



第九届  
全国化学工艺年会  
论文集

下

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

TR 02-53

4 / 2

# 第九届全国化学工艺 年会论文集 (下)

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

# 下册目录

- 2061 碱式氯化铜对氧化碳基合成碳酸二乙酯催化活性的影响  
..... 张震 马新宾 张婧( 855 )
- 2062 1,5-二氨基萘盐酸盐与二(三氯甲基)碳酸酯反应研究  
..... 赵博 丛继坤 丛津生( 860 )
- 2063 MgO 催化剂上尿素与 1,2-丙二醇合成碳酸丙烯酯反应研究  
..... 张艳 贾志光 赵新强 王延吉( 864 )
- 2064 金属铅催化尿素与甲醇合成碳酸二甲酯 ..... 邬长城 赵新强 王延吉( 868 )
- 2065 糠醛脱羰制呋喃催化剂研究 ..... 周文英 齐暑华 介燕妮 涂春潮( 872 )
- 2066 制备过程对 Pt-Pd/TS-1 催化  $H_2O_2$  环氧化氯丙烯过程的影响  
..... 王庆法 王莅 米镇涛 张香文( 878 )
- 2067 钡-氧化铝催化剂对四氢糠醇合成吡啶的研究  
..... 周丹 冯亚青 孟舒献 傅雪晶( 879 )
- 2068 异丁烯或叔丁醇氧化制甲基丙烯醛催化剂的反应性能  
..... 庞海舰 王蕾 李增喜 张锁江 王正平( 885 )
- 2069 甲醇气相氧化碳基合成碳酸二甲酯反应本征动力学研究  
..... 王召 王淑芳 王延吉 赵新强( 888 )
- 2070 不同分子筛催化剂对甲苯歧化与烷基转移反应的影响  
..... 孔德金 郭宏利 杨德琴 程文才( 893 )
- 2071 离子液体在有机合成反应中的应用  
..... 胡玉才 林洁 马辉 耿长江 吕菊波 刘春萍 刘淑芬( 898 )
- 2072 FCC 汽油选择性加氢脱硫催化剂的研究 ..... 宗海生 周亚松( 905 )
- 2073 离子液体催化的芳烃与  $\alpha$  烯烴烷基化反应的研究 ... 孙学文 赵锁奇 张民( 910 )
- 2074 催化汽油在 LBO-A 催化剂上芳构化反应的实验研究  
..... 闫平祥 高金森 徐春明( 911 )
- 2075 羟丙基- $\beta$ -环糊精的合成及增溶性研究 ..... 高登征 刘丽华( 918 )
- 2076 杯芳烃作为相转移催化剂在氟化反应中的应用 ... 张春艳 冯亚青 蔡星伟( 921 )
- 2077 三聚乙醛解聚制备乙醛研究 ..... 杨文玲 康文通 李景生( 926 )
- 2078 粒状活性白土催化合成二聚酸的研究 ..... 孙立明 冯树波( 931 )
- 2079  $\omega$ -羟基烷酸甲酯的脂肪酶催化合成环十五内酯的研究  
..... 沈芳 刘雄民 梁静娟 李飘英 梁文波( 936 )

- 2080 十二醇聚氧乙烯(9)醚邻苯二甲酸单酯钠盐的合成研究  
..... 陈红 黄亚杰 刘锋( 941 )
- 2081 Sol - gel 法固定化脱氢酶催化  $\text{CO}_2$  合成甲醇研究 ..... 陆杨 许松伟 姜忠义( 947 )
- 2082 微反应器中甲苯气 - 固催化氧化 ..... 葛皓 陈光文 袁权 李恒强( 952 )
- 2083 双功能催化剂上正辛烷反应性能的研究  
..... 陈彦广 柯明 扈文锋 宋昭峥 蒋庆哲( 957 )
- 2084 焙烧温度对 HZSM - 5 分子筛催化裂解正丁烷性能的影响  
..... 陆江银 赵震 徐春明 段爱军 张璞( 963 )
- 2085 Kinetics of Dicyclopentadiene Hydrogenation over  $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$  Catalyst  
..... Guozhu Liu Zhentao Mi Li Wang Xiangwen Zhang( 964 )
- 2086 整体催化剂上苯选择加氢制环及烯的研究 ..... 赵多 陈光文 袁权( 974 )
- 2087  $\text{Mg}^{2+}$  改性 SAPO - 11 沸石催化 2 - 甲基萘烷基化反应  
..... 郑晓玲 靳立军 胡浩权( 980 )
- 2088 延长加氢精制催化剂使用寿命的措施 ..... 艾中秋( 984 )
- 2089 等离子体和稀土金属氧化物催化剂共同作用  $\text{CH}_4/\text{H}_2$  转化反应的初步研究  
..... 代斌 陈韩飞 洪成林 李文娟 马晓伟 宫为民( 992 )
- 2090  $\text{H}_2 - \text{O}_2$  气氛中丙烯环氧化反应研究进展  
..... 冯树波 李术元 赵地顺 于广欣 王雪平 付维享( 995 )
- 2091 干气用作重油催化裂化原料雾化介质对裂化反应的影响  
..... 张晓松 高金森 徐春明 曹东学( 1001 )
- 2092 二甲醚耦合反应对碳酸二甲酯直接合成反应的影响  
..... 蔡振钦 徐春明 赵锁奇( 1008 )
- 2093 相转移催化合成蔗糖棕榈酸多酯  
..... 张艳 章亚东 蒋登高( 1013 )
- 2094  $\text{Mn}/\text{Ni}/\text{ADM}$  催化剂上  $\text{CO}$  加氢合成低碳混合醇的研究  
..... 李德宝 齐会杰 李文怀 孙予罕 钟 炳( 1019 )
- 2095 粉粒流化床中催化剂对煤炭催化热解产物的影响 ..... 王昶 徐敬 贾青竹( 1025 )
- 2096 水热催化裂解降粘的机理初探 ..... 陈勇 陈艳玲( 1030 )
- 2097 环境友好的液相催化氧化 ..... 纪红兵( 1036 )
- 2098 席夫碱铜(II)配合物温和条件下催化氧化苯甲醇的研究  
..... 贾银娟 晋春 李瑞丰( 1041 )
- 2099 负载型催化剂用于二氧化碳低温氧化乙苯脱氢反应研究  
..... 李晓红 李文英 冯杰 谢克昌( 1046 )
- 2100 吡啶热解气化过程  $\text{HCN}$  和  $\text{NH}_3$  的生成规律 ..... 林建英 赵炜 谢克昌( 1050 )
- 2101 二萘甲酮的合成与结构表征  
..... 伍林 王艳 易德莲 秦晓蓉 欧阳兆辉 曹淑超 连兰( 1055 )
- 2102 非 d -  $\alpha$  - 生育酚的催化转化反应研究  
..... 伍林 王艳 易德莲 秦晓蓉 欧阳兆辉 曹淑超 连兰( 1059 )

