

学术道德评价

(一票否决)

评价要素	评价意见 (请在相应栏内划“√”)
是否存在剽窃他人成果、伪造数据、由他人代写等严重作假行为	<input type="checkbox"/> 是 (具体说明存在的问题)
	<input checked="" type="checkbox"/> 否

评阅意见

评 价 要 素			权重	具体得分 (百分制)
1	论文选题	选题的理论意义、实用价值	10%	10
2	文献综述	反映该学科及相关领域的前人成果和前沿动态	15%	12
3	创新成果	论文成果创新性，对学科发展、技术进步、经济建设、国家安全等方面产生的影响和贡献	40%	38
4	基础理论和专门知识	基础理论的宽厚度、坚实度，专门知识的系统性、深入性	10%	10
5	科研能力	论文体现科研潜质与独立科研能力	15%	12
6	论文写作	论文结构、撰写规范性；文字表达准确、清晰和流畅性；引文严谨、规范性	10%	8
总体评价			总分	90

注：“分数”栏每项均按百分制整数评分，各项满分均为 100 分。评分分为四档：大于等于 90 分为优秀；大于等于 75 分小于 90 分为良好；大于等于 60 分小于 75 分为中；小于 60 分为差。

对学位论文的学术评语：（请对论文的学术水平、创新性做出简要评述，包括选题意义，文献资料的掌握，论文创新之处，写作规范和逻辑性等。还须明确指出论文中存在的问题和不足之处。可另附页）

发展基于天然气资源的化学品制备新路径具有重要意义。该博士论文研究了甲烷无氧活化直接制烯烃和芳烃的技术路线（MTOAH）。作者基于反应机理和路线的相似性，调研了甲烷氧化偶联路线 OCM、甲烷无氧芳构化路线 MDA 的大量资料，并在 MTOAH 的现有研究基础上开展博士课题，主要研究内容包含涂覆型催化反应器的设计、机理研究、甲烷活化新路径开发等。论文条理清晰，研究思路正确，数据翔实可靠，工作量大，撰写规范，结论正确，是一篇较为优秀的博士研究生论文，也表明作者有较好的物理化学知识和较强的科研能力。同意进行答辩。另提出一些建议和论文需要进一步修改的地方，供参考。

1. 本论文中作者结合 X 射线吸收谱以及紫外可见吸收谱表针技术，提出了孤立的四配位 FeO_4 有可能是 Fe-reactor-B 反应器的反应活性中心。改活性中心结构与最初发展的 Fe@SiO_2 催化剂中 Si-Fe-2C 是稳定的活性结构不同。为什么两种不同的活性中心，表现出相似的催化行为，进一步深入研究活性结构，对于将来设计更高 C2 选择性的 MTOAH 催化剂很重要。
2. 在甲醇作用下的 MTOAH 反应过程中，甲醇的部分碳原子参与到了高价值烃类产物的形成过程中。虽然有碳平衡的间接证据，需要同位素实验的直接证据上述提法。
3. 实验过程中，凡涉及温度对催化性能影响时作者同时会改变流速，每升高 20 度，流速增加 10 mL/min，例如 Page 53，对图 3.3b 进行描述时，“可以看出随着反应温度上升，甲烷转化率逐渐上升”，图 3.3b 表现出的数据有两个变量：温度和流速，以及图 3.4 也是在比较不同温度不同流速下的产物分布。作者需要在论文中说明反应条件调控目的。
4. 第六页，引用文献报道，指出“在 923 K 反应条件下，C2 的收率可以达到 20%，并且展现了高的抗烧结能力，避免了 Sr 元素的流失以及积碳的生成[39]”。文献中的温度为控制温度，非催化剂床层的反应温度，OCM 是放热反应，真实反应温度要比控制温度高 100 °C 以上。可以阅读 Sun et al 其他的文献，确定真实反应温度。
5. 第十四页，综述中提出“美国 Siluria 技术公司使用生物模板技术发明了一种纳米线催化剂，该催化体系可以在低于常规蒸汽裂解所需的反应温度（473-573 K）情况下，在 5-10 个大气压下，将甲烷直接高效活化转化为乙烯，为 OCM 反应产业化提供了新路径，据该公司估计，此技术的目标是实现生产 1 Mt/a 乙烯的装置工业化应用，但是至今仍未获得更多相关具体信息(<http://siluria.com>)”这里容易引起误解，以为其催化体系的反应温度为 200-300 度，建议分别标注 OCM and SC 的反应温度。Siluria 公司并没有为 OCM 产业化提供了新途径，其采用的催化剂体系的催化性能和文献报道的没有实质性提升，但其搭建了首套中试化装置(350 吨/年)，走出了产业化的第一步。
6. 第三章和第四章的催化性能评价中原料气中甲烷、氮气等比例分别是多少？建议

