

中国石化催化技术进展

洪定一

(中国石化股份公司科技开发部 北京 100029)

中国石化是上、中、下游一体化的综合性能源化工公司，是中国最大的炼油和石油化工企业。中国石化非常重视催化剂及相关技术的开发，使用自产催化剂的比例已接近 80%，开发成功了一系列重要的催化技术。

1 在炼油催化技术方面

中国炼油二次加工装置以 FCC 为主，其加工能力超过 1 亿吨/年，结合清洁汽柴油生产和提高柴汽比，开发了降烯烃催化剂 (GOR) 和多产柴油催化剂。

在加氢精制与加氢裂化方面，开发了提高劣质催化柴油十六烷值的 MCI 技术和 RICH 技术；FCC 汽油选择性加氢脱硫异构降烯烃的 RIDOS 技术；高硫或高氮的 VGO 为原料的中压加氢裂化技术 (RMC)。针对国产原油日益变重变劣和大量加工进口含硫原油的情况，开发了 S-RHT 减压渣油加氢处理技术，建成了 200 万吨/年渣油加氢处理装置，申请国内外专利 111 件。

催化重整是提高中国清洁汽油质量和增产化工原料的重要手段之一。开发的半再生式重整和连续重整催化剂都超过了进口催化剂的水平，在国内工业装置上普遍应用。半再生工艺和催化剂已实现技术出口。

2 在化工催化技术方面

石油烃蒸气裂解制乙烯的碳二、碳三馏分要选择性加氢，新开发的催化剂在空速、活性、选择性和寿命等方面都超过了进口催化剂，碳三加氢催化剂使用空速比国外催化剂高 2~4 倍，这些催化剂不仅国内使用，还出口多个国家。

开发的乙烯氧化制环氧乙烷催化剂在国内绝大部分装置上使用，选择性达到 82%。新一代的 YS-8500 催化剂的选择性达到 84%，2003 年将在工业装置上投用。

在乙烯和苯烃化制乙苯技术方面，开发了气相烃化催化剂，在引进装置上满负荷（乙烯质量空速 3.25~3.33 h⁻¹）运转，乙烯转化率为 99.7%~100%，乙苯总选择性为 99.5%~99.8%，催化剂使用寿命超过 3 年。还开发了液相烃化催化剂和工艺，并用于乙苯装置扩能改造。实际运行结果表明，乙烯转化率为 100%，乙苯收率大于 99.5%，乙烯单耗 0.265，苯单耗 0.740，乙苯产品中二甲苯含量小于 50 μg/g。生产能力从 6.7 万吨/年提高到 8.9 万吨/年，催化剂寿命超过两年。正在开发新一代催化剂，用于 21.5 万吨/年乙苯装置建设。

开发了高空速乙苯脱氢制苯乙烯催化剂并在多套工业装置上应用。还开发了具有自主知识产权的苯乙烯工艺技术，已用于 10 万吨/年苯乙烯负压绝热脱氢装置建设。

研制的丙烯腈催化剂在多个工厂应用，丙烯腈单收超过 80%。还开发了丙烯腈成套技术，用于现有装置的扩能改造。

甲苯歧化与烷基转移反应使用特殊制备的高硅丝光沸石作催化剂，降低了生产成本并提高了催化性能；并且开发了 40 万吨/年装置的成套技术工艺包，用于装置建设并已投产，各项性能指标达到了国际先进水平。在此基础上，又完成了 87 万吨/年成套技术工艺包，并已成套技术出口。

研制了对苯二甲酸加氢精制用钨炭催化剂，用于国内两套 22.5 万吨/年 PTA 生产装置，综合性能达到同类进口催化剂的水平。

新型钛硅分子筛 HTS 和非晶态合金 SRNA 研制成功，并用于己内酰胺生产过程，使得环己酮肟化工艺和己内酰胺精制工艺取得了重要突破。以 HTS 为催化剂，由环己酮与氨、过氧化氢一步反应生成环己酮肟，环己酮单程转化率和环己酮肟选择性都大于 99.5%，过氧化氢利用率大于 90%，与现有环己酮肟生产技术相比，可减少投资 50%，降低生产成本 30%，不产生硫铵，是一个清洁生产过程。

非晶态合金 SRNA 催化剂已成功用于己内酰胺加氢精制过程，其活性和加氢后产品质量都优于骨架镍催化剂。由于 SRNA 具有磁性，又开发成功工业磁稳定床反应器及非晶态合金磁稳定床己内酰胺加氢精制新技术。

聚烯烃用 Z-N 催化剂方面，研制了淤浆法高密度聚乙烯催化剂（BCH）、气相法全密度聚乙烯催化剂（BCG、SCG）、淤浆进料气相聚乙烯催化剂（BCS），在国内应用并出口东南亚。研制的聚丙烯催化剂（N、DQ）包括 5 个系列，其催化活性为 50kgPP/gcat，聚丙烯等规度为 99.9%，聚合物的熔体流动速率在 0.2 ~ 40g/10min 可调。该技术已获中、美等 10 多个国家专利授权，并以 1500 万美元向美国技术出口。茂金属聚乙烯催化剂中试研究及工业试验取得令人鼓舞的结果。

催化技术在中国石化技术进步方面的作用举足轻重，未来发展中，在拓宽原料路线、改善环境、提高技术竞争力等方面加强催化技术研究具有十分重要的意义。

多相 – 均相杂合 $\text{PPh}_3\text{-Rh/SiO}_2$ 催化剂 上烯烃氢甲酰化的研究[#]

林励吾 丁云杰 朱何俊 严丽

(中国科学院大连化学物理研究所 大连 116023)

均相催化氢甲酰化具有高活性、高选择性和反应条件温和等特点。然而，催化剂从产品中分离是困扰均相氢甲酰化工业应用的一大难题。几十年来，人们围绕这一问题进行了大量的研究，提出了均相催化多相化的方法。主要分为两类：一是将均相催化剂化学键合到载体上（通常是硅胶）制备固载化均相催化剂^[1]，反应后过滤即可分离催化剂和产品。另一种是用两相催化的方法^[2]，即将催化剂溶于与反应物和产品不相溶的另外一种溶剂（通常是水），反应后倾析就可以分离出催化剂相。然而，前者制备过程复杂，而且活性金属中心易流失。后者的适用范围受到底物水溶性的限制。

含有有机和无机组分的有机 – 无机杂化催化体系一直是催化领域比较活跃的研究方向^[3]。如用手性的酒石酸改性雷尼镍催化剂催化加氢 β – 酮酯和 α – 链酮；吡啶调变的金属 Pt 催化剂催化加氢 α – 酮酯^[4]，两种反应的产物的 ee 值高于 90% 以上。这些手性物质的加入主要改变了催化剂的空间结构，提高了催化剂的 ee 值等反应性能。

根据有机 – 无机杂化的概念，我们直接用有机膦（以 PPh_3 为例）的电子效应修饰无机 Rh/SiO_2 多相金属催化剂研制一种多相 – 均相杂合的新的有机 – 无机杂化催化剂。这种催化剂具有均相催化剂的活性选择性又具有多相催化的优点。

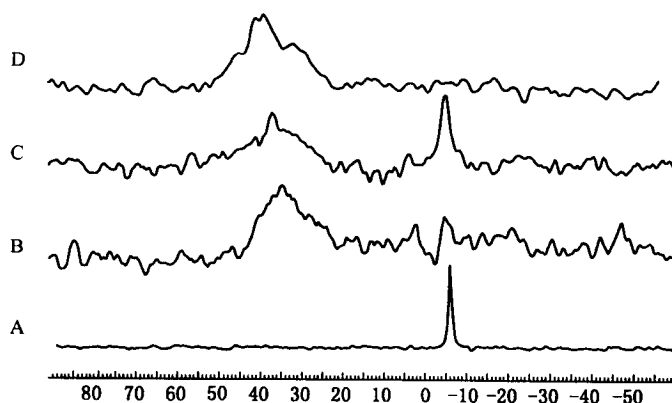


Fig. 1 ^{31}P NMR spectra of PPh_3 modified Rh/SiO_2 catalysts

A: $\text{PPh}_3/\text{SiO}_2$; B: $\text{PPh}_3\text{-Rh/SiO}_2$; C: $\text{PPh}_3\text{-Rh/SiO}_2$ treated by $\text{CO} + \text{H}_2$; D: $\text{HRhCO(PPh}_3)_3/\text{SiO}_2$

