



Research
Green Chemical Engineering—Review

尼龙-6 单体己内酰胺绿色生产技术

宗保宁*, 孙斌, 程时标, 慕旭宏, 杨克勇, 赵俊琦, 张晓昕, 吴巍

Research Institute of Petroleum Processing, China Petrochemical Corporation, Beijing 100083, China

ARTICLE INFO

Article history:

Received 17 November 2016

Revised 18 January 2017

Accepted 19 January 2017

Available online 10 May 2017

关键词

绿色化学

绿色化工

己内酰胺

生产技术

摘要

中国石化石油化工科学研究院 (RIPP) 历经 20 年的努力, 成功开发出尼龙-6 单体己内酰胺绿色生产技术。该项技术主要包括: 钛硅分子筛与浆态床反应器集成用于环己酮肟化合成环己酮肟, 纯硅分子筛与移动床反应器集成用于环己酮肟气相贝克曼重排, 非晶态 Ni 催化剂与磁稳定床反应器集成用于己内酰胺精制。己内酰胺绿色生产技术在国际上率先实现工业化应用, 建成了 $200 \text{ kt} \cdot \text{a}^{-1}$ 的工业装置。与已有技术相比, 工业装置投资明显减少, 氮原子利用率大幅提升, “三废”排放显著下降, 没有副产硫酸铵。因此, 己内酰胺与苯之间的价差逐步减小。2015 年, 己内酰胺绿色生产技术的产能达到 $3 \times 10^6 \text{ kt} \cdot \text{a}^{-1}$, 使我国成为世界第一己内酰胺生产大国, 全球市场份额超过 50%。

© 2017 THE AUTHORS. Published by Elsevier LTD on behalf of the Chinese Academy of Engineering and Higher Education Press Limited Company. This is an open access article under the CC BY-NC-ND license (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

1. 引言

未来, 化学工业的可持续发展要以绿色化学与化工为基础, 总体目标必须从“先污染、后治理”改变为“从源头上消除污染”。绿色化学的标准是: 一方面要实现化学反应的“原子经济”性, 即要求原料中的每一个原子都进入产品, 不产生废物和副产品; 另一方面要采用无毒无害的原料、催化剂和溶剂。总之, 绿色化学的目标是生产环境友好的绿色产品, 产品在整个生命周期中均不产生环境污染。

己内酰胺 (CPL) 是尼龙-6 纤维和尼龙-6 工程塑料的单体, 广泛应用于纺织、汽车、电子等行业, 是重要的基本有机化学品。2015 年, 我国及全球的 CPL 消费量分别达到 $3 \times 10^6 \text{ t}$ 和 $6 \times 10^6 \text{ t}$ [1]。20 年前, 我国 CPL 的消耗量几乎全部依赖进口, 中国石油化工集团公司 (Sinopec)

投资 90 亿元人民币引进了三套产能为 $150 \text{ kt} \cdot \text{a}^{-1}$ 的 CPL 生产装置。然而, 从国外引进的 CPL 生产技术, 由于生产能力低、投资和生产成本高、废物排放量大, 远不符合绿色化学的标准, 因此, CPL 绿色化生产工艺亟待改进。本文将介绍中国石化石油化工科学研究院 (RIPP) 开发的 CPL 绿色生产技术。

2. 现有的 CPL 生产技术

在所有基本有机化学品生产中, CPL 的生产工艺最复杂、对产品纯度要求最高。20 世纪 80 年代开发的 CPL 生产技术主要包括: 苯加氢制备环己烷, 环己烷氧化制备环己酮, 环己酮肟化制备环己酮肟, 环己酮肟液相贝克曼重排制备 CPL, 再经多步精制过程得到 CPL 成

* Corresponding author.

E-mail address: zongbn.ripp@sinopec.com

品。其核心技术之一是环己酮氨肟化制备环己酮肟(见表1),包括氨氧化制备 NO_x 、 NO_x 吸收和还原制备羟胺,以及羟胺与环己酮反应制备环己酮肟。该过程中贵金属催化剂消耗量大,使用的 NO_x 毒性高,氨的利用率低于60%。其核心技术之二是环己酮肟液相贝克曼重排制备CPL(见表1),该过程以浓硫酸作溶剂和催化剂,重排反应结束后用氨水中和反应体系,并由此副产大量低价值的硫酸铵。其核心技术之三是CPL精制过程,通过加氢反应、蒸馏和离子交换等过程将杂质含量降至 $5 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 以下。现有的生产技术工艺流程长,反应条件苛刻,使用腐蚀性和高毒性的 NO_x 和 SO_x ,氮原子利用率不足60%。根据产能为 $50 \text{ kt}\cdot\text{a}^{-1}$ 的CPL生产装置的统计数据可知,每生产1 t CPL排放 5000 m^3 废气、5 t废水和0.5 t废渣,并副产1.6 t低价值硫酸铵。因此,亟待发展CPL绿色生产技术。