在 2.4 章节注明。

7. Page 82 图 4.2 反应条件和 Page83 的文字 原料气的比例是 1%He/99%CH₄? 是否写反了否则图 b 和 c 是怎么添加 7.7%的 C₆H₆。
8. 作者在 4.6 小节讨论了 B 型反应器的传质和外扩散，出于论文结构设置的合理性考虑，作为对催化反应器传质性能的评估，并入 4.2 是否更加合适。
9. p17 正文部分含有多余的空格；
10. 第三，四章大部分附图 a, b 标号与边框重合；
11. 图 4.3 留有背底建议重绘；
12. 不同章节中自由基的标记应统一；
13. 第 9 页图 1.8 的英文标题 SOMC 应该是 SOCM，
14. 第 11 页 第四段 Mg²⁺O²⁺ 应该改为 Mg²⁺O²⁻，
15. 第 55 页 图 3.4 b 中甲苯图例英文单词拼写有误
16. 第 58 页 图 3.7a 中蓝色曲线的图例应订正为蔡和 coke
17. 仔细检查文献，如 127 页，文献 247 的卷号和页码； p115，参考文献 119，卷页标注格式错误；

是否同意组织学位论文答辩
(请在相应栏内划“√”)

☐√同意答辩

☐修改后答辩（论文需通过小的修改后答辩）

☐修改后评阅（论文需通过大的修改后再评阅）

☐不同意答辩

学术道德评价

(一票否决)

评价要素	评价意见 (请在相应栏内划“√”)
是否存在剽窃他人成果、伪造数据、由他人代写等严重作假行为	<input type="checkbox"/> 是 (具体说明存在的问题)
	<input checked="" type="checkbox"/> 否

评阅意见

评 价 要 素			权重	具体得分 (百分制)
1	论文选题	选题的理论意义、实用价值	10%	10
2	文献综述	反映该学科及相关领域的前人成果和前沿动态	15%	14
3	创新成果	论文成果创新性，对学科发展、技术进步、经济建设、国家安全等方面产生的影响和贡献	40%	38
4	基础理论和专门知识	基础理论的宽厚度、坚实度，专门知识的系统性、深入性	10%	9
5	科研能力	论文体现科研潜质与独立科研能力	15%	14
6	论文写作	论文结构、撰写规范性；文字表达准确、清晰和流畅性；引文严谨、规范性	10%	10
总体评价			总分	95

注：“分数”栏每项均按百分制整数评分，各项满分均为 100 分。评分分为四档：大于等于 90 分为优秀；大于等于 75 分小于 90 分为良好；大于等于 60 分小于 75 分为中；小于 60 分为差。

对学位论文的学术评语：（请对论文的学术水平、创新性做出简要评述，包括选题意义，文献资料的掌握，论文创新之处，写作规范和逻辑性等。还须明确指出论文中存在的问题和不足之处。可另附页）

郝建旗同学在博士研究生阶段，在导师的指导下，对甲烷无氧活化直接制烯烃、芳烃和氢气（MTOAH）的过程，尤其是对其中的氢自由基的原位探测及作用机理展开了系统的研究。选题具有重大的理论和工业化意义。论文工作具有显著的创新性，主要表现在以下几个方面：