- 2103 旋转填充床上离子液体催化异丁烷和丁烯烷基化的初步探索  
..... 张傑 任鹏举 黄崇品 陈标华(1064)
- 2104 过氧化氢分步连续氧化环己醇成环己酮、己二酸的催化体系研究  
..... 万平 孟平安 周贤爵 王帅(1068)
- 2105 加氢催化剂混合硫化剂预硫化研究  
..... 于春梅 张志华 孙树成 王鉴 董群(1073)
- 2106 离子液体催化三甲苯烷基化反应提纯均三甲苯的研究  
..... 郭文迪 刘植昌 黄崇品 李强(1078)
- 2107 氧化铝负载的金属氧化物催化剂上 C10 + 重芳烃加氢脱烷基性能及工艺条件影响  
..... 石德先 赵震 徐春明 段爱军 万国赋 窦涛(1084)
- 2108 丙烷选择氧化生成丙烯醛(酸)氧化物催化剂的研究进展  
..... 王宏宣 赵震 段爱军 张哲(1089)
- 2109 丙烷氨氧化制丙烯腈反应机理及催化剂研究进展  
..... 张惠民 赵震 徐春明 段爱军(1095)
- 2110 焙烧气氛对合成 CHDM 用铜铬催化剂性能的影响  
..... 朱志庆 吕自红 霍鑫 郭世卓(1103)
- 2111 SAPO34 分子筛上二甲醚裂解制烯烃反应的研究  
..... 高雷 魏飞 刁士刚 周华群 罗国华(1108)
- 2112 氧化镍负载改性氢型 Y 沸石催化桥式四氢双环戊二烯异构化制备椅式四氢  
双环戊二烯 ..... 邢恩会 米镇涛 张香文(1112)
- 2113 烯烃固体酸催化反应 CTS 机理的提出  
..... 李 正 袁裕霞 杨朝合 山红红 张建芳(1117)
- 2114 烯烃固体酸催化反应 CTS 机理的验证  
..... 李正 叶天旭 袁裕霞 杨朝合 山红红 张建芳(1126)
- 2115 气相活化条件对 FCC 平衡剂脱 Ni 复活的影响  
..... 袁起民 田华 李春义 杨朝合 山红红 张建芳(1134)
- 2116 碱木素氧化磺化改性及用作混凝土减水剂的研究  
..... 梁文学 邱学青 杨东杰 欧阳新平(1138)
- 2117 2-氯苯酚光氯化夺氢反应机理的量子化学研究  
..... 章日光 赵清艳 王宝俊(1139)
- 2118 预硫化催化剂膨胀床钝化工艺研究  
..... 赵法军 董群 王鉴 于春梅 张志华 田然(1145)
- 2119 分子模拟于 ZSM-5 的应用进展  
..... 赵秦峰 王大喜 高金森 徐春明(1151)
- 3001 高温煤气脱硫除尘一体化工艺过程分析  
..... 赵建涛 黄戒介 房倚天 吴晋沪 王洋(1159)
- 3002 CTST 流场三维 CFD 模拟(I)板上部分 ..... 李春利 张仂 孙玉春(1165)

- 3003 支持向量机算法在化工优化和故障诊断中的应用  
..... 陈念贻 陆文聪 包新华 杨善升 纪晓波 董宁(1171)
- 3004 用改进的遗传/模拟退火算法进行多流股换热器网络综合  
..... 李欣强 魏关锋 罗立 姚平经 罗行 ROETZEL Wilfried(1176)
- 3005 基于 BP 网络模型的水合肼合成收率预测及参数优化  
..... 邱添 王煤 许峰 薄向利 付永宽(1178)
- 3006 单一胶料异型材口模的数字设计 ..... 朱敏 彭炯 陈晋南(1184)
- 3007 换热网络合成问题的分析 ..... 张俊峰 罗雄麟(1186)
- 3008 等温反应速率常数的实验估计方法 ..... 张俊峰 罗雄麟(1192)
- 3009 原油换热网络的动态建模与仿真 ..... 解增忠 张俊峰 罗雄麟(1198)
- 3010 扁平焰燃烧器出口流场、温度场及低  $\text{NO}_x$  生成的数值模拟  
..... 王娟 毛羽 张建国 刘义中(1207)
- 3011 延迟焦化装置加工高酸高钙原油技术问题的探讨  
..... 董宏伟 谢崇亮 李胜山 李增进(1212)
- 3012 催化轻汽油醚化装置的工艺设计 ..... 刘成军 张艳霞 董宏伟(1220)
- 3013 CFD 方法在固定床反应器中的应用 ..... 孙守峰 高金森 蓝兴英(1225)
- 3014 气体分离装置的技术改造 ..... 姚日远(1232)
- 3015 粉煤流态化气化过程的 BP 神经网络模拟  
..... 国蓉 程光旭 王毅 王会民 郑宝祥(1237)
- 3016 乙烯裂解工艺过程的设计优化 ..... 何琨 马紫峰 吴德荣(1243)
- 3017 煤等离子热解制乙炔反应器可用能研究  
..... 杨巨生 张永发 鲍卫仁 谢克昌 樊友三(1249)
- 3018 膜催化反应器及其在加氢领域的应用 ..... 王建伟 米镇涛(1255)
- 3019 焦化炉整体的燃烧和传热数值计算  
..... 周桂娟 毛羽 王娟 侯瑞 张建国 刘毅中(1262)
- 3020 绿色己内酰胺合成与工艺 - 离子液体催化与超临界  $\text{CO}_2$  萃取集成  
..... 杜正银 郭术 张娟 朱来英 邓友全(1269)
- 3021 塔河渣油悬浮床加氢裂化工艺研究 ..... 杨涛(1271)
- 3022 浆态床一步法二甲醚合成技术研究 ..... 任飞 安欣 王金福(1274)
- 3023 两段提升管催化裂化系列技术 ..... 杨朝合 山红红 张建芳(1277)
- 3024 双反应系统高效耦合催化反应新技术 ..... 曹斌 高金森 徐春明(1284)
- 3025 丁二烯螺杆压缩机泄漏分析与改造 ..... 刘铁汉 蒋利军 游艺(1285)
- 3026 过程强化技术及其在化工管式炉紧凑化中的应用  
..... 翟俊霞 涂善东 李大骥(1290)
- 3027 非定态操作滴流床反应器 EAQ 加氢(I)实验研究  
..... 刘国柱 段莹 王莅 米镇涛(1291)
- 3028  $34\text{CrNi}_3\text{Mo}$  汽轮机转子主轴热处理工艺的改进 ..... 蔡正德(1292)
- 3029 高温短接触重油催化裂化反应规律的研究 ... 王刚 高金森 徐春明 冯钰(1298)