3. CPL 绿色生产技术

RIPP开发的CPL绿色生产技术包括:钛硅(TS)-1分子筛与浆态床反应器集成用于环己酮氨肟化制备环己酮肟,纯硅分子筛与移动床反应器集成用于环己酮肟气相贝克曼重排制备CPL,非晶态Ni与磁稳定床反应器集成用于CPL精制。

3.1. TS-1 分子筛与浆态床反应器集成用于环己酮氨肟化制备环己酮肟

20世纪80年代,意大利埃尼化学公司研制出TS-1

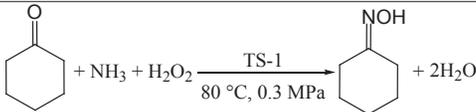
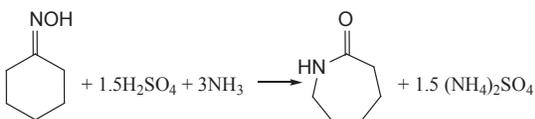
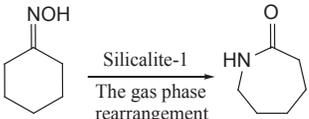
分子筛,用以催化环己酮与氨、双氧水进行氨肟化反应,以高选择性制备环己酮肟(见表1)。这是“原子经济”的反应过程,不仅工艺过程简单、反应条件温和,而且唯一的副产物是水,并于1995年完成了产能为 $1.2 \text{ kt}\cdot\text{a}^{-1}$ 的工业示范。这项技术采用直径 $20 \mu\text{m}$ 的微球催化剂和多釜串联浆态床反应器,环己酮转化率不低于99.9%,环己酮肟选择性不低于99.3%,双氧水利用率约为90%。2003年,日本住友化学公司采用这项技术建成了产能为 $6.5 \text{ kt}\cdot\text{a}^{-1}$ 的CPL生产装置。

在同一时期,RIPP将具有空心结构的TS-1分子筛与配有膜分离组件的浆态床反应器进行集成,研制出环己酮氨肟化新工艺及其催化剂的研究开发,并于2003年首次实现工业化应用。

针对工业生产中TS-1分子筛合成的重复性差、活性和选择性不稳定等技术难题,开发了水热合成与重排改性相结合的制造技术,制备出具有空心结构的微米级TS-1分子筛[2]。2002年,中国石化催化剂有限公司建成百吨级空心TS-1分子筛生产装置。

RIPP开发的环己酮氨肟化新工艺包括两方面的技术创新。其一是以微米级空心TS-1分子筛为催化剂,将膜分离组件与浆态床反应器集成。采用微米级空心分子筛催化剂,不仅省去了催化剂成型过程,而且可以充分发挥催化剂活性中心的作用。借助膜分离组件,这一技术创新实现了微米级催化剂的分离与连续循环使用。其二是控制催化剂流失技术和催化剂再生技术。环己酮氨肟化是碱性反应体系,硅元素容易从微米级TS-1分子筛

表1 现有的CPL生产技术与CPL绿色生产技术

Reaction process	Existing technology	Green technology
The oximation reaction	<p>The oxidation of ammonia:</p> $4\text{NH}_3 + 7\text{O}_2 \longrightarrow 4\text{NO}_2 + 6 \text{H}_2\text{O}$ <p>The reduction of NO_2 to hydroxylamine:</p> $2\text{NO}_2 + 2\text{H}^+ + 5\text{H}_2 \longrightarrow 2\text{NH}_3\text{OH}^+ + 2\text{H}_2\text{O}$ <p>The hydroxylamine oximation:</p> $\text{NH}_3\text{OH}^+ + \text{C}_6\text{H}_{10}\text{O} \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_{10}\text{NOH} + \text{H}_2\text{O} + \text{H}^+$ <p>The decomposition of ammonium:</p> $2\text{NH}_4^+ + \text{NO} + \text{NO}_2 \longrightarrow 2\text{N}_2 + 2\text{H}^+ + 3\text{H}_2\text{O}$	
The Beckmann rearrangement		
CPL refining	Raney nickel (Ni) catalyst, tank reactor	Amorphous Ni catalyst, magnetically stabilized bed reactor