图 1 是含 PPh_3 不同样品的 ^{31}P MAS NMR 图。 $\text{PPh}_3/\text{SiO}_2$ 中 PPh_3 的化学位移是 -6.2 。当 PPh_3 担载在 Rh/SiO_2 表面时在 34.1 处出现一大宽峰（谱 B）。 $\text{PPh}_3\text{-Rh/SiO}_2$ 样品在 CO/H_2 中处理后（谱 C）发现，在 34.1 处的宽峰变小，并位移至 36.5 处。 $\text{HRhCO(PPh}_3)_3/\text{SiO}_2$ （谱 D）中的 PPh_3 在 37.2 处有一宽峰，该峰归属于 PPh_3 和 Rh^+ 离子之间的配位键^[5]。谱 C 中 34.1 和谱 D 中 36.5 处宽峰不仅和 $\text{HRhCO(PPh}_3)_3/\text{SiO}_2$ 上配位 PPh_3 的宽峰相似，而且化学位移也相近。由此证明 $\text{PPh}_3\text{-Rh/SiO}_2$ 样品在用 CO/H_2 处理前后 PPh_3 、 Rh 之间的化学键都是配位键。

[#] 国家自然科学基金资助项目（20073046）。

图 2 给出了不同样品 Rh 3d5/2 的 XPS 谱图。已知 Rh^0 和 $\text{HRh}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ 中 Rh3d5/2 的结合能分别是 307.2eV 和 308.5eV^[6]。可见, Rh/SiO₂、PPh₃-Rh/SiO₂ 和吸附 CO + H₂ 的 Rh/SiO₂ 样品中 Rh3d5/2 的结合能是 307.1eV, 说明这些样品的 Rh 是零价, 保持金属粒子状态。然而, CO + H₂ + PPh₃-Rh/SiO₂ 样品以及反应后催化剂的 Rh3d5/2 结合能位移至 307.8 eV。该 Rh 3d5/2 结合能大于 Rh^0 的结合能, 而小于 $\text{HRh}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ 配合物 Rh^+ 的结合能。说明反应状态下的 Rh 金属粒子上的电子部分转移, 变成了带有 δ^+ 价 ($0 < \delta < 1$) 的金属粒子。

图 3 是 Rh/SiO₂、PPh₃-Rh/SiO₂ 上 CO + H₂ + C₂H₄ 氢甲酰化反应 5min 后的 FTIR 谱图。可见, Rh/SiO₂ 上 CO + H₂ + C₂H₄ 反应 5min 后没有丙醛的羰基振动峰 (A 谱); 而 PPh₃-Rh/SiO₂ 上反应 5min 后, 在 1720cm⁻¹ 处出现丙醛的羰基振动峰, 并在 2870cm⁻¹、2760cm⁻¹ 处有较弱的丙醛醛基上 C—H 键的振动峰 (B 谱)。说明 PPh₃-Rh/SiO₂ 催化剂具有高的氢甲酰化活性。图中 2032 cm⁻¹ 峰是 Rh 金属粒子上线式吸附位 (Rh/SiO₂ 上线式吸附峰为 2048 cm⁻¹) 在 PPh₃ 的配位作用下的 CO 线式吸收振动谱峰, 这是氢甲酰化的活性中心。

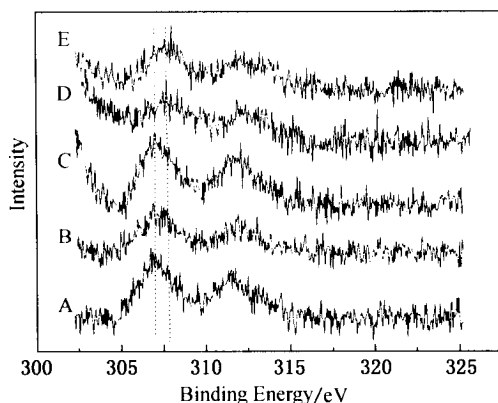


Fig. 2 The Rh3d5/2 XPS spectra of the different catalysts

A: Rh/SiO₂; B: PPh₃-Rh/SiO₂; C: CO + H₂ + Rh/SiO₂;
D: CO + H₂ + PPh₃-5% Rh/SiO₂; E: Reacted catalyst

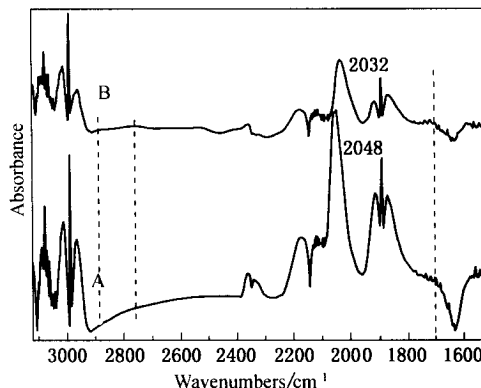


Fig. 3 The FTIR spectra of the CO + H₂ + C₂H₄ hydroformylation on Rh/SiO₂ and PPh₃-Rh/SiO₂ catalysts after 5mins

A: Rh/SiO₂; B: PPh₃-Rh/SiO₂

Table 1 The results of 1-hexene hydroformylation over PPh₃-Rh/SiO₂, Rh/SiO₂ and HRhCO(PPh₃)₃ catalysts

Catalysts	Selectivity/% (m)		n/i	TOF/h ⁻¹ aldehydes
	Aldehyde	2-Hexene and 3-Hexene		
Rh/SiO ₂	6.9	93.1	1.1	21
Rh-PPh ₃ /SiO ₂	83.5	16.5	3.1	2077
HRhCO(PPh ₃) ₃	87.1	12.9	3.2	1658

Reaction conditions: $T = 373\text{K}$; $p = 1.0\text{MPa}$; $R = 900\text{r/min}$; For PPh₃-Rh/SiO₂ catalyst, 0.5g catalyst was tested for 0.5 hrs; for Rh/SiO₂ 4g catalyst was run for 4 hrs; for HRh(CO)(PPh₃)₃, 162 ppm catalyst was tested for 0.5 hrs.

表 1 列出了几种催化剂的 1-己烯氢甲酰化结果。多相 Rh/SiO₂ 的氢甲酰化性能很低。而多相-均相杂合 PPh₃-Rh/SiO₂ 催化剂的 TOF、醛的选择性和正异比分别达到了 2077h⁻¹、83.5%和 3.2, 和均相催化剂 HRhCO(PPh₃)₃ 氢甲酰化性能相当, 显现出优异的催化性能。

参 考 文 献

- [1] F. R. Hartley. Supported Metal Catalysts. Reidel: Dordrecht, The Netherlands, 1985
- [2] E. G. Kuntz. Chemtech, 1987, (17): 570~575
- [3] S. Xiang, Y. Zhang, Q. Xin, C. Li. Angew. Chem. Int. Ed. . 2002, 41 (5): 821~824
- [4] C. LeBlond, J. Wang, J. Liu, et al. J. Am. Chem. Soc. . 1999, (121): 4920~4921
- [5] 张宇,袁有珠,陈忠等, 厦门大学学报 (自然科学版), 1998, 37:228~232
- [6] J. S. Brinen, A. Malera. J. Catal. . 1975, 40: 295~30

正碳离子与烃催化裂化

何鸣元

(石油化工科学研究院 北京 100083; 华东师范大学化学系 上海 200062)

摘要

烃分子在催化剂酸性位形成正碳离子而后发生 β 位断裂, 这是已广为接受的烃催化裂化机理。经由这一机理, 大分子烃可裂化为小分子烃, 重质原料油裂化为可用作汽油与柴油的轻质油品。同样经由这一机理, 大的正碳离子(三配位正碳离子, carbenium ion)可转变为小正碳离子, 后者从催化剂表面的脱附使催化裂化过程得以产生低碳烯烃。

正因为正碳离子的形成才使烃裂化过程成其为催化裂化过程。相对于基于自由基的热裂化过程, 催化裂化大大减少了裂化过程生成干气、焦炭等损失, 有效地将原料油转化为轻质油品。正碳离子的形成源于烃分子与催化剂上酸性位在一定条件下的相互作用, 正碳离子形成的条件及催化剂的酸密度、酸强度、酸类型自然至关重要, 多年来对此进行了广泛的研究。

基于正碳离子的烃裂化反应是链式反应过程。烃裂化反应过程中大分子逐步变为越来越小的分子, 实质上是大的正碳离子经裂化而转变为越来越小的正碳离子。在裂化反应步骤串行进行的同时, 还存在正碳离子的双分子链式传递过程。这种双分子反应通常发生在气相烃分子与表面正碳离子之间, 由此构成正碳离子的双分子链式传递。在脱附离开表面亦即链终止之前所发生的正碳离子的传递次数称为反应的链长, 可以此作为双分子反应进行程度的量度。双分子反应过程的进行, 对催化裂化过程的产物分布、产品汽油的烃族组成、以及与之相关的汽油质量, 有极为重要的影响。

现代催化裂化过程所面临的主要挑战是重油的有效转化和汽油产品质量的清洁化要求。问题的实质回归于:

- (1) 如何使正碳离子裂化更有效地进行?
- (2) 如何使双分子链式传递更有效地进行?

