所述气体净化与检测系统包括微型过滤器（2）和快速过程质谱仪（18）；所述微型过滤器（2）由玻璃、聚四氟或不锈钢材制成，包括吸附过滤填料（26）和玻璃过滤纤维套管（27），所述吸附过滤填料（26）位于玻璃过滤纤维套管（27）底部，且两者之间留有空隙；所述的快速过程质谱（18）带有毛细管（28），通过卡套连接固定于玻璃过滤纤维套管（27）内。

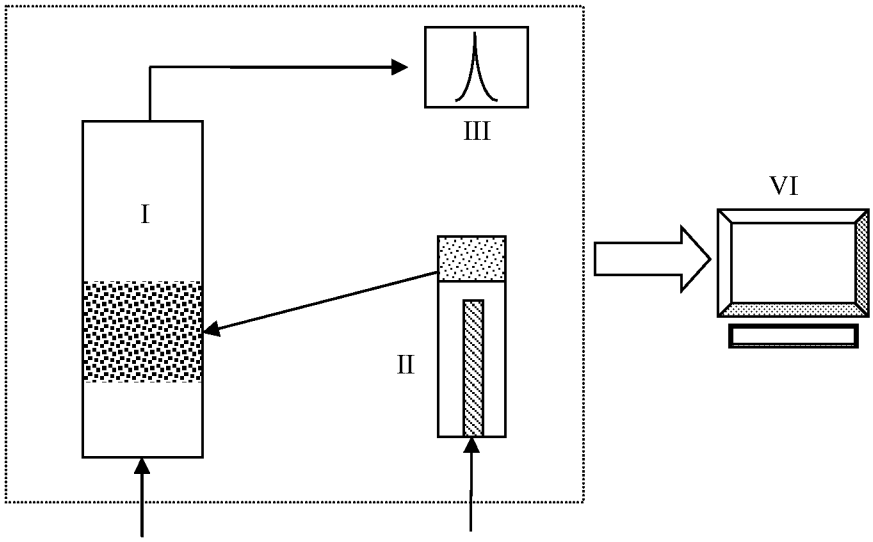

III
I
VI
II

图 1

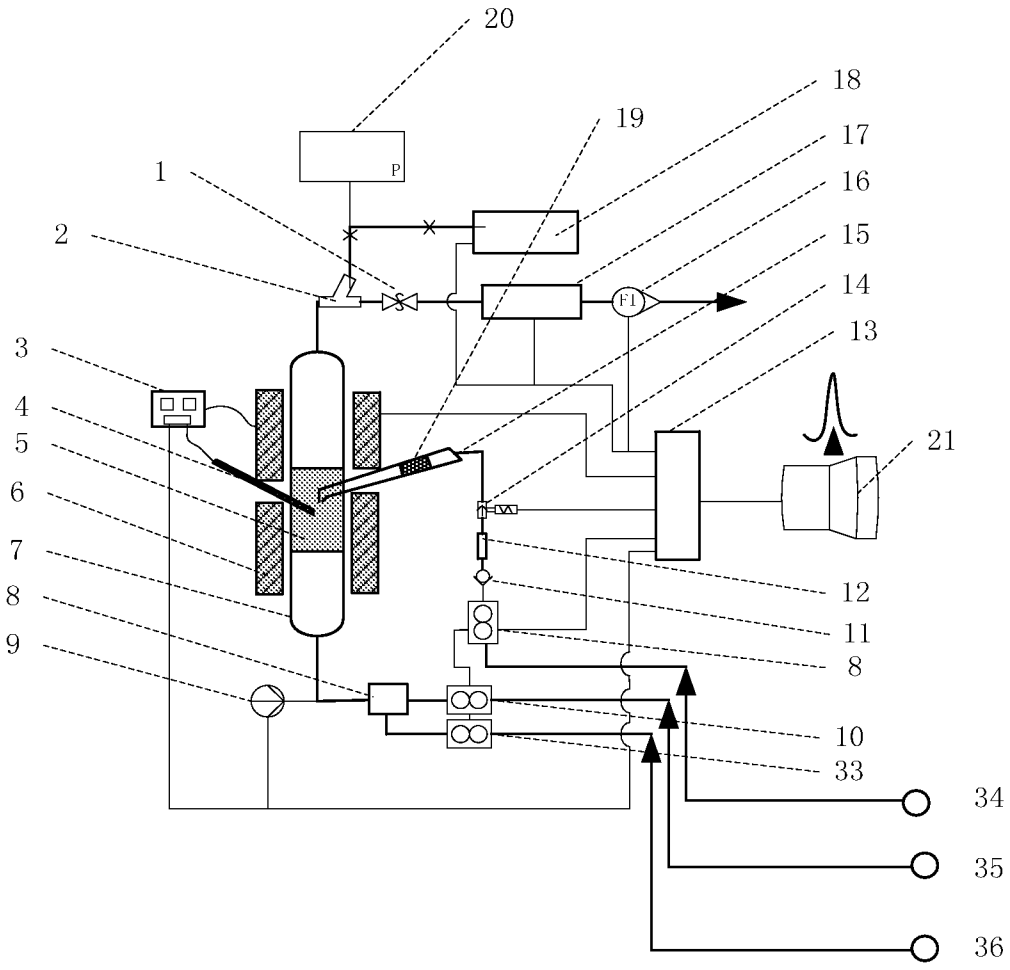

20
18
19
17
1
16
2
15
14
3
13
4
21
5
6
7
12
8
11
9
8
10
33
34
35
36

图 2

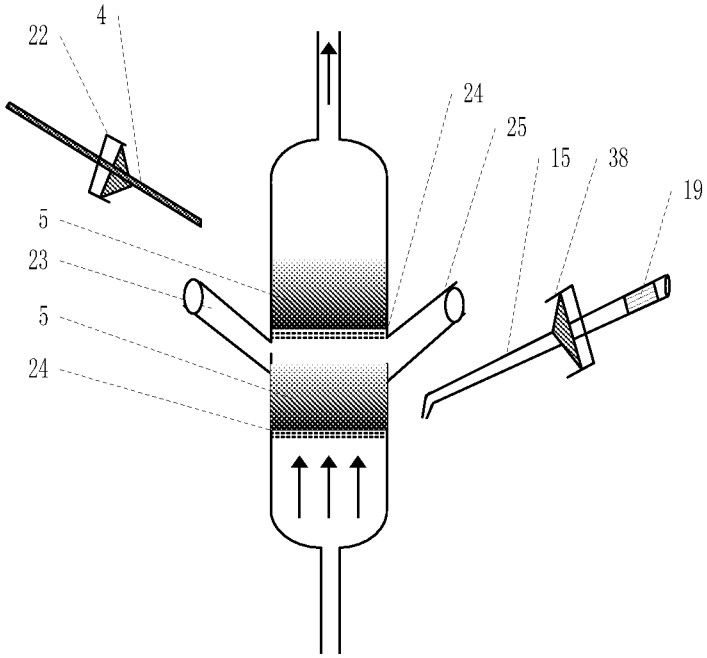



图 3

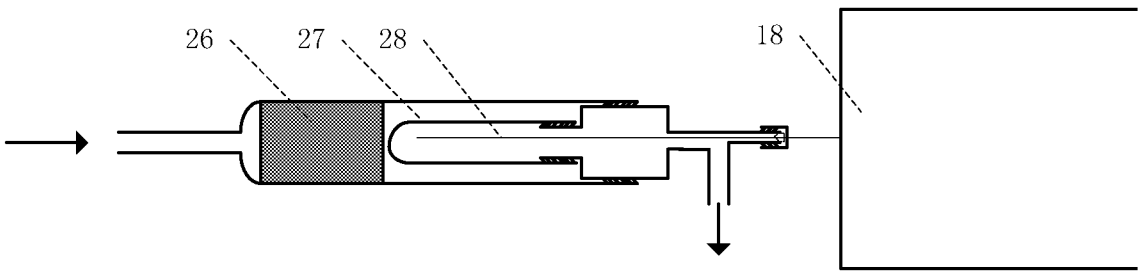



图 4

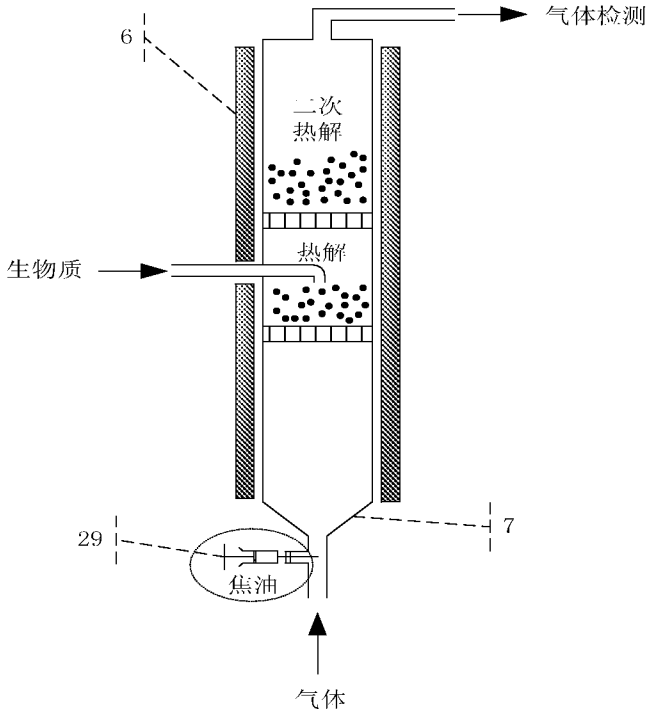



图 5

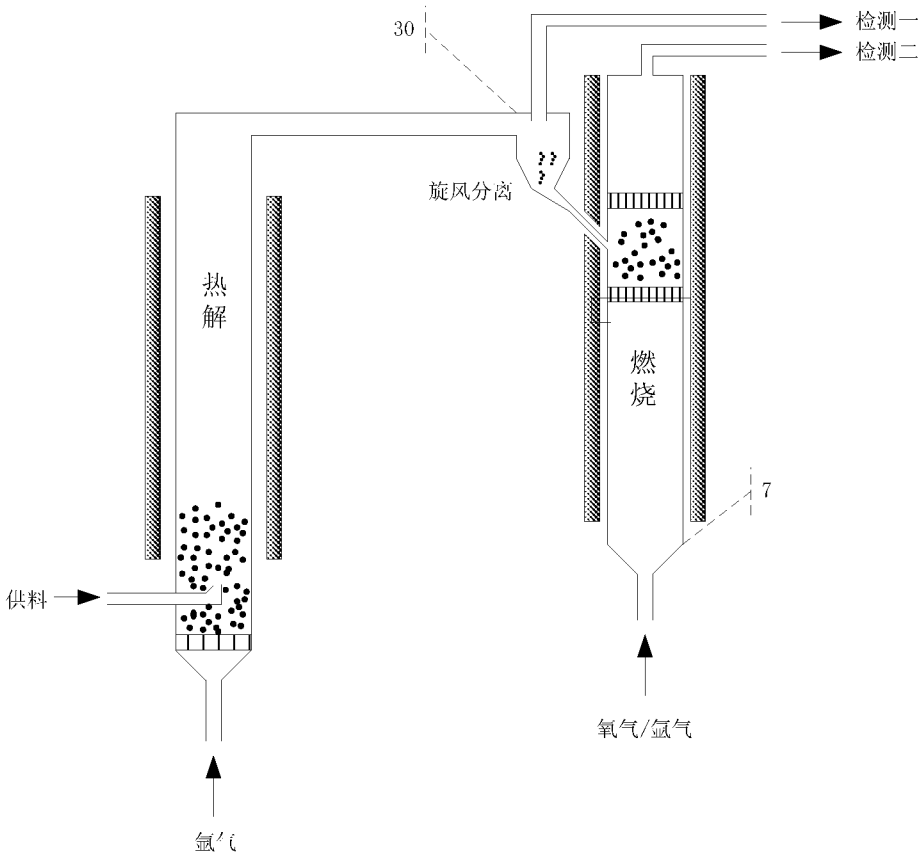