中溶解出来。分子筛中的硅元素流失不仅造成催化剂失活，而且易堵塞膜分离系统，从而影响生产装置长、稳、安、优操作。这一技术创新有效地解决了碱性反应体系中分子筛硅元素溶解造成的催化剂失活问题，延长了催化剂运转周期；同时提高了催化剂的可再生性，从而降低了催化剂的消耗[3,4]。采用RIPP开发的环己酮肟生产技术，环己酮转化率高于99.9%，环己酮肟选择性高于99.3%，双氧水及氨利用率分别达到90%和100%。

与现有生产技术相比，TS-1分子筛与浆态床反应器集成用于环己酮肟化制备环己酮肟的新工艺简化了工艺流程，氮原子利用率由60%提高至接近100%，装置投资减少了70%以上，生产过程中不产生或使用腐蚀性 NO_x ，污染物排放接近零，环己酮肟生产成本每吨降低了800元。采用此技术建成的200 $\text{kt}\cdot\text{a}^{-1}$ 环己酮肟工业生产装置如图2所示。

3.2. 纯硅分子筛与移动床反应器集成用于环己酮肟气相贝克曼重排制备 CPL

环己酮肟经过贝克曼重排反应生产CPL有两种工艺：液相贝克曼重排和气相贝克曼重排。目前，工业上多采用液相贝克曼重排工艺。该工艺以发烟硫酸作溶剂和催化剂，重排反应完成后需使用大量的氨水去中和反

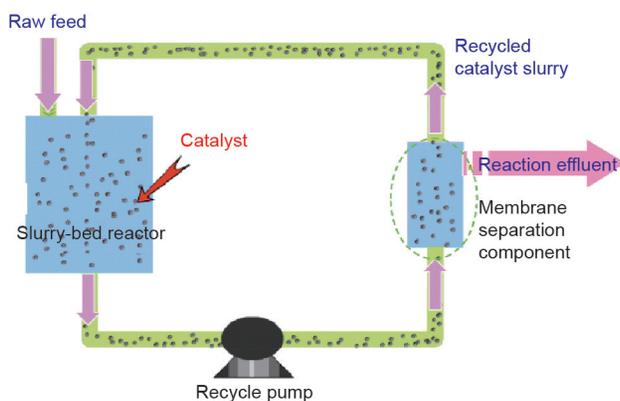


图1. 环己酮肟化工艺示意图。



图2. 200 $\text{kt}\cdot\text{a}^{-1}$ 环己酮肟工业生产装置。

应体系的酸，每吨CPL产生1.6 t廉价的硫酸铵，并存在腐蚀设备和污染环境等问题。此外，液相贝克曼重排反应的产物分离纯化和精制比较复杂，一般需要经过重排中和、硫酸铵萃取及汽提、苯萃取、水萃取、离子交换、加氢、三效蒸发、蒸馏等工序。由于液相贝克曼重排反应过程中使用了发烟硫酸和液氨，CPL生产企业一般都需要建设液氨、硫酸和硫酸铵配套生产车间，固定资产投资和人工成本高。

2010年，采用RIPP开发的环己酮肟气相贝克曼重排技术[5,6]建成了10 $\text{kt}\cdot\text{a}^{-1}$ 工业示范装置（见图3），与之配套的10 $\text{kt}\cdot\text{a}^{-1}$ CPL结晶精制工业示范装置见图4。环己酮肟气相贝克曼重排新工艺包括三方面技术创新：①纯硅分子筛合成与成型技术；②径向移动床反应器技术；③CPL产品结晶精制技术。工业示范试验结果如图5所示，环己酮肟转化率高于99.9%，CPL选择性约为96.5%。与现有液相贝克曼重排工艺相比，新工艺无副产硫酸铵，污染物排放接近零，生产成本每吨下降了约1000元。