本文将从反应参数、催化工艺以及催化材料等方面探讨以上两个问题的可能的应对措施。

新型无机纳米材料的合成制备

施剑林

(中国科学院上海硅酸盐研究所 上海 200050)

1 引言

新型催化剂的发现一直是从事化学化工及其相关行业的科技工作者所追求的目标之一。催化剂的发现和发明,既离不开对催化反应本身的深入研究,同时对催化材料的研究无疑也是一个十分重要的内容。新型催化材料作为新材料研究的主要内容之一,日益成为广大催化研究和材料研究工作者的研究对象。除全新的催化剂研究之外,对已知催化材料的改性、改良,同样是新型催化材料研究的重要内容。

不同的催化应用对材料有不同的要求。对催化材料,除必须的催化活性(如酸中心等)的要求之外,材料的比表面积大小、材料的热与水热稳定性、颗粒之间的团聚与分散等对其催化性能的好坏同样是十分重要的。这里介绍几种纳米级陶瓷粉体以及新型介孔主客体材料制备的经验和过程,供大家共同探讨。

2 氧化物粉体的制备研究

常用的氧化物陶瓷有氧化锆、氧化铝、钛酸钡、锆钛酸铅、钇铝石榴石等。这些陶瓷粉体的制备,除了各组分的机械混合粉碎法之外,对催化材料有借鉴作用的最主要的是化学法。化学法制备的粉体,不仅纯度高、比表面积大,而且组分混合均匀、材料合成温度低、颗粒尺寸细小、反应活性高。化学法可简单地以反应的相态分为液相法、气相法和固相法,以液相法(溶液法)使用得较为普遍。溶液法一般是首先按比例配制含有所需所有组分的混合溶液,以保证各组分间的分子级均匀,然后设法将溶质和溶剂分离,得到粉料的前驱体盐类或氢氧化物。溶剂蒸发法是分离溶质和溶剂的常用方法,一般有直接蒸发法、喷雾干燥法、喷雾热解(燃烧)法、冷冻干燥法和乳化干燥法等。另外一种分离方法是共沉淀法,即从溶液中将溶质以氢氧化物或其他不溶性的盐类沉淀出来。一般的溶液法制备的前驱体经一定温度煅烧分解,即可得到单组分或多组分的氧化物粉体。考虑多组分粉体制备过程中有很多特殊性,共沉淀方法往往有很多变种。

3 化学法制备纳米粉体的团聚问题研究

纳米级粉体的颗粒间由于相互作用而产生团聚,特别是溶液化学法制备的粉体,团聚现象更为明显,而且所形成的团聚体往往是强度很高的硬团聚体。要避免团聚的形成,关键是要弄清团聚体的形成机制。通过对氧化锆纳米粉体共沉淀过程的研究,得出了此过程中团聚体的形成是通过氢氧化物初试团簇的化学配位氢氧基团之间的氢键作用而引起的。通过一定的方法,如用有机基团取代氢氧基团,适当控制沉淀过程和沉淀前驱液浓度,可以避免此类氢键的形成,就有可能避免硬团聚体的形成。

4 纳米团簇在介孔孔道中的合成装载

要实现纳米微粒的高度分散,并且在一定条件下稳定存在,一个行之有效的方法是将纳米微粒限定装载在一定大小的孔道之中。介孔材料由于其适当的孔径大小而成为十分理想的多孔母体材料。介孔材料孔道大小在 $2 \sim 50\text{nm}$, 孔径分布窄,比表面积达数百到 $1000\text{m}^2/\text{g}$, 是一种潜在的催化和催化载体材料。目前对这类材料及其催化性能的研究集中在几个方面:一是材料水热稳定性的改善,利用各种方法使材料在常规的水热条件下的稳定性有明显提高;二是通过对非晶无机墙的掺杂改性,增加其活性中心(酸性中心)的数量,使材料可以对某些烃类进行裂解、氧化等反

应进行催化；三是通过在孔道内装载具有催化活性的分子、团簇、颗粒或其他形式的客体材料，利用孔道的分散、限域等效应，发展出一大批固体催化材料，应用于各类非均相催化反应。

4.1 介孔材料的水热稳定性的改善

在提高介孔材料的稳定性方面，我们发展出两种行之有效的简便方法。通过简单的无机盐后处理，即可使介孔氧化硅 MCM-41 等材料的热稳定性达到 1000℃ 以上，100℃ 水热稳定性超过 120h，比表面积损失小于 10%。另外一个更为简便的方法是在无定形的无机墙内，引入微孔分子筛的结构单元，借助微孔分子筛的高稳定性，提高介孔材料无机强的耐水热稳定性。结果发现，这一方法不仅对六方结构的介孔材料有效，同时也使稳定性更差的立方结构的介孔材料的稳定性获得了质的提高。同时，还发现，一定条件下可以制备得到高水热稳定的，具有三维立方孔道的中空介孔球，这一发现可望为药物缓释、选择性催化反应提供良好的材料基础^[1]。在对非氧化硅介孔材料研究中，利用磷酸处理的方法，使氧化锆介孔材料的稳定性达到 600℃ 以上。

4.2 催化活性物质在介孔孔道内的担载

将介孔材料作为一个优良的载体，把一些催化材料分散担载于孔道当中，以此提高催化材料的催化效果是另外一个研究的主要方面。在孔道内催化活性物质的有效装载是能否获得新催化材料的关键。我们发展出了数种在孔道担载金属单质（如 Ag、Pt 等）、半导体团簇和有机高分子的化学方法，为催化的研究提供了条件。如贵金属铂在孔道内的装载，由于铂极易在颗粒表面富集而使孔道内的装载变得相当困难。我们发展出一种先将颗粒外表面的硅醇键钝化为硅烷键，之后再使孔道内的硅醇键转化为还原性的硅氢键，然后引入铂离子，铂离子被硅氢键原位还原，即得到原位生成的铂纳米团簇^[2]。用类似的原位还原方法^[3]，在介孔氧化锆的孔道内实现了铂团簇的担载(图 1)。此外，发展出了硅烷偶联剂表面改性法、模板直接置换法等，实现了一些硫化物、氧化物团簇和有机催化材料在孔道内的担载，为下一步的催化研究奠定了材料基础。

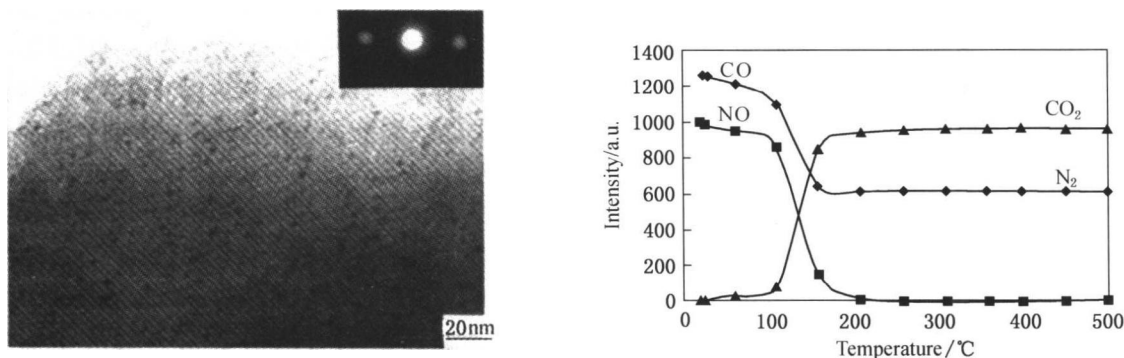


图 1 铂团簇在介孔氧化锆孔道内的装载（左）及其催化性能（右）

参 考 文 献

- [1] Yongsheng Li, Jianlin Shi, Z.L.Hua, et al. Nano. Letters, (2003) 3(5): 609 ~ 612
- [2] L.X.Zhang, J.L.Shi, J.Yu, et al. Advanced Materials. (2002) 14(11): 830 ~ 833
- [3] H.R.Chen, J.L.Shi, et al. Advanced Materials, 2003 (in press)