- 3030 旋风分离器内涡核非稳态特性的流体动力学分析  
..... 严超宇 吴小林 卢春喜 高金森 时铭显(1305)
- 3031 聚氯乙烯装置热集成 ..... 冯霄 赵驰峰 孙亮(1312)
- 3032 不同粒度分布高硫焦颗粒在新型组合提升管燃烧器内流动特性的研究  
..... 阮宇军 卢春喜 时铭显(1313)
- 3033 金陵 II 套催化烟机结垢分析 ..... 周建文(1314)
- 3034 浅析加氢反应器防腐与材质控制 ..... 何志(1322)
- 3035 叶轮压缩系统喘振主动控制 ..... 王小艳 罗雄麟(1327)
- 3036 乙烯精馏塔仿真平台的开发与应用 ..... 何仁初 罗雄麟 佟世文 朱东辉(1335)
- 3037 自适应 PID 参数变化的状态反馈预测控制 ..... 许亚岚 罗雄麟(1343)
- 3038 串级 CSTR 的非线性模糊预测控制 ..... 王书斌 胡品慧 王艳云(1350)
- 3039 过程控制与工艺设计一体化研究进展 ..... 许 锋 罗雄麟(1357)
- 3040 基于 Matlab/Simulink 的精馏塔仿真平台开发及应用 ..... 何仁初 罗雄麟(1364)
- 3041 CAD/CAM 技术在泵体三维设计中的应用  
..... 韩绿霞 宋怀俊 雒廷亮 张彩云(1372)
- 3042 化工实验操作仿真的 Flash 实现 ..... 卫静莉 刘高亮 卢培晔(1377)
- 3043 合成气一步法制二甲醚管壳型合成反应器二维数学模型  
..... 刘殿华 应卫勇 房鼎业(1378)
- 4001 插层复合技术及其产业化应用 ..... 柯扬船 漆宗能(1386)
- 4002 插入化学基础研究及超分子结构先进功能材料的插层组装  
..... 段雪 李殿卿 何静(1390)
- 4003 AM/AA/AMPS 三元共聚物的制备与表征  
..... 王玉鹏 许军 王传兴 李朝艳 武玉民(1398)
- 4004 PET 高阻隔材料的制备及表征 ..... 郑德煜 柯扬船 刘维康(1403)
- 4005 PVAc 水乳液的改性研究 ..... 王志玲 卢晓宁 庄海燕(1408)
- 4006 丙烯酸酯共聚乳液用于增韧改性水性 PU 的研究 ..... 陈元武(1413)
- 4007 二甲基十六烷基烯丙基氯化铵/丙烯酰胺共聚物反相乳液的合成及表征  
..... 李朝艳 于跃芹 王玉鹏 许军 武玉民(1418)
- 4008 高分子量阳离子聚丙烯酰胺的合成工艺研究  
..... 陈庆芬 武玉民 王汉清 王玉鹏 李朝艳(1423)
- 4009 高吸水性树脂的研究与进展 ..... 郝雪莲(1428)
- 4010 核/壳型聚合物乳液的合成与表征 ..... 刘方方 顾丽敏 马彩霞(1436)
- 4011 聚苯乙烯、聚丙烯、聚乙烯对低熔点石蜡的定形包覆研究  
..... 刘星 刘红研 汪树军(1442)
- 4012 聚醚砜超滤膜的制备与优化 ..... 杨艳红 刘金盾 张浩勤(1448)
- 4013 沥青树脂流变性的研究 ..... 张美荣 查庆芳 郭燕生 侯宝花 郭凡(1453)
- 4014 嵌段聚醚类破乳剂的开发应用新思路初探 ..... 张海宽(1459)
- 4015 葡萄糖酰胺螯合树脂的制备及应用研究 ..... 刘峥 向万宏(1464)

- 4016 利用新疆夏孜街膨润土制备有机膨润土的初步研究  
..... 李金城 代斌 李春 胡小明 武占省 孙喜房 赵宏生(1472)
- 4017 聚合铝柱撑蒙脱土的制备及其对染料吸附性能的研究 ..... 李仲民 童张法(1477)
- 4018 钛柱撑型蒙脱土除砷吸附剂的研制与表征 ..... 刘剑锋 那平 张海燕(1481)
- 4019 复合载体法原位聚合制备聚丙烯/蒙脱土纳米复合材料  
..... 张延武 刘金盾 李伯耿(1486)
- 4020 新疆夏子街膨润土提纯及钠化改型联合工艺研究  
..... 孙喜房 武占省 李金城 李春 代斌 赵宏生(1491)
- 4021 乌兰林格膨润土制备高效活性白土的工艺研究  
..... 李春 武占省 孙喜房 代斌 李金城 赵宏生(1497)
- 4022 铁离子对高岭岩基聚硅酸铝絮凝性能和稳定性的影响  
..... 樊金串 李华 张露路 樊民强(1502)
- 4023 蒙脱土的有机化及其对小本体聚丙烯的改性研究  
..... 赵彦生 叶俊岭 卢建军 谢克昌(1506)
- 4024  $\text{TiO}_2$  柱撑粘土的表征和催化活性研究 ..... 温勇 徐玲玲 闫继娜 杨南如(1511)
- 4025 无机膜-光催化集成反应器微滤  $\text{TiO}_2$  悬浆体系的研究 ..... 周民杰 崔鹏(1512)
- 4026 超声辐照下的硫酸氧钛水解产物的 XRD 分析  
..... 阮丽萍 王乐飞 张昭 游贤贵(1517)
- 4027 纳米  $\text{SiO}_2$ /聚丙烯酸酯复合乳液的制备方法 ..... 凌爱莲 杨冬玲 白金泉(1522)
- 4028 镧掺杂介孔氧化锆材料的合成与表征 ... 李福祥 张香娣 李瑞丰 谢克昌(1525)
- 4029 脉冲电沉积制备直接甲醇燃料电池电极  
..... 刘世斌 牛忠义 郝晓刚 张忠林 孙彦平(1529)
- 4030 溶胶-凝胶法制备多孔复合氧化物  $\text{Fe}_x\text{Ti}$  及其结构表征  
..... 任军 李文英 谢克昌(1535)
- 4031 纳米  $\text{SiO}_2$  在聚酯熔体中的分散性能的研究 ..... 杨光福 柯扬船(1540)
- 4032 镁离子掺杂对  $\text{LiFePO}_4$  结构和性能的影响 ..... 文衍宣 黄映恒 童张法(1545)
- 4033 电晕放电法制备载 Pt 纳米碳管阵列的研究  
..... 于开录 刘昌俊 邹吉军 张月萍(1551)
- 4034 石油焦制备超级电容器用中孔活性炭研究 ..... 邓梅根 杨邦朝 胡永达(1555)
- 4035 吸附法 FCC 汽油深度脱硫吸附剂研究 ..... 韩雪莲 王刚 董群 王鉴(1560)
- 4036 改性活性炭精细脱除硫化氢的研究 ..... 上官炬 程继光(1566)
- 4037 碳纤维分散体系的初步研究 ..... 唐志荣 汪树军 张伟 刘红研(1570)
- 4038 甲烷部分氧化制备合成气反应中副产纳米碳管的研究 ..... 周玉红 李振花(1574)
- 4039 Cation Exchange Resin/ Sulfonated Poly (Styrene - ethylene - butylene) Composite  
Membranes for PEM Fuel Cells  
..... Sheng - Li Chen L. Krishnan J. Benziger A. B. Bocarsly(1575)
- 4040 燃料电池技术研究进展及产业化 ..... 李永振(1585)