图3. 10 $\text{kt}\cdot\text{a}^{-1}$ 气相贝克曼重排工业示范装置。



图4. 10 $\text{kt}\cdot\text{a}^{-1}$ CPL结晶精制工业示范装置。

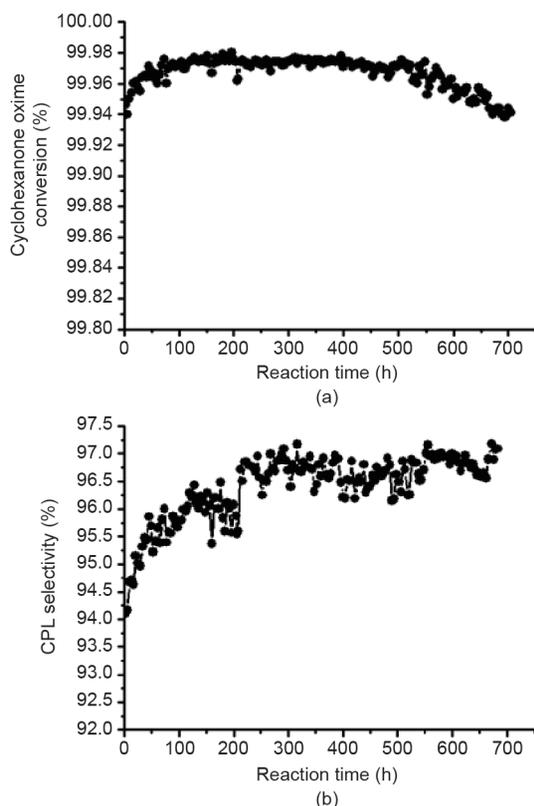


图5. 气相贝克曼重排工业示范试验结果。(a)环己酮肟转化率；(b)CPL选择性。

3.3. 非晶态 Ni 与磁稳定床反应器集成用于 CPL 加氢精制

如前所述，在所有基本有机化学品中，CPL的产品纯度要求最高，其杂质含量必须低于 $5 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ，以保证其纺丝和着色性能。但是，这些杂质与CPL的物理化学性质相近，不能通过萃取和蒸馏等方法脱除。现有生产技术采用雷尼Ni催化剂和釜式反应器加氢精制CPL，增加杂质与CPL的沸点之间的差距，以便通过蒸馏脱除杂质。这种加氢精制技术的工艺流程复杂、催化剂消耗高、加氢效率低、催化剂需要过滤分离。我们研究发现，将雷尼Ni催化剂替换为非晶态Ni催化剂，加氢活性显著提高。将非晶态Ni催化剂与磁稳定床反应器相结合，可以强化CPL精制过程、提高CPL产品质量及收率、降低操作费用。

3.3.1. 非晶态 Ni 催化剂

非晶态合金具有短程有序、长程无序的结构特点，表现出优异的电磁、机械和耐磨性能。但是，非晶态合金在热力学上属于非平衡的亚稳态，较差的热稳定性和较小的比表面积限制了其在催化反应中的应用。我们将半径较大的稀土原子引入非晶态Ni中，阻止Ni原子的迁

移，使晶化温度提高了 $160 \text{ }^\circ\text{C}$ ；采用先加入铝(Al)、再用碱提取Al的造孔方法，使非晶态合金的比表面积增大了两个数量级；在非晶态合金中加入助剂满足不同类型加氢反应的要求，并用于CPL加氢精制过程[7]。非晶态Ni合金催化剂具有的磁性可以较好地满足磁稳定床反应器对固体催化剂的要求。在磁稳定床反应器中，外加磁场可以有效防止细颗粒催化剂脱离反应器，从而实现高速操作。因此，将非晶态Ni合金催化剂和磁稳定床反应器集成用于CPL加氢精制，不仅可以利用非晶态Ni合金催化剂的特性，而且可以充分发挥磁稳定床反应器的优势[8]。

经过系统研究非晶态Ni、铁(Fe)制备过程中冷却速度对催化剂性能的影响，我们发现非晶态合金之所以具有优异的催化性能，关键在于骤冷可以降低金属原子之间的配位数和间距[9]。所以，我们设计出一种新的策略用以调控金属催化剂的催化性能[10–12]。非晶态金属合金催化剂在苯部分加氢[13]、甲烷化[14]、生物质转化[15,16]等领域也展现出良好的活性和选择性。