过渡金属氮氧化物、碳氧化物、硫氧化物催化剂上可见光催化分解水制氢

雷志斌 由万胜 刘美英 周国华 李灿

(中国科学院大连化学物理研究所催化基础国家重点实验室 大连 116023)

1 引言

进入 21 世纪,人类面临着能源和环境两个非常严峻的问题。氢是一种高能量密度、高效率、无污染的能源。利用太阳能高效低成本地催化分解水制氢是彻底解决人类能源和环境问题的有效途径之一。自从 20 世纪 70 年代初日本科学家发现 TiO_2 电极上的光催化分解水产氢现象以来,光催化分解水制氢的研究一直是全世界关注的焦点。人们在催化剂的研制和提高量子产率方面取得重要进展,已研制出多种含过渡金属 Ti、Nb、Ta 等氧化物光催化剂,虽然这些催化剂具有较高的量子产率^[1],但由于其禁带较宽(大于 3.0eV),因此只能利用太阳光中的紫外光部分,而太阳光中强度最大的部分主要集中在波长 500 nm 附近,照射到地球表面的太阳光中有 43% 为可见光。因此为了充分利用太阳能,寻找在可见光范围内高活性的光催化剂已成为近年来人们探索的主要方向。国际上最近报道了新的半导体材料 $\text{NiO}_y/\text{In}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{TaO}_4$,该催化剂能在可见光下分解纯水,量子效率(402nm)为 0.66%^[2]。虽然效率还比较低,但这些研究成果被有关专家评价为“利用太阳能的曙光”,这预示着光催化制氢在不远的将来会有突破性的进展。最近我们研究组在光催化分解水制氢领域进行了有益的探索,在氮化物、硫化物光催化剂分解水制氢方面取得初步进展,现将部分工作综述如下。

2 氮氧化物、碳氧化物光催化剂体系

当半导体材料受到大于其禁带宽度的能量激发时,半导体内的电子从价带跃迁到导带,从而在价带上留下空穴,水在电子和空穴的作用下,分别发生还原和氧化作用而放出氢气和氧气。根据半导体能带理论,半导体的导带能级主要由半导体中金属离子(如 Ti^{4+})空的 d 轨道的能级组成,而价带能级主要由非金属离子(如 O^{2-})的 p 轨道的能级组成。和 O_{2p} 轨道能级相比,非金属离子(N、C、S等)具有能量相对较高的 p 轨道能级,我们将利用掺杂部分 N、C、S 等元素的方法以提高半导体材料的价带电位,制备较窄能带带隙的光催化剂,从而将原来光催化剂的吸收边由紫外区移至可见区,以充分利用太阳能。我们通过对 TiO_2 、 Ta_2O_5 、 SrTiO_3 等禁带较宽的半导体进行高温氮化、硫化等处理,结果表明其禁带确实变窄,吸收边移至可见区。光催化试验结果表明,在可见光照射下($\lambda > 420\text{nm}$), $\text{SrTiO}_{3-x}\text{N}_x$ 能够以 $6 \sim 10 \mu\text{mol} \cdot \text{h}^{-1}$ 的速率放出氢气。另外我们正在探索用环境友好的水热法、溶热法等对禁带较宽的 SrTiO_3 、 TaO_5 等半导体材料进行温和的氮化、硫化处理,以增强其对可见光的吸收,充分利用太阳能。

3 氧硫化物光催化剂体系

ZnS 是一种在紫外区有较高产氢活性的光催化剂,和 CdS 的能级相比, ZnS 具有更高的能级,因而更易于将 H_2O 还原为 H_2 ,但由于其禁带较宽($> 3.4\text{eV}$),因而只能利用紫外光,通过掺杂 Cu 和 Ni 后可以改变 ZnS 的吸收边位置,可以增强其在可见区内产氢活性^[3]。最近日本东京工业大学 Domen 教授在氧硫化物光催化剂的研究上取得重要进展^[4],他们在高温真空环境下直接合成了 $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{S}_2\text{O}_5$ 光催化剂,其禁带宽度大约为 1.9 ~ 2.1eV,在可见光照射下,它能在 AgNO_3 、 CH_3OH 或 Na_2S 存在下分解水放出氧气和氢气。Kudo 也通过高温固相方法直接合成了新的光催化剂 $\text{AgInZn}_7\text{S}_9$ ^[5],在 $\text{Na}_2\text{S} - \text{Na}_2\text{SO}_3$ 水溶液中,产氢活性非常高。

相对于高温固相合成, 溶热法不仅具有较低的反应温度, 而且反应物种能够在分子水平上均匀混合。所以通过该方法合成的材料具有尺寸小, 成分均一等优点。最近我们通过水热法合成了层状化合物 ZnIn_2S_4 。相对于 ZnS 而言, 由于 $\text{Zn}4s$ 和 $\text{In}5s$ 杂化的结果, ZnIn_2S_4 的吸收边由紫外区移至可见区, 如图 1 所示。 ZnIn_2S_4 的 X-射线衍射图给出了三个特征的衍射峰, 其位置分别为 $2\theta \approx 27^\circ$ 、 30° 和 47° , 表明合成的催化剂为立方晶相结构。另外宽化的衍射峰也暗示合成的 ZnIn_2S_4 颗粒非常小, 根据谢尔公式, 估计催化剂尺寸为 20nm, 而透射电镜照片显示催化剂为球形颗粒, 尺寸为 25nm。光催化研究结果表明, 在 0.2mol/L Na_2S - 0.2mol/L Na_2SO_3 和 0.43mol/L Na_2S - 0.5 mol/L Na_2SO_3 的水溶液中, 该催化剂能够在可见光照射下 ($\lambda > 420\text{nm}$), 分别以平均 $25\mu\text{mol/h}$ 和 $35\mu\text{mol/h}$ 的速率分解水放出氢气, 如图 2 所示。更为重要的是, 经过 150h 的光催化反应, 催化剂的活性没有任何降低, 表明 ZnIn_2S_4 是一种非常稳定的新型硫化物光催化剂。

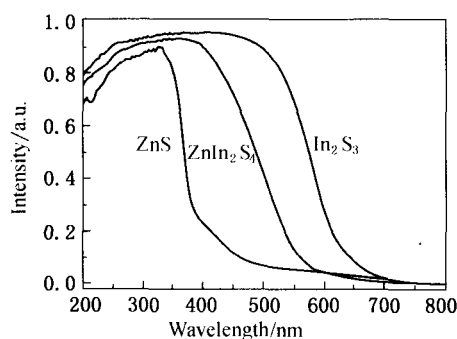


图 1 ZnIn_2S_4 、 ZnS 及 In_2S_3 的紫外-可见漫反射光谱

Fig.1 UV-Vis diffuse reflectance spectra for ZnIn_2S_4 , ZnS and In_2S_3

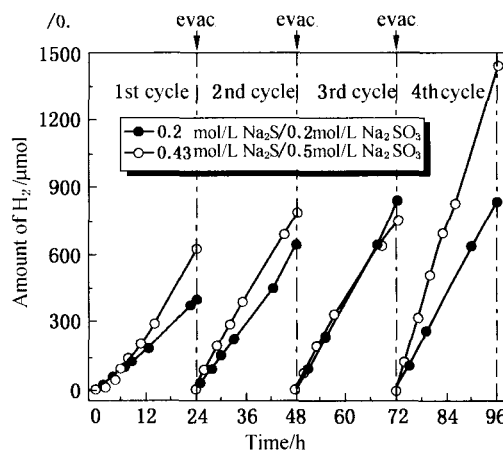


图 2 $\text{Na}_2\text{S}/\text{Na}_2\text{SO}_3$ 溶液中光催化分解水产氢与光照时间关系图

Fig.2 Photocatalytic H_2 evolution from $\text{Na}_2\text{S}/\text{Na}_2\text{SO}_3$ aqueous solution