图 6

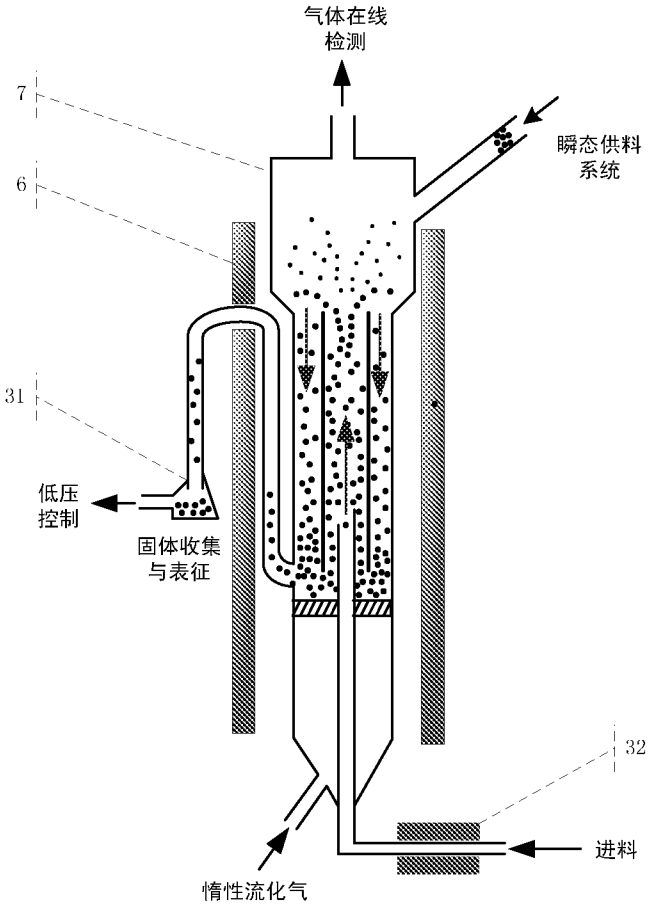

气体在线
检测
7
6
瞬态供料
系统
31
低压
控制
固体收集
与表征
32
进料
惰性流化气

图 7

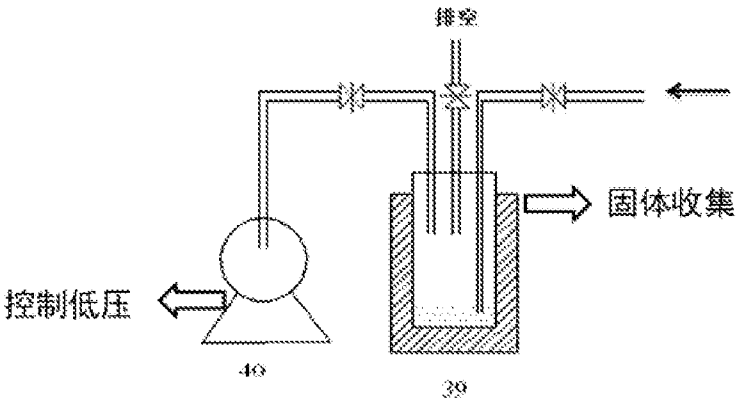

排空
固体收集
控制低压
40
39

图 8

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
**PCT/CN2012/073570**

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

G01N 25/20 (2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC: G01N 25, G01N 31, B01J 8, G01N 35

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
CNKI & CNPA & WPI & EPODOC & ISI: isothermal, pyrolysis, thermolysis, fluidized bed, pulse

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|---|---|---|
| X | YU, Jian et al., biomass pyrolysis in a micro-fluidized bed reactor: characterization and kinetics, Chemical Engineering Journal, April 2011 (04.2011), Vol. 168, No. 2, Pages 839-847 | 1, 7-9, 14 |
| Y | | 2, 3, 10 |
| Y | CN 101210916 A(PROCESS ENG INST CHINESE ACAD SCI)02 July 2008 (02.07.2008), description, pages 3-6, figures 1-2 | 2, 3 |
| Y | YU, jian et al., Reaction kinetics and mechanism of biomass pyrolysis in a micro-fluidized bed reactor, Journal of Fuel Chemistry and Technology, December 2010 (12.2010), Vol. 38, No. 6, Pages 666-672 | 10 |
| X | YU, Jian et al., Kinetics and mechanism of solid reactions in a micro fluidized bed reactor, American Institute of Chemical Engineers Journal, November 2010 (11.2010), Vol. 56, No. 11, Pages 2905-2912 | 1, 7-9, 14 |
| Y | ZHU, Jianhong, Application of Micro Fluidized Bed Reaction Analyzer, Chinese Master's Theses, 15 June 2011 (15.06.2011), No. 6, Pages 14-18 | 10 |