3.3.2. 磁稳定床反应器

磁稳定床反应器是以磁性颗粒作为固相、在均匀磁场下形成的特殊反应器形式，兼具固定床和流化床反应器的优点[17]。20世纪80年代，美国埃克森公司将磁稳定床作为基础研究的重要领域，由于未发明磁性催化剂和未找到合适的反应体系，至今尚未实现工业化应用。1999年，RIPP采用磁稳定床反应器开展了以非晶态Ni合金为催化剂的CPL加氢精制的实验室小试研究。小试研究结果表明，在磁稳定床反应器中对CPL水溶液进行加氢精制，高锰酸钾(PM)值从60 s延长至3000 s。PM值是CPL质量指标之一，PM值越大，CPL中不饱和杂质含量越低。相比之下，在釜式反应器中进行CPL加氢精制，PM值只延长至300 s。同时，采用磁稳定床反应器可以使非晶态Ni催化剂的寿命超过1350 h。这些研究结果显示磁稳定床反应器广阔的应用前景。

由于磁稳定床有别于固定床和普通流化床反应器，因此在工业化应用前掌握磁稳定床流体力学特性显得尤为重要。2000年，RIPP建立了磁稳定床冷模试验装置(见图6)，系统研究了液固两相磁稳定床流体力学特性、传质特性、反应动力学，找到了磁稳定床反应器床层结构与磁场强度、催化剂物化性能、流体流速等操作参数间的相互关系，实现了磁场对催化剂的有效控制，建立了磁稳定床反应器的数学模型和不同粒度催化剂的磁稳

定床操作相图，为磁稳定床工业化应用提供了科学依据。

我们发现，产生均匀磁场是磁稳定床反应器工业放大的关键因素之一。研究表明，电磁线圈放大后，磁场强度沿线圈径向逐渐增强；当线圈直径为770 mm时，线圈内壁处的磁场强度比线圈中心处高15%。为进一步提高磁场的均匀性，我们开发设计了疏密程度不等的磁隔栅内构件，实现了磁场径向均匀分布。另外，线圈在使用过程中产生的热量会使其温度升高，采用强制水冷的方法可以保证线圈长周期、安全和稳定地运行。

2001年，中国石化巴陵分公司建立了一套 $6 \text{ kt} \cdot \text{a}^{-1}$ CPL磁稳定床反应器加氢精制工业示范装置(见图7)。试验结果表明，30% CPL水溶液经磁稳定床反应器加氢精制后，PM值由40 ~ 60 s延长至2000 ~ 4000 s，加氢效果显著优于现有工业搅拌釜工艺（加氢精制后，PM值为200 ~ 400 s）。磁稳定床加氢精制工艺条件为：温



图6. 磁稳定床反应器试验装置。



图7. $6 \text{ kt} \cdot \text{a}^{-1}$ CPL磁稳定床反应器工业示范装置。

度80 ~ 100 °C，压力0.4 ~ 0.9 MPa，空速30 ~ 50 h^{-1} ，磁场强度15 ~ 35 $\text{kA} \cdot \text{m}^{-1}$ ，非晶态合金催化剂的寿命可达3500 h [8]。

为了扩大磁稳定床反应器的应用范围，我们设计并制备出一系列铁基磁性催化剂，在费托合成反应中展现出良好的催化性能[18–24]；合成了包裹纳米氧化铁磁芯的磁性树脂，进而制备出磁性钨催化剂和磁性固体酸催化剂，结合磁稳定床反应器，这些磁性催化剂可用于加氢精制[25]、乙烯中杂质脱除[26]、轻烯烃叠合[27]、轻汽油醚化[28]；设计了磁性分离器，用于费托合成过程；设计了一套百万吨级工业装置的工艺包。

3.3.3. CPL 磁稳定床加氢精制工艺技术的工业化应用

2003年，石家庄化纤有限责任公司建成了一套 $65 \text{ kt} \cdot \text{a}^{-1}$ CPL工业装置，首次实现了磁稳定床反应器的工业化应用。2009年，该公司新建了一套 $100 \text{ kt} \cdot \text{a}^{-1}$ CPL磁稳定床加氢精制装置(见图8)，开工运转稳定，启动和关闭方便。长期运转结果如表2所示，30% CPL水溶液经磁稳定床反应器加氢精制后，PM值由100 s延长至4000 s，催化剂消耗降低了50%。