4 展 望

迄今为止, 人们发现的在可见区内活性很高的光催化剂的数量还非常有限。研制在可见区内具有高活性的光催化剂体系以及利用时间分辨光谱等技术研究光催化反应机理是今后人们研究太阳能分解水制氢的重要方面。人们对反应机理深刻认识将为新型的光催化剂的设计提供理论指导。虽然在实现光催化分解水制氢的工业化之前, 还有许多需要解决的问题, 但是相信在世界各国科学家的共同努力下, 利用太阳能制氢的时代将会离我们越来越近。

参 考 文 献

- [1] H. Kato, K. Asakura, A. Kudo. J. Am. Chem. Soc., 2003, 125: 3082
- [2] Z. G. Zou, J. H. Ye, K. Sayama, H. Arakawa. Nature, 2001, 414: 625
- [3] A. Kudo, M. Sekizawa. Chem. Commun., 2000. 1371
- [4] A. Ishikawa, T. Takata, J. N. Kondo, M. Hara, H. Kobayashi, K. Domen. J. Am. Chem. Soc., 2002, 124: 13547
- [5] A. Kudo, I. Tsuji, H. Kato. Chem. Commun., 2002. 1958

多孔催化材料的发展现状与趋势

谢在库 陈庆龄

(中国石化上海石油化工研究院 上海 201208)

在石油化工过程中,以多孔催化材料为催化剂的过程较普遍。自 20 世纪 60 年代将分子筛材料引入催化领域以来,多孔催化材料一直是催化领域的重要研究方向。实现工业应用的多孔催化材料大多基于传统的几类微孔分子筛材料如 ZSM-5、Y 和 β 等,近年来兴起的介孔等材料尚不具备催化功能,通过新结构多孔材料的合成与修饰,赋予其特殊的催化功能,实现石油化工过程的创新是催化研究的重要课题。

1 微孔分子筛材料

分子筛具有均一孔道结构和表面酸性,是一类具有择形功能的高效催化材料。20 世纪 60 年代,Mobile 公司首先将沸石分子筛应用于催化裂化过程,引发了石油化工催化技术革命。目前,通过对分子筛材料的合成和改性方法的不断创新,催化材料的活性、选择性和稳定性等获得了大幅度提高。Y、ZSM-5、 β 、丝光沸石、MCM-22 等一系列分子筛材料已广泛应用于催化裂化、加氢、重整、异构化、歧化、烷基化等重要石油化工过程。

在微孔分子筛中超过 12 元环的磷基超大孔通道的研究也非常活跃,认为其低的骨架稳定性是由于四及八面体和含有端羟基及其它配位体的结果。尽管微孔分子筛在结构和组成上尚有一定的局限性,且在大分子催化反应中的应用受到限制,但是未来一段时间,在催化材料方面,均一孔道结构的微孔分子筛催化材料仍处于主导地位,其发展方兴未艾。

2 介孔材料

1992 年 Mobile 公司合成了具有有序纳米孔结构的 M41S 系列介孔材料,使分子筛的孔结构由微孔拓展到介孔范围,使大分子的择形催化反应成为可能。但是 M41S 及其他系列介孔材料是由无定形 SiO_2 等构建而成,因此,介孔材料基本上无酸碱等催化中心,热稳定性和水热稳定性较差,孔道结构也较单一。

氧化硅基介孔材料的最大问题是过渡金属等杂原子的取代量一般不超过 10%,否则其有序性将大大降低。很多学者试图利用合成非硅的介孔材料和二次合成法来解决该问题,但收效甚微。究其原因,在介孔材料合成中,可能过多考虑了有机模板剂与无机物种的相互作用,忽视了无机物种间的作用。

此外,有关介孔材料是由非结晶型的 SiO_2 构成的可能原因,既不是合成过程中的热力学因素,也非离子化的有机模板剂及合成中形成的中间层状物相原因,主要是介孔材料中骨架密度与结构参数的相关性,即结晶参数没有遵循 $\text{MINR} \geq 4$,而且最大的空隙率不能大于 0.5。

3 复合孔分子筛催化材料

1998 年多级复合有序孔材料合成成功,使结构不同、尺寸不一孔道的一体化构建成为可能。特别是孔壁具有微孔晶态结构的介孔(复合孔)分子筛材料的合成成功,不仅使介孔类材料具有了微孔材料的酸碱、氧化还原等催化活性中心,而且使复合孔材料的热稳定性和水热稳定性也得到了明显改善。目前,对复合孔分子筛而言,在合成与表征方面仍有许多问题需要解决,如多孔微孔孔壁仅涉及 TS-1, Silicate-1 等分子筛结构,合成成功率低,多级孔结构的表征还不完善;由于复合孔分子筛材料具有微孔-介孔等多级孔道结构,利用反应物分子在大孔-介孔-微孔中扩散性能的差异,通过在合成和改性过程中控制催化中心在复合孔材料不同孔道中的分布,可以

对具有不同尺寸分子之间的反应实现择形催化。目前的研究热点是：复合孔分子筛材料的合成及其组装；模板剂的选择及其模板作用的控制；化学刻蚀剂的选择及复合孔分子筛孔壁刻蚀的控制；复合孔分子筛材料孔结构及催化活性位分布表征方法的建立；复合孔分子筛材料中的芳烃催化转化，气态有机分子在分子筛不同尺寸的孔道内的扩散规律及其与反应择形性的关系，芳烃择形转化过程的扩散-反应模型，择形催化反应的机理，并研制与开发高效择形催化材料。

4 N、P 桥杂原子分子筛材料

杂原子分子筛合成一直是重要的研究方向。含氮、磷杂原子分子筛合成将非金属氮、磷引入分子筛骨架替代氧桥从而获得加氢及碱催化活性位。

大多数分子筛的基本组成为 $\text{Si}-\text{Al}-\text{O}$ ，通常的分子筛材料只具有酸催化性能，在许多非酸催化的反应中，分子筛的择形性能无法得以利用。通过在沸石骨架或孔道中引入杂原子物种，可使其获得新的催化功能，拓展分子筛材料的催化应用领域。杂原子分子筛合成多集中在金属元素同晶取代分子筛骨架上 Al 原子，已合成出含 B、Be、Ge、Ti、Fe、Ga、P、Cr、V 等骨架杂原子分子筛，对分子筛的表面酸性质进行调变，引入了催化氧化、碱性催化等新功能。

1993 年国外报道了 AlPO_4-5 分子筛中骨架氧原子被氮取代的过程，并提出了用等离子的一 NH 取代氧桥的思路，得到骨架与孔道结构基本未变的氧氮化合物分子筛，从本质上改变了分子筛的酸碱性，起到金属氮化物的催化功能。对含 N、P 杂原子分子筛，目前的研究热点是：分子筛前驱体组成及氮化条件；开发含 N、P 及金属杂原子分子筛的一步合成和后合成方法；建立 N、P 及金属杂原子在分子筛中的位置、状态、结构的表征方法；研究 N、P 及金属杂原子进入分子筛骨架的机理及其对分子筛表面酸性质的调变规律；用 C_4 烯烃催化裂解反应及适当的加氢反应，考察含 N、P 及金属杂原子分子筛的催化活性。

5 金属及金属氧化物修饰的分子筛材料

通过金属氧化物对分子筛材料进行修饰是拓展分子筛催化功能的有效途径，是分子筛材料研究的热点之一。在分子筛材料合成中或合成后针对催化应用的特点对其进行金属氧化物的多级组装和修饰，可以在较大的范围内调整其酸碱性和氧化还原性等催化功能。众所周知，分子筛孔道中的金属及金属氧化物一般是纳米级，如何保持纳米粒子的稳定性，防止其聚集等仍是目前纳米科学领域需要解决的难题之一。保持纳米粒子在分子筛中的稳定性，有许多重要方法：如将纳米粒子定位于多孔分子筛材料的孔道中，或将多种氧化物纳米粒子组合成为多孔材料，即纳米胶接；采用气相沉积、气固相交换技术、微波等离子等，制备 W、V、Ti 等高价过渡金属氧化物定位于 ZSM-5、Y 等分子筛孔内的复合催化材料；将 Mo、V、Ce、Fe 等过渡金属、稀土氧化物纳米微粒定位于 M41 系列、磷酸盐系列等介孔分子筛内孔道；利用分子筛孔内氧化物的桥梁作用，变价金属氧化物与金属之间的键合，如 TiO_x 与贵金属之间的键合，稳定孔内金属微粒，实现金属/酸双功能的近程耦合等。