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&"document member of the same patent family

| Date of the actual completion of the international search | Date of mailing of the international search report |
|---|---|
| 13 December 2012 (13.12.2012) | **10 January 2013 (10.01.2013)** |
| Name and mailing address of the ISA<br>State Intellectual Property Office of the P. R. China<br>No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao<br>Haidian District, Beijing 100088, China<br>Facsimile No. (86-10) 62019451 | Authorized officer<br>SHI, Jianping<br>Telephone No. (86-10) **62085675** |

Form PCT/ISA /210 (second sheet) (July 2009)

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
**PCT/CN2012/073570**

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|---|---|---|
| X | YU, Jian et al., Development and application of micro kinetic analyzer for fluidized bed gas-solid reactions, CIESC Journal, October 2009 (10.2009), Vol. 60, No. 10, Pages 2669-2674 | 1, 9, 14 |
| X | YU Jian et al., Thermal analysis approach and instrument for non-catalytic gas-solid reactions, Chinese Journal of Analytical Chemistry, October 2011 (10.2011), Vol. 39, No. 10, Pages 1549-1554 | 1, 9, 14 |
| X | YU, Jian et al., Isothermal differential characteristics of the reaction in micro fluidized bed, Scientia Sinica Chimica, 2011, Vol. 41, No. 1, Pages 152-160 | 1, 9, 14 |
| A | CN 1196275 A (UNIV HUADONG SCI & TECHNOLOGY) 21 October 1998 (21.10.1998), the whole document | 1-15 |
| A | CN 1608972 A (UNIV SOUTHEAST) 27 April 2005 (27.04.2005), the whole document | 1-15 |
| A | US 2005047965 A1 (Nicolas P. Coute et al.) 03 March 2005 (03.03.2005), the whole document | 1-15 |
| A | DE 102004023372 A1 (IVET VERFAHRENSENTWICKLUNG & ENTSORGUNGSTECHNIK MBH) 08 December 2005 (08.12.2005), the whole document | 1-15 |
| A | JP 2011-220814 A (SUMITOMO CHEM CO LTD) 04 November 2011(04.11.2011), the whole document | 1-15 |
| A | YU, Jian et al., Development and application of micro fluidized bed kinetic analyzer for gas-solid reactions, Chinese Journal of Scientific Instrument, June 2009 (06.2009), Vol. 30, No. 6, Pages 177-181 | 1-15 |
| A | XU, Guangwen et al., Two-stage dual fluidized bed gasification: its conception and application to biomass, Fuel Processing Technology, January 2009 (01.2009), Vol. 90, No. 1, Pages 137-144 | 1-15 |

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
**PCT/CN2012/073570**

| Patent Documents referred in the Report | Publication Date | Patent Family | Publication Date |
|---|---|---|---|
| CN 101210916 A | 02.07.2008 | CN 100588966 C | 10.02.2010 |
| CN 1196275 A | 21.10.1998 | None | |
| CN 1608972 A | 27.04.2005 | None | |
| US 2005047965 A1 | 03.03.2005 | US 7253005 B | 07.08.2007 |
| | | WO 2005024388 A | 17.03.2005 |
| DE 102004023372 A1 | 08.12.2005 | None | |
| JP 2011-220814 A | 04.11.2011 | None | |

# 国际检索报告

国际申请号
**PCT/CN2012/073570**

**A. 主题的分类**

G01N25/20（2006.01）i

按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和 IPC 两种分类

**B. 检索领域**

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

IPC：G01N25，G01N31，B01J8，G01N35

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称，和使用的检索词（如使用）)