- 4041 Cu(I)Y 沸石的固相制备及其吸附脱除噻酚的应用研究  
..... 康善娇 窦涛 张瑛 李强 郑燕英(1592)
- 4042 Preparation of Effective Adsorbents from Oil – palm Shell by CO<sub>2</sub> Activation and their Gas – phase Adsorptive Capacities ..... GUO Jia LUO Ye XU Wang Sheng CHEN Yan Lin(1595)
- 4043 Synthesis and Tailoring of Bimodal Mesosstructure of BMS Silica  
..... Wang Xiao – zhong Huang Wei Xie Ke – chang(1602)
- 4044  $\alpha$  – 蒎烯制蒎烯树脂的水效应研究 ..... 熊德元 刘雄民 马家孟(1605)
- 4045 氨基磺酸减水剂研究进展 ..... 王立久 邢可(1610)
- 4046 超临界反溶剂沉淀制备纳微沥青颗粒 ..... 赵锁奇 胡松伟 张民 徐春明(1611)
- 4047 改性粉煤灰去除抗生素废水中磷酸盐的试验研究 ..... 相会强(1618)
- 4048 固定化脲水合酶的研究 ..... 姜少华 谢克昌 黎刚(1624)
- 4049 含双子表面活性剂的金属清洗剂的研制 ..... 王雨(1629)
- 4050 空气氧化法制备超微细透明氧化铁黄颜料的研究  
..... 莫再勇 彭伟雄 刘跃进 危自燕(1633)
- 4051 利用废 PET 聚酯制备增塑剂 DOTP 的研究  
..... 贾树勇 徐占林 任玉荣 俞晓玉 于庆勇(1638)
- 4052 沥青质和胶质的乳状液稳定性及其界面膜性质研究  
..... 徐明进 李明远 吴肇亮 林梅钦(1640)
- 4053 水溶性木材防腐阻燃剂的研制 ..... 屈媛 邓祥义 陈雪梅 董梁 黎彬(1645)
- 4054 天然气水合物资源的开发利用及环境保护  
..... 罗艳托 朱建华 陈光进 郭绪强(1648)
- 4055 微乳液/溶胶 – 凝胶耦合法制备具有规则介孔结构的纳米级 SiO<sub>2</sub>  
..... 薛伟 王延吉 赵新强(1653)
- 4056 我国有机物体系的分离膜技术进展 ..... 蔡邦肖(1659)
- 4057 乙二醇葡萄糖苷的合成及对聚氨酯泡沫塑料的改性研究  
..... 朱春山 李喜红 张雷(1660)
- 4058 以阳离子双子表面活性剂 C<sub>12-2-12</sub>为模板合成纯硅立方介孔材料  
..... 许军 武玉民 韩书华 王仁亮 于小娟(1666)
- 4059 MnO<sub>2</sub> 催化多维电极法处理染料废水 ..... 士丽敏 曾抗美(1671)
- 4060 二氧化氯在工业废水处理中的应用进展 ..... 郑焕振 相会强 邢献芳(1672)
- 4061 粉煤灰在印染染料废水处理中的应用 ..... 李立敏 相会强(1676)
- 4062 煤气化废水萃取脱酚流程开发 ..... 杨楚芬 冯建中 章莉娟 钱宇(1682)
- 4063 煤系粘土制备聚硅酸铝的工艺条件与性能研究 ... 樊民强 盖春燕 樊金串(1689)
- 4064 泡沫陶瓷环形填料处理微污染原水的研究  
..... 张优茂 邱学青 楼宏铭 杨东杰 庞煜霞(1694)
- 4065 污水回用技术调查与分析 ..... 李本高 乔映宾(1700)
- 4066 炼油工业污水回用的影响因素及对策研究 ..... 李刚 阎光绪 郭绍辉(1714)
- 4067 二氧化氯在印染废水处理中的应用进展 ..... 相会强 马承愚(1720)

4068 二氧化氯对几种工业废水处理效果的研究  
..... 宋怀俊 胡国勤 韩绿霞 李玉 雒廷亮 任保增(1724)

4069 三聚氯氰废水零排放研究 ..... 杜嘉英 尚会建 郑学明 许保云 盖丽芳(1729)

4070 无机-有机复合絮凝剂对含硫稠油废水絮凝性能的考察 ... 张红岩 吕荣湖(1733)

4071 充气水力旋流器在污水处理中的研究及应用进展  
..... 刘洪敏 郭绍辉 闫光绪(1738)

# 碱式氯化铜对氧化碳基合成碳酸二乙酯催化活性的影响

张 震 马新宾 张 婧

(天津大学化工学院绿色合成与转化教育部重点实验室, 天津 300072)

**摘 要:** 考察了乙醇气相氧化碳基合成碳酸二乙酯钾助剂对  $\text{CuCl}_2 - \text{PdCl}_2 - \text{NaOH}/\text{AC}$  催化剂体系的影响。KCl 表现出良好的助催化效应, 乙醇转化率达到 30% 以上。通过 XRD 以及 XPS 分析, 加入 KCl 助剂后, 催化剂活性组分由  $\gamma - \text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$  部分转变为  $\text{Cu}(\text{OH})\text{Cl}$ , 使得  $\text{Cu} - \text{Pd}$  之间的电子转移更加容易, 从而提高了催化剂催化反应活性。

**关键词:** 碳酸二乙酯 氧化碳基化 碱式氯化铜  $\text{Cu}(\text{OH})\text{Cl}$

## 1 前言

碳酸二乙酯(Diethyl Carbonate, 简称 DEC)是碳酸酯中的重要物质, 有着广泛的用途。DEC 排放到环境中时, 可以被缓慢地水解为二氧化碳和乙醇两种无害的产品。

DEC 的分子结构中含有乙基、乙氧基、羰基和羧乙氧基, 因而化学性质非常活泼, 可与醇、酚、胺、酯等化合物反应, 是重要的有机合成中间体, 具有很高的工业应用价值。DEC 可用作溶剂, 用于真空管阴极固定漆中, 用作表面活性剂和锂电池液添加剂<sup>[1]</sup>等。电子级纯 DEC 可用作彩电显像管的清洁剂。碳酸二乙酯 40.6% 的含氧值远高于甲基叔丁基醚(MTBE) (18.2%), 可以作为汽油和柴油机燃料的含氧添加剂, 提高汽油的燃烧性能, 减少污染物的排放。在美国与西欧已逐步限制 MTBE 的使用, 在可能的替代品中 DEC 的油/水分配系数及抗挥发性优于碳酸二甲酯和乙醇<sup>[2]</sup>, 因此, DEC 将作为 MTBE 的替代品之一, 比碳酸二甲酯与乙醇更具有竞争优势, 成为其潜在的最大用途。

## 2 实验

$\text{CuCl}_2 - \text{PdCl}_2 - \text{NaOH}/\text{AC}$  系列催化剂由浸渍法制备<sup>[3]</sup>。催化剂的活性评价是在由计算机控制的加压微反系统(MRCS-8004B)中进行的。反应物气体( $\text{CO}$ 、 $\text{O}_2$ )以及载气  $\text{N}_2$  由三个质量流量计(Brooks)控制。反应物乙醇由加压微量泵(Millipore)以恒定的流量注入混合室预热, 使乙醇变为气相并与一氧化碳以及氧气充分混合。反应器为一内径 8mm 的固定床反应器, 装填 3ml 催化剂, 并在催化剂床层的上下部装填石英砂以保证气流分布均匀。两只热电偶分别放在催化剂床层内以及加热炉内, 以实现精确温度测量与控制。反应混合气通过反应床层后经冷凝分离, 定时收集液相产品。反应的液相产物与气相产物分别由 FID/GC(4890D, Agilent)以及 TCD/GC(GC-8A, Shimadzu)检测。