（1）通过将 Fe 活性物种直接负载在石英管内表面，制备了两种催化反应器，可直接用于 MTOAH 过程，并且反应器的积碳少，能够实现甲烷的无氧高效选择性转化；

（2）深入研究了催化反应器中的 MTOAH 反应过程，提出了 Fe-reactor-A 催化反应器中 MTOAH 产物可能生成的机理，阐明了乙烷、乙炔、乙烯在该过程中的角色；采用氢原子里德堡态标识-飞行时间谱技术，在实验上首次检测到了 MTOAH 过程中产生的氢自由基，为深入理解 MTOAH 反应机理提供了直接的实验证据；

（3）通过热分解供氢分子为 MTOAH 提供氢自由基的方法，进一步研究了供氢分子的影响，发现供氢分子热分解产生的氢自由基可以明显提高甲烷的转化率和乙烯、苯的收率，也能有效降低甲烷活化乙烷的温度。

（4）研究了甲醇对 MTOAH 过程的影响，发现甲醇能加快乙烯的生成速率，减缓积碳沉积，但高浓度的甲醇会分解产生氢气，从而抑制甲烷的转化。

文中存在一些小错误，需要修改：

（1）文中 44 页“被一个强电场进行场电离”应改为“被场致电离”，“微通道盘”应改为“微通道板”；

（2）文中 61 页“simmer”应改为“skimmer”；

综合看来，本论文写作规范，逻辑性强，文献资料全面。可以看出作者基础知识扎实，具有良好的科研素质和独立从事科研的能力，是一篇优秀的博士论文。同意进行博士学位答辩。

<p>是否同意组织学位论文答辩</p> <p>（请在相应栏内划“√”）</p>	<p><input checked="" type="checkbox"/>同意答辩</p> <p><input type="checkbox"/>修改后答辩（论文需通过小的修改后答辩）</p> <p><input type="checkbox"/>修改后评阅（论文需通过大的修改后再评阅）</p> <p><input type="checkbox"/>不同意答辩</p>
---	--

学术道德评价

(一票否决)

评价要素	评价意见 (请在相应栏内划“√”)
是否存在剽窃他人成果、伪造数据、由他人代写等严重作假行为	<input type="checkbox"/> 是 (具体说明存在的问题)
	<input type="checkbox"/> √否

评阅意见

评 价 要 素			权重	具体得分 (百分制)
1	论文选题	选题的理论意义、实用价值	10%	98
2	文献综述	反映该学科及相关领域的前人成果和前沿动态	15%	92
3	创新成果	论文成果创新性, 对学科发展、技术进步、经济建设、国家安全等方面产生的影响和贡献	40%	92
4	基础理论和专门知识	基础理论的宽厚度、坚实度, 专门知识的系统性、深入性	10%	93
5	科研能力	论文体现科研潜质与独立科研能力	15%	92
6	论文写作	论文结构、撰写规范性; 文字表达准确、清晰和流畅性; 引文严谨、规范性	10%	92
总体评价			总分	93

注：“分数”栏每项均按百分制整数评分，各项满分均为 100 分。评分分为四档：大于等于 90 分为优秀；大于等于 75 分小于 90 分为良好；大于等于 60 分小于 75 分为中；小于 60 分为差。

对学位论文的学术评语：（请对论文的学术水平、创新性做出简要评述，包括选题意义，文献资料的掌握，论文创新之处，写作规范和逻辑性等。还须明确指出论文中存在的问题和不足之处。可另附页）

研究甲烷高效转化以及烯烃和芳烃等高值化学品的定向合成过程具有重要意义。论文在前期创建的甲烷无氧活化直接制烯烃、芳烃和氢气（MTOAH）新过程的基础上，深入研究了该过程的一些重要影响因素，获得了如下创新性的结果：

1. 研究了石英反应管表面涂覆Fe对反应性能的影响，通过优化反应条件，两种反应器均可以实现零积碳过程。
2. 结合MTOAH反应过程中中间物种的停留时间以及分析各产物的初始形成温度，提出反应历程，并首次探测到MTOAH反应过程中产生的氢自由基。
3. 通过研究供氢试剂存在下的MTOAH反应过程，提出了氢促甲烷活化反应机理。