4. 结论

RIPP历经20年，成功开发出尼龙-6单体CPL绿色生产技术，将新型催化材料与化学工程和反应途径进行集成创新，简化了CPL生产流程，氮原子利用率由不



图8. $100 \text{ kt} \cdot \text{a}^{-1}$ CPL磁稳定床加氢精制装置。

表2 用于CPL加氢精制的磁稳定床反应器与釜式反应器的比较

Items		Magnetically stabilized bed reactor	Tank reactor
Reaction conditions	Temperature (°C)	80	90
	Pressure (MPa)	0.7	0.7
	Liquid hourly space velocity (h ⁻¹)	30	2
	Hydrogen/liquid rate (v/v)	2.0	2.0
	Magnetic field intensity (kA·m ⁻¹)	20	—
PM value of the feed CPL solution (s)		100	100
PM value of the hydrotreated CPL solution (s)		4000	800
Catalyst consumption (kg·t _{CPL} ⁻¹)		0.1	0.2

足60%提高到接近100%，“三废”排放接近零，无副产硫酸铵，设备投资下降70%，生产成本下降50%。采用CPL绿色生产技术在国际上率先建成200 kt·a⁻¹工业装置。2015年，我国CPL绿色生产技术的产能达到3×10⁶ t·a⁻¹，全球市场份额超过50%，使我国的CPL由几乎全部依赖进口到一跃成为世界CPL生产第一大国，产生了重大的经济效益和社会效益，是绿色化工的成功典范。

致谢

感谢国家重点基础研究发展规划项目(2012CB224806)的资助。

Compliance with ethics guidelines

Baoning Zong, Bin Sun, Shibiao Cheng, Xuhong Mu, Keyong Yang, Junqi Zhao, Xiaoxin Zhang, and Wei Wu declare that they have no conflict of interest or financial conflicts to disclose.