作者简介: 张 震, 男, 25 岁, 博士研究生, 主要从事绿色化学与一碳化工的研究。

马新宾, 男, 36 岁, 教授, 系主任, 主要从事绿色化学与一碳化工的研究。Tel: 022-27406498, Email: xbma@tju.edu.cn

张 婧, 女, 25 岁, 硕士研究生, 主要从事绿色化学的研究。

采用 D/Max - 2500 型 X 射线衍射仪(日本理学)对催化剂样品进行分析, Cu  $K_{\alpha}$  特征衍射辐射, 石墨单色滤光片, 狭缝 SS/DS  $1^{\circ}$ , RS 0.15mm, 工作电压 40kV, 电流 100mA, 计数器 SC, 扫描范围  $5 \sim 80^{\circ}$ 。采用 PHI - 1600 型光电子能谱(美国 PE 公司)测定催化剂表面元素价态及相对含量, 采用  $AlK_{\alpha}$  靶(1486.6eV)为 X 光源, 功率 300W, 光斑尺寸  $0.8\text{mm}^2$ , 测试温度 293K, 真空度  $6.67 \times 10^{-7}\text{Pa}$ , 通能为 187.85 和 29.35eV, 以  $C_{1s}$ (284.6eV)为内标。

### 3 结果与讨论

由于气相法直接合成碳酸二乙酯中的反应物料  $C_2H_5OH$ 、CO 及  $O_2$  的化学计量比为 2:1:0.5, 我们将氧气的进料流率由 4sccm 提升到 10sccm, 即氧气对乙醇的摩尔比由 1:8 提高到 1:4, 乙醇的转化率以及碳酸二乙酯的收率提高, 同时乙醇的选择性没有降低。在合成碳酸二乙酯现有的文献报道<sup>[4~9]</sup>中, 乙醇的转化率不超过 18%。加入氯化钾助剂的催化剂, 乙醇转化率达到 30%以上, 如图 1 所示, 比目前报导水平提高了 50%以上。但对于加入其他钾助剂的催化剂以及未加入任何助剂的催化剂, 在提升氧气进料流率以后, 乙醇转化率仅有微弱的提升。这说明添加 KCl 助剂后催化剂本身的活性得以提高, 而不是仅仅由于氧含量的提高造成的。随着氧含量的提高, 催化剂活性的提升得以表现。

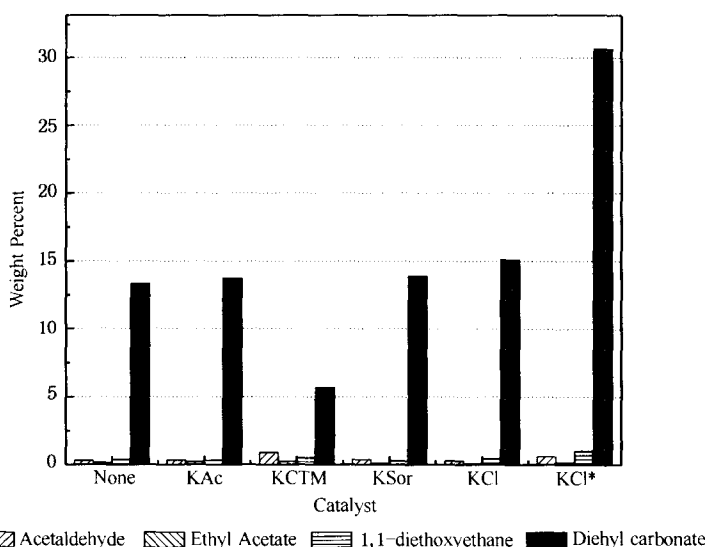


图 1 活性炭负载的  $CuCl_2 - PdCl_2 - NaOH$  催化剂上添加不同钾助剂对产物收率的影响

Conditions: 2g catalyst, 0.1ml/min ethanol (as liquid), 4 sccm  $O_2$ ,

40 sccm CO, 20 sccm  $N_2$ , 413K, 0.64 MPa (KCl\*: 10 sccm  $O_2$ , 40 sccm CO, 14 sccm  $N_2$ )

为了找出催化剂活性组分究竟发生了什么变化, 采用 X 射线衍射(XRD)分析了两种新制备的催化剂样品(是否加入 KCl 助剂)的活性组分的结构。图 2 为  $CuCl_2 - PdCl_2 - NaOH/AC$  催化剂与  $CuCl_2 - PdCl_2 - KCl - NaOH/AC$  催化剂活性组分的 XRD 图谱。在两种催化剂的衍射图谱中检测到大量的碱式氯化铜的衍射峰。通过对两种衍射峰的详细的 XRD 图谱分析, 发现两种不同晶体构型的碱式氯化铜。根据 JCPDS 参数卡片检索, 发现一种碱式氯化铜为  $\gamma - Cu_2(OH)_3Cl$  (paratacamite, JCPDS # 25 - 1427), 斜方六面体型; 另外一种碱式氯化铜为  $Cu(OH)Cl$  (JCPDS # 23 - 1063), 斜方六面体型。通过两种催化剂谱图与 JCPDS 参数卡片的匹配, 得出当催化剂为  $CuCl_2 - PdCl_2 - NaOH/AC$  时, 其活性组分主要为  $\gamma - Cu_2(OH)_3Cl$ ; 当催

化剂为  $\text{CuCl}_2 - \text{PdCl}_2 - \text{KCl} - \text{NaOH}/\text{AC}$  时, 活性组分为  $\gamma - \text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$  以及  $\text{Cu}(\text{OH})\text{Cl}$ 。  $\text{Cu}(\text{OH})\text{Cl}$  的产生可能是由于  $\text{KCl}$  助剂的加入, 使得  $\gamma - \text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$  发生了如下的晶型转变:

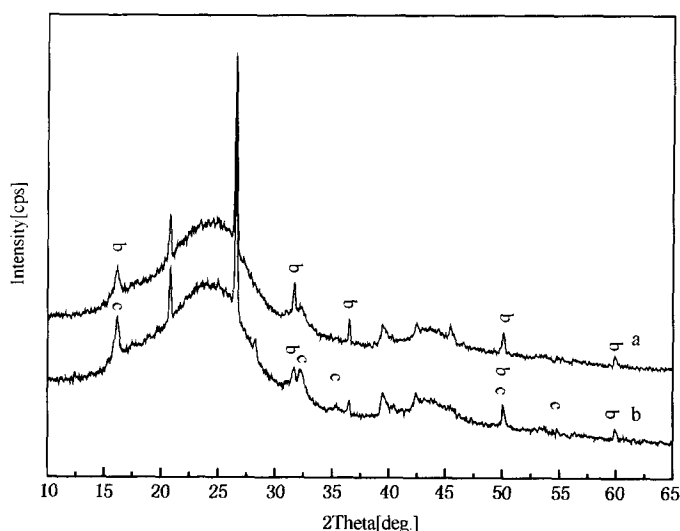


图 2 活性炭负载样品的 XRD 谱图

(a) impregnates  $\text{CuCl}_2 - \text{PdCl}_2$ ,  $\text{NaOH}$  treated,

(b) impregnates  $\text{CuCl}_2 - \text{PdCl}_2 - \text{KCl}$ ,  $\text{NaOH}$  treated,  $\text{Cu}:\text{K} = 1:1$ ,  $\text{Cu}:\text{OH} = 1:1$