论文写作规范，条理清晰。数据量大，分析合理，结论可信。表明郝建旗同学在所研究领域掌握了坚实宽广的基础理论和系统深入的专门知识，具备了独立从事科学研究工作的能力。论文达到了博士论文学术水平，建议组织博士学位论文答辩。

<p>是否同意组织学位论文答辩</p> <p>（请在相应栏内划“√”）</p>	<p><input checked="" type="checkbox"/>√同意答辩</p> <p><input type="checkbox"/>修改后答辩（论文需通过小的修改后答辩）</p> <p><input type="checkbox"/>修改后评阅（论文需通过大的修改后再评阅）</p> <p><input type="checkbox"/>不同意答辩</p>
---	---

学术道德评价

(一票否决)

评价要素	评价意见 (请在相应栏内划“√”)
是否存在剽窃他人成果、伪造数据、由他人代写等严重作假行为	<input type="checkbox"/> 是 (具体说明存在的问题)
	√ <input type="checkbox"/> 否

评阅意见

评 价 要 素			权重	具体得分 (百分制)
1	论文选题	选题的理论意义、实用价值	10%	10
2	文献综述	反映该学科及相关领域的前人成果和前沿动态	15%	14
3	创新成果	论文成果创新性, 对学科发展、技术进步、经济建设、国家安全等方面产生的影响和贡献	40%	35
4	基础理论和专门知识	基础理论的宽厚度、坚实度, 专门知识的系统性、深入性	10%	9
5	科研能力	论文体现科研潜质与独立科研能力	15%	14
6	论文写作	论文结构、撰写规范性; 文字表达准确、清晰和流畅性; 引文严谨、规范性	10%	8
总体评价			总分	90

注：“分数”栏每项均按百分制整数评分，各项满分均为 100 分。评分分为四档：大于等于 90 分为优秀；大于等于 75 分小于 90 分为良好；大于等于 60 分小于 75 分为中；小于 60 分为差。

对学位论文的学术评语：（请对论文的学术水平、创新性做出简要评述，包括选题意义，文献资料的掌握，论文创新之处，写作规范和逻辑性等。还须明确指出论文中存在的问题和不足之处。可另附页）

郝建旗论文：

“甲烷无氧活化直接制乙烯和芳烃反应的研究”

论文研究了甲烷无氧活化直接制烯烃、芳烃和氢气（MTOAH）反应中氢自由基的产生和检测，探索了氢促甲烷活化反应机理，论文选题对研究甲烷高效转化具有重要的理论意义。

取得了以下研究成果：

1. 论文采用 Fe 涂覆于石英反应器内表面方法，制备了两种 MTOAH 催化反应器，现了无氧条件下的 MTOAH 反应过程。根据各物种初始形成温度和停留时间，提出甲烷活化首先生成乙烷，脱氢后生成乙烯和乙炔，最后经环化形成芳烃化合物。
2. 采用氢原子里德堡标识飞行时间谱—交叉分子束方法，探测到了 MTOAH 反应过程中产生的氢自由基，为进一步探索甲烷活化反应机理提供了有效的实验方法。
3. 采用四氢萘和苯研究了供氢试剂对甲烷活化的促进作用，发现供氢分子分解产生的氢自由基在气相均相反应中提高了甲烷转化率和乙烯、苯等产物收率，其促进作用与供氢分子的种类无关，当添加 7.7% 苯作为氢自由基供给剂时，甲烷活化生成乙烯的温度降低了近 70 K。为此，提出了氢促甲烷活化反应机理（ $\cdot\text{H} + \text{CH}_4 \rightarrow \text{H}_2 + \cdot$ ）。
4. 研究了甲醇对 MTOAH 反应的影响，发现甲醇的添加提高了 C₂ 产物的选择性，甲醇中的部分碳原子参与到了生成的烃类产物中。但高浓度甲醇降低了甲烷的活性。