新型固体酸催化剂与绿色催化合成[#]

储 伟* 崔名全 慈志敏
(四川大学化工学院 成都 610065)

酸催化反应是化工行业的一类非常重要的反应,包括酯化、异构化、醚化、傅克反应等。传统酸催化反应多以硫酸或氢氟酸等质子酸,或三氯化铝等路易斯酸为催化剂,反应大多在均相进行,分离繁琐,污染大,对设备的腐蚀性强,反应选择性一般较差,且催化剂不易再生。固体酸催化剂因其污染小,废物少,分离简便,对设备腐蚀性很小,易于再生,且可进行连续化生产等优点而受到关注。随着人们对环境污染的日益关注,开发环境友好催化剂,推动清洁合成技术的发展,已成为化学化工行业的一个重要研究领域。固体酸催化剂主要包括分子筛、粘土及其改性物,硅胶、聚合物、氧化铝等担载酸催化剂,硫酸增强型金属氧化物($\text{SO}_4^{2-}/\text{M}_x\text{O}_y$)催化剂等。其中 $\text{SO}_4^{2-}/\text{M}_x\text{O}_y$ 为固体超强酸,因其超强酸性而引人注目。

$\text{SO}_4^{2-}/\text{M}_x\text{O}_y$ 型固体超强酸不含氯、氟等卤素,酸性强,是一类清洁无污染的催化剂,在工业上有很好的应用前景。自 Arata 等 1979 年首次报道 $\text{SO}_4^{2-}/\text{M}_x\text{O}_y$ 型固体超强酸以来,人们对这类催化剂进行了大量的研究。 M_xO_y 包括氧化钛、三氧化二铁、氧化锆、氧化锡和氧化钨等,一般认为 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 在一元超强酸中的酸性最强。众多研究表明,金属氧化物的特定晶型是 $\text{SO}_4^{2-}/\text{M}_x\text{O}_y$ 型固体超强酸酸性形成的必要条件。对 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 、 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 和 $\text{SO}_4^{2-}/\text{Fe}_2\text{O}_3$,酸性形成的必须晶型分别为四方晶型、锐钛矿型和 α -晶型。添加助剂能够改进催化材料的某些特性,如添加氧化铝具有稳定 SO_4^{2-} 的作用,提高 SO_4^{2-} 的高温稳定性。添加 Pt、W、Fe 和 Mn 等,能够提高催化活性。在氧化锆上担载硫酸根和多价的阳离子如 W 和 Mo 或碱性金属氧化物如氧化铁、氧化钛和氧化锡,也能得到固体酸催化剂。

我们对复合金属氧化物固体酸催化剂进行了研究,并考察其在酯化反应、醚化反应和乙醇脱水制乙烯气相酯化反应中的催化作用,得到了许多有意义的结果。

1 硫酸增强型复合金属氧化物新型固体酸用于催化乙酸/丁醇气相酯化反应

催化剂采用共沉淀-浸渍复合法制备。即将两种盐(二元催化剂)或三种盐(三元催化剂)溶液混合后,调 pH 值为 8,陈化 4h,抽滤,洗涤,于 100℃干燥,300℃预焙烧 2h 后,用稀硫酸浸渍,100℃烘干,600℃焙烧 5h。

乙酸/丁醇气相反应的程序为:在反应管中装入催化剂,升温至反应温度,待反应物料(乙酸/丁醇摩尔比 1:1)进入反应管后,开始计时。产品分析采用 SC-6 型气相色谱仪,柱温为 155℃,热导检测器。

固体酸催化乙酸/丁醇气相酯化反应活性比较可知,乙酸丁酯的收率以 $\text{SO}_4^{2-}/\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{ZrO}_2-\text{SiO}_2$ 最好,可达 85% 以上,酯化选择性达 95% 以上。反应条件对 $\text{SO}_4^{2-}/\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2-\text{SiO}_2$ 催化剂性能可产生很大的影响,经考察优化后得出最佳反应条件为空速 761h^{-1} ,反应温度 150℃。

[#] 国家自然科学基金资助(29773046);四川省学术带头人培养基金资助(1999~2002)。

* 联系人:储伟, E-mail: chuwei65@yahoo.com.cn。

2 硫酸增强型复合金属氧化物新型固体酸用于催化气相甲醇脱水合成二甲醚的醚化反应

样品 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2 - \text{SiO}_2$ 采用等摩尔的钛酸丁酯加入 Na_2SiO_3 水溶液中, 调节 pH 值至 8 左右沉淀, 陈化, 过滤, 洗涤, 105°C 干燥, 300°C 预焙烧, 用稀 H_2SO_4 浸渍, 干燥, 500°C 焙烧。样品 $\text{SO}_4^{2-}/\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ 采用 $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 为原料, 氨水沉淀, 如上法制备。改性氧化铝 GSAL-108 以活性氧化铝为前体, 助剂修饰, 500°C 焙烧。

甲醇气相醚化反应采用气相流动固定床反应器。催化剂装填于反应管置于反应炉中, 载气为氮气, 控制一定的反应温度, 甲醇通过蠕动泵控制流速连续送入反应管中进行反应, 反应时间为 4h。产品分析: Agilent-1490 型气相色谱仪, Porapark-Q 柱, 载气为氢气, 柱温 105°C 。

固体酸催化甲醇脱水醚化反应活性比较见表 1。改性氧化铝(GSAL-108) 的活性最高, 甲醇转化率为 81.0%, 二甲醚的选择性为 98.1%。反应温度在 $300 \sim 360^\circ\text{C}$ 范围内, 反应受动力学条件和热力学因素的共同影响而相互抵消, 甲醇的转化率接近平衡转化率。反应物甲醇的停留时间随着液体空速的增加而减小, 其转化率呈显著降低的趋势, 而催化剂对二甲醚的选择性却保持在 98% 以上。

表 1 固体酸催化甲醇脱水醚化反应活性比较

Table 1 The comparison of the solid acid's activity for methanol to DME

Catalyst	$\text{SiO}_2/\text{TiO}_2/\text{SO}_4^{2-}$	$\text{SiO}_2/\text{TiO}_2/\text{Fe}^{3+}$	GSAL-108	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$
Conv./%	35.1	52.9	81.0	62.1
Sel./%	98.1	98.7	98.1	96.4

Note: $m_{\text{catal.}} = 0.5\text{g}$, $T = 270^\circ\text{C}$, $p = 1\text{ atm}$, $m_{\text{methanol}} = 14\text{ml/min}$

3 固体酸用于催化乙醇脱水制乙烯的反应

$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化乙醇脱水制乙烯的气相反应采用气相流动固定床反应器。催化剂装填于反应管置于反应炉中, 控制一定的反应温度, 氮气做载气, 乙醇在一定流速下输送到反应管中进行反应, 反应时间 180min。反应产物由气相色谱仪进行分析。

比较了石英砂、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 、GALS-109 和改性 $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$ 四种催化剂。反应温度 340°C , 乙醇气相进料速度为 19.5ml/min 。四种催化剂中, GALS-109 催化剂的催化活性最好, 乙醇转化率 83.79%, 乙烯选择性达 85.26%, 且催化剂的稳定性良好。随温度的升高, 乙醇转化率先逐渐提高, 超过 360°C 时略有下降, 存在最佳反应温度。乙烯选择性却没有明显变化。因此, 乙烯的产率随乙醇的转化率亦存在最佳反应温度。