▲:  $\gamma - \text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$     Δ:  $\text{Cu}(\text{OH})\text{Cl}$

由于新的活性组分的出现, 结合催化剂活性对比, 我们认为在乙醇氧化羰基合成碳酸二乙酯的过程中,  $\text{Cu}(\text{OH})\text{Cl}$  的催化反应活性更高。为了验证 XRD 分析的结果, 我们进一步对催化剂进行了 XPS 表征, 并对  $\text{Cu}2\text{p}_{3/2}$  进行解叠分析。由于  $\text{PdCl}_2$  的含量低于 XRD 的检出限, 所以在谱图上并没有  $\text{PdCl}_2$  的衍射峰出现。

Fleet<sup>[10]</sup>认为, 碱式氯化铜  $\gamma - \text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$  的晶体结构是由  $\text{Cu}(\text{OH})_4\text{Cl}_2$  与  $\text{Cu}(\text{OH})_6$  两种结构构成。其中  $\text{Cu}(\text{OH})_4\text{Cl}_2$  与  $\text{Cu}(\text{OH})_6$  的比例是以 3:1 构成。同时 Iitaka<sup>[11]</sup>认为,  $\text{Cu}(\text{OH})\text{Cl}$  是由  $\text{Cu}(\text{OH})_3\text{Cl}_3$  一种结构构成。  $\text{Cu}(\text{OH})_4\text{Cl}_2$ 、 $\text{Cu}(\text{OH})_6$  以及  $\text{Cu}(\text{OH})_3\text{Cl}_3$  的结构均为单边共享的八面体结构。其中  $\text{Cl} - \text{Cu} - \text{Cl}$  以及  $\text{OH} - \text{Cu} - \text{OH}$  为  $\text{Cu}(\text{OH})_4\text{Cl}_2$  与  $\text{Cu}(\text{OH})_6$  的特征键, 同时也为  $\gamma - \text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$  的特征键。

通过对  $\text{Cu}2\text{p}_{3/2}$  能谱图的解析, 没有加入  $\text{KCl}$  助剂的  $\text{CuCl}_2 - \text{PdCl}_2 - \text{NaOH}/\text{AC}$  催化剂由两个峰组成, 如图 3(a) 所示。第一个峰(I)的位置在 932.2 eV, 而第二个峰(II)的位置在 934.6 eV。位于 932.2 eV 的峰(I)归属于  $\text{OH} - \text{Cu} - \text{OH}$  键, 而位于 934.6 eV 的峰(II)归属于  $\text{Cl} - \text{Cu} - \text{Cl}$  键。这说明没有加入  $\text{KCl}$  助剂的  $\text{CuCl}_2 - \text{PdCl}_2 - \text{NaOH}/\text{AC}$  催化剂表现出  $\gamma - \text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$  的相同特征。但是以峰(I)与峰(II)的相关强度比表示的  $\text{Cl} - \text{Cu} - \text{Cl}$  键与  $\text{OH} - \text{Cu} - \text{OH}$  键的摩尔比为 2:1, 这与理论上  $\gamma - \text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$  中  $\text{Cu}(\text{OH})_4\text{Cl}_2$  比  $\text{Cu}(\text{OH})_6$  为 3:1 并不完全相同。这种不完全相同可能是由于催化剂活性组分在载体部分表面上的分布与体相不完全相同造成的。

对于加入氯化钾助剂的  $\text{CuCl}_2 - \text{PdCl}_2 - \text{NaOH}/\text{AC}$  催化剂的  $\text{Cu}2\text{p}_{3/2}$  XPS 谱图解析发现, 在位于 932.2 eV、934.6 eV 以及 936.5 eV 的位置上发现三个峰, 如图 3(b) 所示。在 936.5 eV 的位置上发现一个新峰(III), 这个新的铜的价态被归属于构成  $\text{Cu}(\text{OH})\text{Cl}$  晶体中的  $\text{Cu}$

(OH)<sub>3</sub>Cl<sub>3</sub> 八面体构型中的铜。很明显地可以看出, 当氯化钾助剂加入到催化剂中时, 部分的  $\gamma$ -Cu<sub>2</sub>(OH)<sub>3</sub>Cl 晶体转化成了 Cu(OH)Cl 晶体。表 1 对比了 CuCl<sub>2</sub>-PdCl<sub>2</sub>-NaOH/AC 催化剂与 CuCl<sub>2</sub>-PdCl<sub>2</sub>-KCl-NaOH/AC 催化剂活性组分的不同结合能铜的百分含量及其构成。根据 XPS 的解叠分析得出的结论与 XRD 谱图分析结论的得到了很好的吻合。

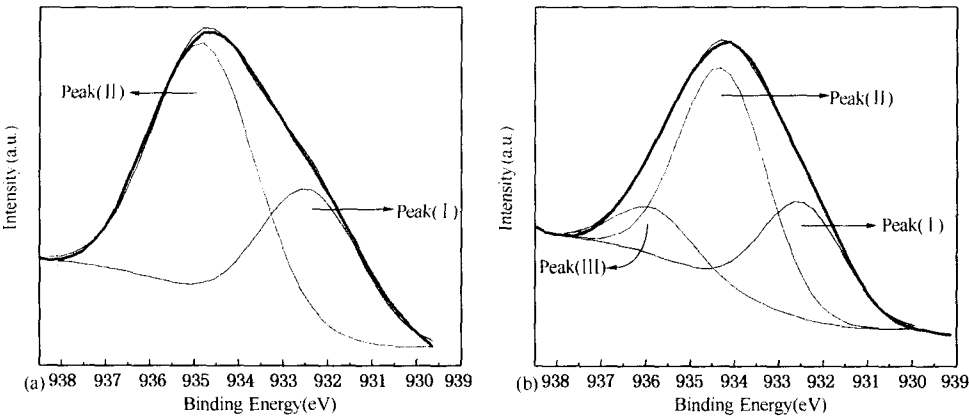


图 3 CuCl<sub>2</sub>-PdCl<sub>2</sub>-NaOH/AC 与 CuCl<sub>2</sub>-PdCl<sub>2</sub>-KCl-NaOH/AC 催化剂的 Cu 2p<sub>3/2</sub> XPS 谱图

表 1 CuCl<sub>2</sub>-PdCl<sub>2</sub>-NaOH/AC 催化剂的 Cu 2p<sub>3/2</sub>XPS 分析结果

| Sample | Binding Energy/eV | Atom/% | Sample | Binding Energy/eV | Atom/% |
|--------|-------------------|--------|--------|-------------------|--------|
| (a)    | 932.2             | 35.65  | (b)    | 932.2             | 30.25  |
|        | 934.6             | 64.35  |        | 934.6             | 58.66  |
|        |                   |        |        | 936.5             | 11.08  |