论文研究思路清晰，采用的实验方法先进，研究内容难度大，研究结果有创新性。实验结果表述详尽，分析合理，论文书写规范，符合博士论文要求。同意答辩。

希望：提出的反应机理还有待于进一步的实验验证和深入研究。

是否同意组织学位论文答辩 (请在相应栏内划“√”)	<input checked="" type="checkbox"/> 同意答辩 <input type="checkbox"/> 修改后答辩（论文需通过小的修改后答辩） <input type="checkbox"/> 修改后评阅（论文需通过大的修改后再评阅） <input type="checkbox"/> 不同意答辩
----------------------------------	---

学术道德评价

(一票否决)

评价要素	评价意见 (请在相应栏内划“√”)
是否存在剽窃他人成果、伪造数据、由他人代写等严重作假行为	<input type="checkbox"/> 是 (具体说明存在的问题)
	√否

评阅意见

评 价 要 素			权重	具体得分 (百分制)
1	论文选题	选题的理论意义、实用价值	10%	95
2	文献综述	反映该学科及相关领域的前人成果和前沿动态	15%	95
3	创新成果	论文成果创新性, 对学科发展、技术进步、经济建设、国家安全等方面产生的影响和贡献	40%	93
4	基础理论和专门知识	基础理论的宽厚度、坚实度, 专门知识的系统性、深入性	10%	94
5	科研能力	论文体现科研潜质与独立科研能力	15%	95
6	论文写作	论文结构、撰写规范性; 文字表达准确、清晰和流畅性; 引文严谨、规范性	10%	93
总体评价			总分	94

注：“分数”栏每项均按百分制整数评分，各项满分均为 100 分。评分分为四档：大于等于 90 分为优秀；大于等于 75 分小于 90 分为良好；大于等于 60 分小于 75 分为中；小于 60 分为差。

对学位论文的学术评语：（请对论文的学术水平、创新性做出简要评述，包括选题意义，文献资料的掌握，论文创新之处，写作规范和逻辑性等。还须明确指出论文中存在的问题和不足之处。可另附页）

甲烷选择性定向转化直接制高价值化学品和液体燃料一直是能源和化工领域极为重要又极具挑战性的研究课题。该文针对研究组的重大发现-甲烷无氧活化直接制烯烃、芳烃和氢气过程(MTOAH)，开展了系列基础研究、特别是对氢自由基的原位探测和其作用机理展开了系统研究，得到如下结果：

1. 将 Fe 活性物种直接负载在石英管内表面制备的 Fe-reactor 可直接催化甲烷无氧高效选择性转化生成烯烃、芳烃和氢气。
2. 采用氢原子里德堡标识飞行时间谱—交叉分子束装置在实验上首次探测到催化 MTOAH 反应过程中产生的氢自由基，为深入理解 MTOAH 反应机理提供了更多的直接实验依据。
3. 供氢试剂热分解产生的氢自由基可明显提高甲烷转化率以及乙烯和苯的收率，该促进效应来源于气相氢促甲烷活化反应机理。

论文选题具有重要意义，文献综述较为全面，论文写作规范，条理清楚，结果创新性强。上述工作表明郝建旗同学具有较强科研工作能力，较为扎实理论知识和较高水平专业知识。

综上所述，该论文已达到博士研究生论文标准，建议组织答辩。

讨论问题：1. 反应后的催化剂表征前的空气除炭，可否结合氢气除炭后表征结果，来证明 FeO_x 活性物种。2. 同为供氢试剂提供氢自由基，四氢萘和苯可促进甲烷活化，但对产物选择性影响较小，而甲醇抑制甲烷活化，提高 C_2 烃选择性，是何原因？3. 甲醇添加可改进乙烯的生成速率，改进生成的乙烯有多少是甲烷转化的贡献？4. 既然氢气浓度过高不利于甲烷转化，单管试验原料气为何采用含有 50% 的氢气？

<p>是否同意组织学位论文答辩</p> <p>（请在相应栏内划“√”）</p>	<p><input checked="" type="checkbox"/> 同意答辩</p> <p><input type="checkbox"/> 修改后答辩（论文需通过小的修改后答辩）</p> <p><input type="checkbox"/> 修改后评阅（论文需通过大的修改后再评阅）</p> <p><input type="checkbox"/> 不同意答辩</p>
---	--