参 考 文 献

- [1] N. Katada, J. Endo, et al. Journal of Physical Chemistry B, 2000, 104: 10321 ~ 10328
- [2] 胡建平, 储伟, 邱发礼等天然气化工, 2000, 25(6): 1 ~ 4
- [3] Hino M., Arata K. J. Chem. Soc. Chem. Comm., 1980(18): 851 ~ 852
- [4] Hino M., Arata K. Chem. Lett., 1979, 1259 ~ 1260
- [5] 慈志敏, 储伟, 戴晓雁等. 四川大学学报 (工程科学版), 2002, 34(增刊): 68 ~ 69
- [6] Wang G., Hattori H., Tanabe K. Chem. Lett., 1983, 959 ~ 960

苯氧乙醇的清洁合成

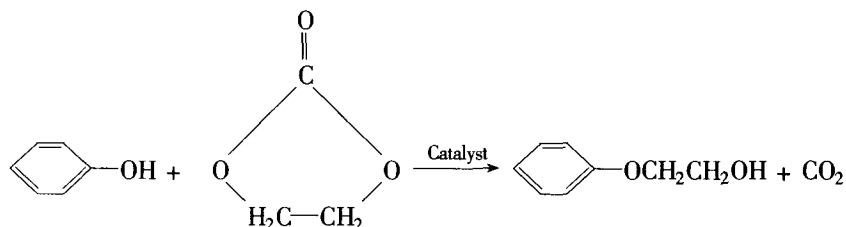
杜治平 姚洁 王越 王公应*
(中国科学院成都有机化学研究所 成都 610041)

苯氧乙醇 (2-phenoxyethanol, 又名乙二醇单苯醚^[1]) 具有良好的在溶性与混溶性, 在水和油中都有较好的溶解度, 对皮肤无刺激性, 是一种高效、低毒、广谱的杀菌剂, 因而广泛用于化妆品、洗涤用品、油墨^[2,3]等行业, 也常用于皮肤的创伤、烧伤、烫伤等表面感染的治疗。此外, 它还是合成农药、医药、食品香料、表面活性剂等中间体。

苯氧乙醇的传统合成方法有两种: 环氧乙烷法^[4]和氯乙醇法^[1]。前者由于环氧乙烷的活性强, 易发生聚合, 而且环氧乙烷易爆、有毒, 易对环境造成污染; 后者使用氯乙醇作反应原料, 反应中副产的氯化氢严重地腐蚀设备, 因而设备投资费用高, 环境污染严重。与传统合成路线相比, 以碳酸乙烯酯为原料合成苯氧乙醇, 反应原料毒性低、反应条件温和易控; 除副产二氧化碳外, 其他的副产物极少, 且二氧化碳能循环利用重新合成原料碳酸乙烯酯; 反应完全分离出产物后, 未反应完的原料和催化剂可直接循环使用, 基本上能实现零排放, 因而是一条非常有前景的清洁合成路线。

1 反应原理

碳酸乙烯酯 (ethylene carbonate, 简称 EC) 与苯酚的反应方程式如下:



2 结果与讨论

2.1 反应时间对产物苯氧乙醇的影响

在 N₂ 的保护下, 以硼酸为催化剂 (用量为 EC 的 2.6%), 温度为 150℃, $n(\text{EC}):n(\text{PhOH}) = 1.1:1$ 的条件下, 考察反应时间对合成苯氧乙醇的影响, 如图 1 所示。由图可知随着反应时间的延长苯氧乙醇在反应液中的质量分数逐渐增加, 8h 时苯氧乙醇的产率达到最大值, 当反应时间继续延长时苯氧乙醇的产率反而下降。原因是随着时间的延长产物苯氧乙醇能与 EC 继续反应生成高沸点的聚合物。

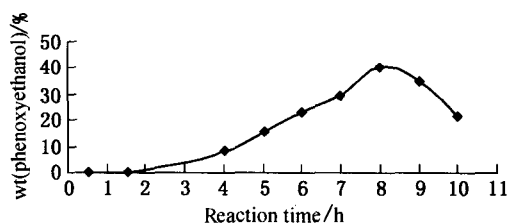


图 1 反应时间对合成苯氧乙醇的影响

Fig. 1 Effect of reaction time on synthesis of 2-phenoxyethanol

2.2 不同催化剂对产物苯氧乙醇的影响

在氮气的保护下, 控制反应时间 8h, 反应温度 150℃, $n(\text{EC}):n(\text{PhOH}) = 1.1:1$, 催化剂的用量为 EC 的 2.6% 的条件下, 考察催化剂对合成苯氧乙醇的影响, 结果见表 1。结果显示催化剂 Pb₃O₄ 的产率 (产率的计算以 EC 为基准) 最高 90.42%, 效果最佳, 且 Pb₃O₄ 是固体催化剂, 对设

* 第一作者: 杜治平, 男, 1971 年生, 硕士, 工程师 联系人 王公应, Tel: (028) 85215405; E-mail: gywang@cioc.ac.cn。

备没有腐蚀性，反应后易分离回收。

表 1 不同的催化剂对合成苯氧乙醇的影响

Table 1 Effect of catalysts on synthesis of 2-phenoxyethanol

Catalyst	Pb ₃ O ₄	NaOH	Ti(OBu) ₄	ZnO	H ₃ BO ₃	ZnAc ₂
Yield of Phenoxyethanol/%	90.42	86.70	82.02	76.41	75.34	70.75
Catalyst	Ti(OCH ₃) ₄	SnOBu ₂	PbAc ₂	CuCl	<i>p</i> -MePhSO ₃ H	SnCl ₂
Yield of Phenoxyethanol/%	70.63	70.38	69.30	68.27	59.98	35.64

2.3 氮气对产物苯氧乙醇的影响

控制反应时间 8h，反应温度 150℃， $n(\text{EC}):n(\text{PhOH}) = 1.1:1$ ，以 Pb₃O₄ 为催化剂（催化剂的用量为 EC 的 2.6%）的条件下，考察保护气的存在与否对合成苯氧乙醇的影响，结果见表 2。反应的结果显示氮气的保护对反应产率的影响非常显著。

表 2 保护气对合成苯氧乙醇的影响

Table 2 Effect of nitrogen on synthesis of 2-phenoxyethanol

	Absence of N ₂	Presence of N ₂
Catalyst	Pb ₃ O ₄	Pb ₃ O ₄
Yield of phenoxyethanol/%	69.47	90.42

3 结论

- (1) 反应时间对产物的影响比较大，以 8h 为宜。
- (2) 保护气氮气的存在对碳酸乙烯酯与苯酚反应合成苯氧乙醇有显著的影响。
- (3) Pb₃O₄ 催化活性最高，在其催化下苯氧乙醇的产率为 90.42%，高于氯乙醇法的 87.8%。而且该合成路线还可实现零排放，因而优势非常明显。

参 考 文 献

- [1] 田禾,庄思永,张大德等. 信息用化学品. 北京 化学工业出版社, 2002. 170
- [2] Joshi David. US 5 053 159, 1991
- [3] 周湘云, 刘称心. 化工时刊, 1999, 13(5): 24 ~ 26
- [4] 章思规. 精细有机化学品技术手册 [M]. 北京 科学出版社, 1996. ~ 1303

矿山含氰废水催化氧化处理 技术及机理研究

郝志伟¹ 邱廷省² 罗仙平²

(1. 浙江大学环境与资源学院 杭州 310027; 2. 南方冶金学院 赣州 341000)

催化氧化法是近些年才发展起来的处理含氰废水的新方法,虽然国内外水处理工作者对催化氧化法处理含氰废水的研究取得了可喜的成绩,但催化氧化法处理含氰废水还存在很多不足之处,如存在活性炭利用率低、催化氧化效率低、催化体系的选择与优化等问题,反应机理也还没有一个统一的认识,因此,该法还存在一些值得探索和完善的地方。本实验主要通过催化氧化脱氰条件试验、组合催化体系脱氰实验、实际矿山含氰废水脱氰实验,并结合机理分析对催化氧化法处理矿山含氰废水进行了研究,取得了以下几个方面的成果:

(1) 通过催化剂选择试验选择 DT-4 活性炭作为催化氧化除氰体系的非均相催化剂, Cu^{2+} 为催化氧化除氰体系的均相催化剂。

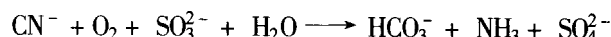
(2) 催化氧化除氰的条件试验结果表明:对于 100ml 100mg/L 的 CN^- 标准溶液,催化氧化除氰的最佳条件为:活性炭用量为 3.0g, Cu^{2+} 离子用量为 1% 的 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 3ml,反应时间 150min, pH 值为 9, 温度 25℃, 除氰率可达 79.60%。