(a) 没有加入任何助剂; (b) 加入 KCl 助剂

Lee<sup>[12]</sup>等通过对 Waker 型催化剂的活性组分的研究,认为 Cu<sub>2</sub>(OH)<sub>3</sub>Cl 比 CuCl<sub>2</sub> 更具活性的原因是 Cu<sub>2</sub>(OH)<sub>3</sub>Cl 有利于 Pd-Cu 之间的电子转移。与 Waker 型催化剂催化机理类似,在碳酸二乙酯合成的过程中,Cu(OH)Cl 比  $\gamma$ -Cu<sub>2</sub>(OH)<sub>3</sub>Cl 更容易将 Pd<sup>0</sup> 再生为 Pd<sup>2+</sup>,同时将 Cu<sup>2+</sup> 还原为 Cu<sup>+</sup><sup>[13-15]</sup>。Cu(OH)Cl 比  $\gamma$ -Cu<sub>2</sub>(OH)<sub>3</sub>Cl 对 Pd 的电子转移速率快的原因是 Cu(OH)Cl 与 Pd 原子核到达导致电子转移的位置,以实现能量匹配的能力高于  $\gamma$ -Cu<sub>2</sub>(OH)<sub>3</sub>Cl。

#### 4 结论

考察不同钾助剂对 CuCl<sub>2</sub>-PdCl<sub>2</sub>-NaOH/AC 催化剂体系的影响, KCl 表现出较佳的助催化作用, 催化剂的活性及寿命得以提高, 在保持乙醇对碳酸二乙酯选择性不变的前提下, 转化率由 16%左右提高到 30%以上。通过 XRD、XPS 等表征手段得出, 加入氯化钾助剂后催化剂活性组分由  $\gamma$ -Cu<sub>2</sub>(OH)<sub>3</sub>Cl 转变为 Cu(OH)Cl; 晶型的转变, 使得铜-钯之间的电子传递更加容易, 提高了催化剂催化反应活性。

#### 参 考 文 献

- 1 马新宾,张 震,石海峰等. 碳酸二乙酯的合成方法. 化学通报,2003,8:528-535
- 2 Michael A Pacheco, Christopher L Marshall. Review of dimethyl carbonate (DMC) Manufacture and its characteristics as a fuel additive, Energy & Fuels, 1997, 11: 2-29

- 3 Zhen Zhang, Xinbin Ma, Jing Zhang, Fei He, Shengping Wang. Effect of Crystal Structure of Copper Species on the Rate and Selectivity in Oxidative Carbonylation of Ethanol for Diethyl Carbonate Synthesis. *Journal of Molecular Catalysis A: General*. (in review)
- 4 Brian C Dunn, Catherine Guenneau, Steven A Hilton et al. Production of diethyl carbonate from ethanol and carbon monoxide over a heterogeneous catalyst. *Energy & Fuels*, 2002, 16(1): 177 ~ 181
- 5 W.L. Mo, G.X. Li, Y.Q. Zhu, et al. A Novel Catalyst  $\text{CuCl}/1,10\text{-Phenanthroline}/N\text{-Methylimidazole}$  for the Oxidative Carbonylation of Ethanol to Diethyl Carbonate. *Chinese Journal of Catalysis*, 2003, 24:3 ~ 4
- 6 李光兴,朱永强,莫婉铃等. 乙醇在  $\text{CuCl}/\text{Schiff}$  碱上催化氧化羰基合成碳酸二乙酯. *应用化学*, 2003, 20:163 ~ 166
- 7 N.S.Roh, B.C. Dunn, E.M. Eyring et al. Continuous production of diethyl carbonate over a supported  $\text{CuCl}_2/\text{PdCl}_2/\text{KOH}$  catalyst. *Fuel Chemistry Division Preprints*, 2002, 47(1):142 ~ 143
- 8 N.S.Roh, B.C. Dunn, E.M. Eyring, et al. Production of diethyl carbonate from ethanol and carbon monoxide over a heterogeneous catalytic flow reactor. *Fuel Processing Technology*, 2003, 83: 27 ~ 38
- 9 X.Z. Jiang, Y.H. Su, B.J. Lee et al. A study on the synthesis of diethyl oxalate over  $\text{Pd}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 2001, 211:47 ~ 51
- 10 M. E. Fleet, The Crystal Structure of Paratacamite,  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ . *Acta Cryst*, 1975, B31: 183 ~ 187
- 11 Y. Iitaka, S. Locchi, H.R. Oswald, Die Kristallstruktur von  $\text{CuOHCl}$ . *Helv.* 1961, 44: 2095 ~ 2103
- 12 K.I. Choi, M.A. Vannice, CO Oxidation over Pd and Cu Catalysts II. Unreduced Bimetallic  $\text{PdCl}_2\text{-CuCl}_2$  Dispersed on Alumina or Carbon. *Journal of Catalysis*, 1991, 127:489 ~ 511
- 13 Eun Duck Park, Jae Sung Lee. Effects of Copper Phase on CO Oxidation over Supported Wacker - Type Catalysts. *Journal of Catalysis*, 1998, 180: 123 ~ 131
- 14 E.D. Park, S.H. Choi, J.S. Lee. Active States of Pd and Cu in Carbon - Supported Wacker - Type Catalysts for Low - Temperature CO Oxidation. *J. Phys. Chem. B*, 2000, 104:5586 ~ 5594
- 15 P. Yang, Y. Cao, W.L. Dai, et al., Mesoporous bimetallic  $\text{PdCl}_2\text{-CuCl}_2$  catalysts for dimethyl carbonate synthesis by vapor phase oxidative carbonylation of methanol. *Applied Catalysis A: General*, 2003, 243: 323 ~ 331

## Effect of Crystal Structure of Copper Species on the Rate and Selectivity in Oxidative Carbonylation of Ethanol for Diethyl Carbonate Synthesis

Zhen Zhang   Xinbin Ma\*   Jing Zhang

Key Laboratory for Green Chemical Technology, School of  
Chemical Engineering & Technology, Tianjin University, Tianjin 300072, P.R. China

**Abstract:** The oxidative carbonylation of ethanol for diethyl carbonate synthesis offers prospects for a “green chemistry” replacement of phosgene used for polymer production and other process. Effects of potassium promoter on the  $\text{CuCl}_2\text{-PdCl}_2\text{-NaOH}/\text{AC}$  catalyst for diethyl carbonate synthesis were evaluated. The catalytic activity was improved significantly when KCl was added in the catalyst while other promoters only had little influence on the catalytic performance. Morphological analysis by X-ray diffraction and XPS showed that copper chloride hydroxides ( $\text{Cu}(\text{OH})\text{Cl}$ ) formed when KCl is added in the catalyst and is benefit for the catalytic activity to the oxidative carbonylation of ethanol. The great improvement on the catalytic performance of the catalyst  $\text{CuCl}_2\text{-PdCl}_2\text{-KCl-NaOH}/\text{AC}$  is attributed to the efficient electronic transform between  $\text{PdCl}_2$  and  $\text{Cu}(\text{OH})\text{Cl}$  crystal.