References

- [1] IHS chemical Week, nylon engineering resins. [cited 2016 Jan]. Available from: <http://chemweek.com>.
- [2] Lin M, Shu X, Wang X, Zhu B, inventors; China Petrochemical Corporation, Research Institute of Petroleum Processing, Sinopec, assignees. Titanium-silicalite molecular sieve and the method for its preparation. United States patent US 6475465. 2002 Nov 5.
- [3] Sun B, Wu W, Wang E, Li Y, Zhang S, Hu L inventors; China Petroleum & Chemical Corporation, Research Institute of Petroleum Processing, Sinopec, assignees. Process for regenerating titanium-containing catalysts. United States patent US 7384882. 2008 Jun 10.
- [4] Wu W, Sun B, Li Y, Cheng S, Wang E, Zhang S, inventors; China Petroleum & Chemical Corporation, Research Institute of Petroleum Processing, Sinopec, assignees. Process for ammoxidation of carbonyl compounds. United States patent US 7408080. 2008 Aug 5.
- [5] Cheng S, Min E, Wu W, Sun B, Zhang S, Wang E, inventors; China Patent Agent (Hong Kong) Co., Ltd., assignee. A method of cyclohexanone oxime's gas phase rearrangement to caprolactam. China patent CN 100497316. 2003 Nov 28. Chinese.
- [6] Cheng S, Min E, Wu W, Sun B, Zhang S, Wang E, inventors; China Petroleum & Chemical Corporation, Research Institute of Petroleum Processing, Sinopec, assignees. A preparation method of zeolite catalyst with an MFI structure. China patent CN 1600428. 2003 Sep 28. Chinese.
- [7] Mu X, Zong B, Min E, Wang X, Wang Y, Zhang X, et al., inventors; China Petroleum Corporation, Research Institute of Petroleum Processing, Sinopec, assignees. Hydrogenation catalyst and its preparation. United States patent US 6368996. 2002 Apr 9.
- [8] Meng X, Mu X, Zong B, Min E, Zhu Z, Fu S, et al. Purification of caprolactam in magnetically stabilized bed reactor. *Catal Today* 2003;79–80:21–7.
- [9] Xu K, Sun B, Lin J, Wen W, Pei Y, Yan S, et al. e-Iron carbide as a low-temperature Fischer-Tropsch synthesis catalyst. *Nat Commun* 2014;5:5783.
- [10] Zong B. Amorphous Ni alloy hydrogenation catalyst and magnetically stabilized bed reaction technology. *Catal Surv Asia* 2007;11(1):87–94.
- [11] Pei Y, Zhou G, Luan N, Zong B, Qiao M, Tao F. Synthesis and catalysis of chemically reduced metal-metalloid amorphous alloys. *Chem Soc Rev* 2012;41(24):8140–62.
- [12] Zong B, Mu X, Zhang X, Meng X, Qiao M. Research, development, and application of amorphous nickel alloy catalysts prepared by melt-quenching. *Chinese J Catal* 2013;34(5):828–37.
- [13] Zhou G, Pei Y, Jiang Z, Fan K, Qiao M, Sun B, et al. Doping effects of B in ZrO₂ on structural and catalytic properties of Ru/B-ZrO₂ catalysts for benzene partial hydrogenation. *J Catal* 2014;311:393–403.
- [14] Zong B, Zhang X, Qiao M. Integration of methanation into the hydrogenation process of benzoic acid. *AIChE J* 2009;55(1):192–7.
- [15] Zhu L, Guo P, Chu X, Yan S, Qiao M, Fan K, et al. An environmentally benign and catalytically efficient non-pyrophoric Ni catalyst for aqueous-phase reforming of ethylene glycol. *Green Chem* 2008;10(12):1323–30.
- [16] Hu J, Fan Y, Pei Y, Qiao M, Fan K, Zhang X, et al. Shape effect of ZnO crystals as cocatalyst in combined reforming-hydrogenolysis of glycerol. *ACS Catal* 2013;3(10):2280–7.
- [17] Zong B, Meng X, Mu X, Zhang X. Magnetically stabilized bed reactors. *Chinese J Catal* 2013;34(1):61–8.
- [18] Fan J, Zong B, Zhang X, Meng X, Mu X, Yu G, et al. Rapidly quenched skeletal Fe-based catalysts for Fischer-Tropsch synthesis. *Ind Eng Chem Res* 2008;47(16):5918–23.
- [19] Yu G, Sun B, Pei Y, Xie S, Yan S, Qiao M, et al. FexOy@C spheres as an excellent catalyst for Fischer-Tropsch synthesis. *J Am Chem Soc* 2010;132(3):935–7.
- [20] Sun B, Yu G, Lin J, Xu K, Pei Y, Yan S, et al. A highly selective Raney Fe@HZSM-5 Fischer-Tropsch synthesis catalyst for gasoline production: One-pot synthesis and unexpected effect of zeolites. *Catal Sci Technol* 2012;2:1625–9.
- [21] Sun B, Jiang Z, Fang D, Xu K, Pei Y, Yan S, et al. One-pot approach to a highly robust iron oxide/reduced graphene oxide nanocatalyst for Fischer-Tropsch synthesis. *ChemCatChem* 2013;5(3):714–9.
- [22] Sun B, Lin J, Xu K, Pei Y, Yan S, Qiao M, et al. Fischer-Tropsch synthesis over skeletal Fe-Ce catalysts leached from rapidly quenched ternary Fe-Ce-Al alloys. *ChemCatChem* 2013;5(12):3857–65.
- [23] Cheng Y, Lin J, Xu K, Wang H, Yao X, Pei Y, et al. Fischer-Tropsch synthesis to lower olefins over potassium-promoted reduced graphene oxide supported iron catalysts. *ASC Catal* 2016;6(1):389–99.
- [24] Xu K, Cheng Y, Lin J, Wang H, Xie S, Pei Y, et al. Nanocrystalline iron-boron catalysts for low-temperature CO hydrogenation: Selective liquid fuel production and structure-activity correlation. *J Catal* 2016;339:102–10.
- [25] Pan Z, Dong M, Meng X, Zhang X, Mu X, Zong B. Integration of magnetically stabilized bed and amorphous Nickel alloy catalyst for CO methanation. *Chem Eng Sci* 2007;62(10):2712–7.
- [26] Dong M, Pan Z, Peng Y, Meng X, Mu X, Zong B, et al. Selective acetylene hydrogenation over core-shell magnetic Pd-supported catalysts in a magnetically stabilized bed. *AIChE J* 2008;54(5):1358–64.
- [27] Peng Y, Dong M, Meng X, Zong B, Zhang J. Light FCC gasoline olefin oligomerization over a magnetic NiSO₄/γ-Al₂O₃ catalyst in a magnetically stabilized bed. *AIChE J* 2009;55(3):717–25.
- [28] Cheng M, Xie W, Zong B, Sun B, Qiao M. When magnetic catalyst meets magnetic reactor: Etherification of FCC light gasoline as an example. *Sci Rep* 2013;3:1973.