(3) 组合催化体系脱氰及用量优化结果试验结果表明: $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{Cu}^{2+}$ 组合催化体系和 $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O} + \text{Cu}^{2+}$ 组合催化体系可以大幅度提高催化氧化除氰的效率;对于 $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{Cu}^{2+}$ 组合催化体系, Na_2SO_3 的最佳用量应为 $G_{\text{Na}_2\text{SO}_3}/G_{\text{CN}^-} = 2:1(\text{mg}/\text{mg})$;对于 $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O} + \text{Cu}^{2+}$ 组合催化体系, $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 的最佳用量应为 $G_{\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}}/G_{\text{CN}^-} = 3:1(\text{mg}/\text{mg})$ 。

(4) 实际矿山含氰废水的处理实验结果表明:用 $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{Cu}^{2+}$ 组合催化体系和 $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O} + \text{Cu}^{2+}$ 组合催化体系处理实际矿山含氰废水是可行的,对于浓度为 116mg/L 的含氰废水,一级处理的除氰率可达 93% 以上,比单纯 Cu^{2+} 催化体系高出 10% 左右;对于浓度为 56mg/L 的含氰废水一级处理即可达标排放。

(5) 分析了反应过程中 Cu 离子的氧化还原行为及活性炭对氰的吸附行为;测定了 25℃ 时 DT-4 浸铜炭与非浸铜炭对氰化物的 Langmuir 吸附等温线;对多相催化氧化除氰反应过程步骤也进行行为分析和讨论,认为可能在活性炭表面形成了活性物种 $\text{AC}-\text{Cu}(\text{I})(\text{II})-\text{CN}_x$,使氰化物被活化,而易于被氧化;结合有关文献对 $\text{Cu}^{2+} +$ 活性炭多相催化氰氧化除氰机理提出了自己的看法。机理包括 $\text{Cu}(\text{II})$ 氧化还原过程和活性炭表面吸附态氰化物催化氧化机理。

(6) $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{Cu}^{2+}$ 组合催化体系催化氧化除氰可能的机理为:一方面是 Cu^{2+} 对催化氧化除氰的贡献;另一方面, Na_2SO_3 加入后,在有氧气存在的条件下,含氰溶液中发生了反应:



将 CN^- 氧化为 HCO_3^- 和 NH_3 ;而且由于 Na_2SO_3 的还原特性,加快了 $\text{Cu}(\text{II})$ 与 $\text{Cu}(\text{I})$ 之间的相互转化,从而提高了催化氧化的效率。

(7) $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O} + \text{Cu}^{2+}$ 组合催化体系催化除氰可能的机理为:一方面是 Cu^{2+} 对催化氧化除氰的贡献;另一方面, $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 的加入加强了 Cu 离子在活性炭表面的吸附,进而提高了 CN^- 在活性炭表面的吸附;而且由于 S^{2-} 的还原特性,加速了 $\text{Cu}(\text{II})$ 向 $\text{Cu}(\text{I})$ 的转化,从而提高了催化氧化的除氰效率。

含铈锆铽氧化物固溶体的三效催化剂研究

胡玉才 冯长根 王丽琼 王亚军

(北京理工大学爆炸与安全科学国家重点实验室 北京 100081)

汽车排放法规的日趋严格迫切需要开发新一代性能优异的三效催化剂^[1]。CeO₂ 是三效催化剂的重要组分, 主要是由于它具有储放氧的功能。但 CeO₂ 在高温下容易发生烧结, 颗粒长大, 比表面积减小, 从而降低直至失去储氧能力, 导致催化剂失活^[2]。掺杂其他的阳离子如 Al³⁺、Zr⁴⁺ 或 Si⁴⁺ 可以明显改善高温条件下 CeO₂ 表面积稳定性, 特别是 Zr⁴⁺ 插入 CeO₂ 的晶格后所形成的固溶体(Ce_xZr_{1-x}O₂) 不仅具有较高的储氧能力, 而且具有较高的热稳定性, 从而成为新一代 TWC 的关键材料。在稀土氧化物中, 除了 CeO₂ 具有立方结构外, Pr、Tb 的氧化物 PrO₂ 和 TbO₂ 也具有立方结构, Pr⁴⁺ 和 Tb⁴⁺ 的离子半径和 Ce⁴⁺ 的离子半径非常接近, 因而 CeO₂ 很容易和二者形成固溶体^[3]。另外, Pr 和 Tb 的氧化物也是 +3 价和 +4 价氧化态共存, 分别可以表示为 PrO_{1.83} 和 TbO_{1.75}, 属于非化学计量化合物, 其中存在着大量的氧缺陷。在热力学上, CeO₂、PrO₂ 和 TbO₂ 的稳定性依次为 CeO₂ > PrO₂ > TbO₂, 因此 PrO₂ 和 TbO₂ 更容易发生氧化还原循环。将 PrO₂ 和 TbO₂ 掺杂到铈锆固溶体中, 期望能够提高铈锆固溶体的氧化还原性能, 从而增强它的储放氧能力。本实验首先用共沉淀技术制备出了含 Ce、Zr、Tb 的固溶体并对其进行了 XRD、FT-Raman 表征, 然后将其用于全钯三效催化剂的制备, 对催化剂的性能进行了评价。

1 实验部分

1.1 Ce、Zr、Tb 氧化物固溶体的制备

采用共沉淀法制备 Ce_{0.6}Zr_{0.3}Tb_{0.1}O₂ 按照 Ce³⁺:Zr⁴⁺:Tb³⁺ = 6:3:1 的摩尔配比, 将总阳离子浓度为 0.2mol/L 的 Ce(NO₃)₃·6H₂O、Zr(NO₃)₄·5H₂O 和 Tb(NO₃)₃(用稀硝酸溶解 TbO₂ 而得) 的混合溶液在搅拌下滴加到过量的 4mol/L 氨水溶液中, 为沉淀完全, 最终的 pH 值约为 10。过滤, 滤饼用去离子水洗涤数次, 然后干燥、焙烧得到棕红色的 Ce_{0.6}Zr_{0.3}Tb_{0.1}O₂。

1.2 Ce_{0.6}Zr_{0.3}Tb_{0.1}O₂ 的表征

XRD 分析在 D/Max-1200(Rigaku) 型 X-衍射仪上进行, 采用 Cu 靶, 电压为 40kV, 电流为 200mA。Raman 光谱在德国 Bruker 公司生产的 FRA106/S 型 Raman 光谱仪器上进行, 激光光源的功率为 100mW。

1.3 含 Ce_{0.6}Zr_{0.3}Tb_{0.1}O₂ 的三效催化剂的制备与性能评价

首先称取 5g Ce_{0.6}Zr_{0.3}Tb_{0.1}O₂、8g 拟薄水铝石和 0.53gLa(NO₃)₃·6H₂O 放入球磨机中, 加入 20ml 水, 以 200r/min 的转速球磨 3h, 得到涂层浆液; 然后将 $\phi 10 \times L15$ 、64孔/cm² 蜂窝陶瓷载体浸入浆液中 10min, 取出后用压缩空气吹去壁上的多余料浆, 再在 80℃烘箱中干燥 2h, 在 550℃马福炉焙烧 4h; 接着浸渍 PdCl₂ 溶液; 最后经吹干、干燥和焙烧后得到成品催化剂, 其中 Pd 的负载量约为 1.2g/L。催化剂的性能评价在空速为 $6 \times 10^4 \text{h}^{-1}$ 条件下进行, 空燃比特性实验的反应温度为 400℃; 温度实验在空气过量系数 $\lambda = 1$ 条件下进行, 程序升温, 升温速率为 10℃/min。

2 结果与讨论

XRD 图谱中出现(111)、(200)和(220)三个特征衍射峰, 该衍射峰归属于立方萤石结构, 表明所制备的 Ce_{0.6}Zr_{0.3}Tb_{0.1}O₂ 形成了立方固溶体结构。而且在 1050℃的高温下, 此结构仍得以保持。FT-Raman 图谱中在 460cm⁻¹附近有一个强振动吸收峰, 该峰归属于立方萤石结构的 T_{2g}振动