**KEY WORDS:** diethyl carbonate (DEC); oxidative carbonylation of ethanol; copper chloride hydroxides ( $\text{Cu}(\text{OH})\text{Cl}$ ); paratacamite

# 1,5 - 二氨基萘盐酸盐与二(三氯甲基)碳酸酯反应研究

赵 博 丛继坤 丛津生

(河北工业大学化工学院, 天津 300130)

**摘 要:** 研究了用二(三氯甲基)碳酸酯(BTC)和 1,5 - 二氨基萘盐酸盐(NDA 盐酸盐)合成 1,5 - 萘二异氰酸酯(NDI)的反应。讨论了原料配比、反应温度、反应时间和 NDA 盐酸盐质量浓度对 NDI 收率的影响, 在 90℃、 $n(\text{NDA 盐酸盐}):n(\text{BTC})=6:5$ 、NDA 盐酸盐质量浓度  $50.0 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  下反应 5 h, NDI 收率达 84.9%; 推测了反应模式。

**关键词:** 1,5 - 萘二异氰酸酯 二(三氯甲基)碳酸酯 1,5 - 二氨基萘盐酸盐 反应模式

## 1 前言

由于 1,5 - 萘二异氰酸酯(NDI)分子具有高度的规整性和刚性, 因而用 NDI 合成的聚氨酯弹性体(PUE)相分离度高, 具有诸多优异性能, 极具发展前途<sup>[1,2]</sup>。NDI 基 PUE 的应用状况取决于其原料 NDI 的生产状况。目前工业上生产 NDI 采用光气法, 操作环境恶劣, 处理复杂, 不利于可持续发展战略的实施, 有被非光气法取代的趋势。用二(三氯甲基)碳酸酯(BTC)代替光气与 1,5 - 二氨基萘(NDA)合成 NDI, 反应条件温和, 操作方便安全, 反应计量准确, 对设备要求低, 无污染, 具有很大竞争优势<sup>[3~6]</sup>。BTC 与 NDA 的反应中有 1,5 - 二氨基萘盐酸盐生成, 且该盐亦能生成 NDI<sup>[5,6]</sup>, 故本文拟对 1,5 - 二氨基萘盐酸盐与 BTC 的反应进行探讨研究。

## 2 实验

### 2.1 主要原料与试剂

1,5 - 二氨基萘, 海门市化工原料厂; 二(三氯甲基)碳酸酯, 天津市彩环染料化学工贸有限公司(以上均为工业原料, 未精制); 浓硫酸, 天津市化学试剂五厂, 分析纯; 氯化钠, 天津市化学试剂三厂, 分析纯; 丙酮, 天津市化学试剂三厂, 分析纯。

### 2.2 实验装置及操作步骤

将浓硫酸与氯化钠反应产生的氯化氢经干燥后, 通入 NDA 的丙酮溶液中, 有白色沉淀产生。将该沉淀滤出, 用少量丙酮冲洗并干燥, 得 1,5 - 二氨基萘盐酸盐( $\text{NDA}\cdot 2\text{HCl}$ ), 收率 99.7%, 溶剂回收。

在装有球形冷凝器、温度计和搅拌器的烧瓶中加入 NDA 盐酸盐、BTC 及溶剂, 加热至预定温度进行反应, 尾气用碱液吸收。反应一段时间后降至室温, 将反应液减压过滤, 滤液

作者简介: 赵 博, 26 岁, 硕士, 从事绿色催化反应过程与工艺研究。

丛继坤, 34 岁, 实验师, 从事科研和管理工作。

丛津生, 65 岁, 教授, 主要从事环境友好催化剂和绿色化学工艺研究。

减压蒸馏, 得白色片状固体即为产品 NDI, 溶剂回收。

### 2.3 分析方法

产物采用熔点测试和红外光谱分析。熔点测定应用北京泰克仪器有限公司 X-6 显微熔点测定仪, 温度计精度  $0.1^{\circ}\text{C}$  (未校正)。红外光谱分析应用德国 Bruker 仪器公司 Vector-22 型傅立叶变换红外光谱仪, KBr 压片, 分辨率  $4\text{cm}^{-1}$ , 扫描范围  $400\sim 4000\text{cm}^{-1}$ 。

## 3 结果与讨论

### 3.1 反应条件的影响

分别考察了原料配比、反应温度、反应时间和 NDA 盐酸盐质量浓度对反应的影响, 结果见图 1~图 4。

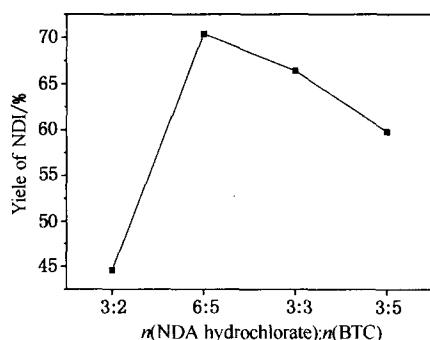


图 1 原料配比对 NDI 收率的影响

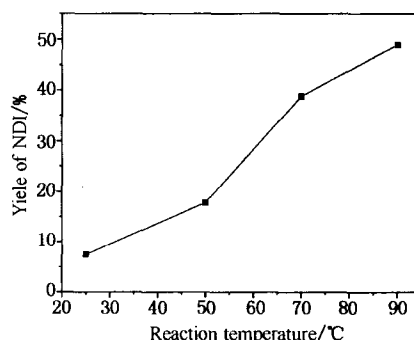


图 2 反应温度对 NDI 收率的影响

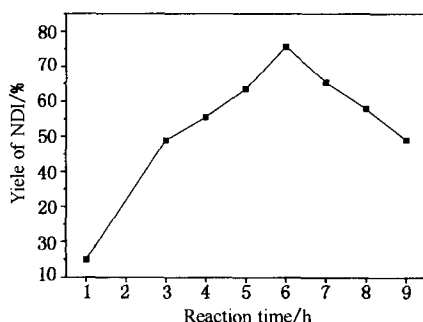


图 3 反应时间对 NDI 收率的影响

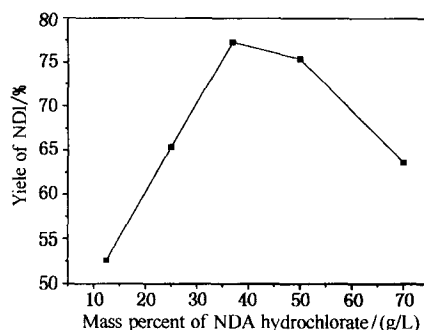


图 4 NDA 盐酸盐质量浓度对 NDI 收率的影响

在 NDA 盐酸盐质量浓度  $25.0\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、反应温度  $90^{\circ}\text{C}$ 、反应时间 5 h 的条件下, 考察了原料配比的影响, 结果见图 1。NDA 盐酸盐与 BTC 的比例偏大, 则 NDA 盐酸盐的相对量较大, 生成脲的机率相对较大<sup>[6]</sup>; 比例偏小, 可能要有副反应发生, 在  $n(\text{NDA 盐酸盐}):n(\text{BTC})=6:5$  条件下反应较优。

在 NDA 盐酸盐质量浓度  $25.0\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $n(\text{NDA 盐酸盐}):n(\text{BTC})=6:5$ 、反应时间 3 h 的条件下, 考察了反应温度的影响, 结果如图 2 所示,  $90^{\circ}\text{C}$  时 NDI 收率最高。由于 NDA 盐酸盐中的氨基被 HCl 束缚, 要参与反应需先脱去 HCl, 故反应进行较慢, 但相应生成脲的副反应也可受到一定抑制<sup>[6]</sup>。

在 NDA 盐酸盐质量浓度  $25.0\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $n(\text{NDA 盐酸盐}):n(\text{BTC})=6:5$ 、反应温度  $90^{\circ}\text{C}$  条