CNKI＆CNPAT：等温，热分析，热解，高温分解，流化床，瞬间，脉冲，瞬态

WPI＆EPODOC＆ISI：isothermal, pyrolysis, thermolysis, fluidized bed, pulse

**C. 相关文件**

| 类　型* | 引用文件，必要时，指明相关段落 | 相关的权利要求 |
|---|---|---|
| X | YU, Jian 等，biomass pyrolysis in a micro-fluidized bed reactor: characterization and kinetics, Chemical Engineering Journal, 4 月 2011（04.2011），168 卷，第 2 期，第 839-847 页 | 1，7-9，14 |
| Y | | 2，3，10 |
| Y | CN101210916A（中国科学院过程工程研究所）02.7 月 2008（02.07.2008），说明书第 3-6 页，附图 1-2 | 2，3 |
| Y | 余剑 等，生物质在微型流化床中热解动力学与机理，燃料化学学报，12 月 2010（12.2010），38 卷，第 6 期，第 666-672 页 | 10 |
| X | YU, Jian 等，Kinetics and mechanism of solid reactions in a micro fluidized bed reactor, American Institute of Chemical Engineers Journal, 11 月 2010（11.2010），56 卷，第 11 期，第 2905-2912 页 | 1，7-9，14 |
| Y | 朱剑虹，微型流化床反应分析仪的应用，中国硕士学位论文集，15.6 月 2011（15.06.2011），第 6 期，第 14-18 页 | 10 |
| X | 余剑 等，微型流化床反应动力学分析仪的研制与应用，化工学报，10 月 2009（10.2009），60 卷，第 10 期，第 2669-2674 页 | 1，9，14 |
| X | 余剑 等，非催化气固反应动力学热分析方法与仪器，分析化学，10 月 2011（10.2011），39 卷，第 10 期，第 1549-1554 页 | 1，9，14 |
| X | 余剑 等，微型流化床中的等温微分反应特征，中国科学：化学，2011，41 卷，第 1 期，第 152-160 页 | 1，9，14 |
| A | CN1196275A（华东理工大学）21.10 月 1998（21.10.1998），全文 | 1-15 |

☒ 其余文件在 C 栏的续页中列出。　　☒ 见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型：

"A" 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

"E" 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

"L" 可能对优先权要求构成怀疑的文件，或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件（如具体说明的）

"O" 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

"P" 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

"T" 在申请日或优先权日之后公布，与申请不相抵触，但为了理解发明之理论或原理的在后文件

"X" 特别相关的文件，单独考虑该文件，认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性

"Y" 特别相关的文件，当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时，要求保护的发明不具有创造性

"&" 同族专利的文件

| 国际检索实际完成的日期 | 国际检索报告邮寄日期 |
|---|---|
| 13.12 月 2012（13.12.2012） | **10.1 月 2013 (10.01.2013)** |


| ISA/CN 的名称和邮寄地址： | 受权官员 |
|---|---|
| 中华人民共和国国家知识产权局<br>中国北京市海淀区蓟门桥西土城路 6 号 100088<br>传真号：　(86-10)62019451 | 石剑平<br>电话号码：(86-10) **62085675** |

## C(续). 相关文件

| 类　型 | 引用文件，必要时，指明相关段落 | 相关的权利要求 |
|---|---|---|
| A | CN1608972A（东南大学）27.4 月 2005（27.04.2005），全文 | 1-15 |
| A | US2005047965A1（Nicolas P. Coute 等）03.3 月 2005（03.03.2005），全文 | 1-15 |
| A | DE102004023372A1（IVET VERFAHRENSENTWICKLUNG & ENTSORGUNGSTECHNIK MBH）08.12 月 2005（08.12.2005），全文 | 1-15 |
| A | JP2011-220814A（SUMITOMO CHEM CO LTD）04.11 月 2011（04.11.2011），全文 | 1-15 |
| A | 余剑 等，微型流化床动力学分析仪的研制与应用，仪器仪表学报，6 月 2009（06.2009），30 卷，第 6 期，第 177-181 页 | 1-15 |
| A | XU, Guangwen 等，Two-stage dual fluidized bed gasification: its conception and application to biomass, Fuel Processing Technology，1 月 2009（01.2009），90 卷，第 1 期，第 137-144 页 | 1-15 |

# 国际检索报告

关于同族专利的信息

国际申请号
**PCT/CN2012/073570**

| 检索报告中引用的专利文件 | 公布日期 | 同族专利 | 公布日期 |
|---|---|---|---|
| CN101210916A | 02.07.2008 | CN100588966C | 10.02.2010 |
| CN1196275A | 21.10.1998 | 无 | |
| CN1608972A | 27.04.2005 | 无 | |
| US2005047965A1 | 03.03.2005 | US7253005B | 07.08.2007 |
| | | WO2005024388A | 17.03.2005 |
| DE102004023372A1 | 08.12.2005 | 无 | |
| JP2011-220814A | 04.11.2011 | 无 | |