

# 沉淀 pH 对 CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系催化剂前体性质的影响

房德仁<sup>1</sup>, 刘中民<sup>2</sup>, 黎晓琼<sup>3</sup>, 张慧敏<sup>1</sup>, 许 磊<sup>2</sup>, 徐秀峰<sup>1</sup>

(1. 烟台大学 应用催化研究所, 山东 烟台 264005; 2. 中国科学院 大连化学物理研究所, 辽宁 大连 116023;  
3. 齐鲁石化公司研究院, 山东 淄博 255400)

**[摘要]** 用并流共沉淀方法制备了一系列 CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂前体及催化剂, 用 XRD, TG-DTG, TPR 及微反活性评价等技术考察了沉淀 pH 对催化剂前体物相组成及焙烧后物相中 CuO-ZnO 间的作用情况。研究表明, 沉淀 pH 主要对催化剂前体的物相组成有重要影响, 在不同的沉淀 pH 下, 前体中的物相组成不同。在 pH 为 7 的情况下, 前体中存在碱式硝酸铜 Cu<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)(OH)<sub>3</sub>、碱式碳酸铜 Cu<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(OH)<sub>2</sub>、类碱式碳酸锌 (Zn, Cu)<sub>5</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>6</sub> 及类孔雀石 (Cu, Zn)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(OH)<sub>2</sub> 等多种物相; 在 pH 为 8-9 时, 前体中主要存在 (Cu, Zn)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(OH)<sub>2</sub> 和 (Zn, Cu)<sub>5</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>6</sub> 两种物相, 且其结晶度较低, 在此范围内催化剂的活性最好, TPR 实验表明, 此时催化剂中形成了较多的 CuO-ZnO 固溶体。实验结果表明, (Cu, Zn)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(OH)<sub>2</sub> 和 (Zn, Cu)<sub>5</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>6</sub> 两种物相相对提高催化剂的活性至关重要。

**[关键词]** CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系催化剂; 前体; 相变; pH; 活性

**[文章编号]** 1000-8144(2004)07-0622-05 **[中图分类号]** TQ 426.8 **[文献标识码]** A

CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系催化剂被广泛用作合成甲醇催化剂、CO 低温变换催化剂, 甲醇水蒸气重整制氢催化剂等, 是一类用途极为广泛的催化剂。目前该类催化剂一般采用共沉淀法制备, 制备条件及原料配方不同所制得的催化剂的性能差别极大。其中影响催化剂性能的关键因素是催化剂母体-前体的物相及组成。关于制备方法对催化剂前体物相及组成的影响前人<sup>[1-8]</sup>已做了大量的工作, 取得了一些极有价值的结果。Pollard 等<sup>[4,5,7]</sup>的研究表明, 前体中的 (Cu, Zn)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(OH)<sub>2</sub> 是生成高活性催化剂的唯一物相; 而 Millar<sup>[3,6,8]</sup>等的研究表明, 前体中 (Zn, Cu)<sub>5</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>6</sub> 物相是生成高活性催化剂的主要物相。由此可见, 关于前体物相的生成机理及与催化剂活性相关的物相的研究工作尚存在较多的争论。

本工作在前期工作<sup>[9,10]</sup>的基础上, 对催化剂前体的制备技术进行了进一步研究, 考察了反应 pH 对催化剂前体物相的影响, 得出了一些有意义的结果。由于该制备方法更贴近于最新催化剂生产方法, 因此, 这些实验结果更具实用价值和理论意义。

## 1 实验部分

### 1.1 催化剂的制备

催化剂的制备采用并流共沉淀法。首先配制出硝酸铜-硝酸锌混合水溶液 (Cu-Zn 料浆, 总浓度 1 mol/L, Cu 与 Zn 的摩尔比为 2/1。硝酸铜: 上海试剂

四厂产品, 分析纯; 硝酸锌: 北京京华化工厂产品, 分析纯) 和硝酸铝-硝酸铝混合水溶液 (Zn-Al 料浆, 总浓度 1 mol/L, Zn 与 Al 的摩尔比为 1/3。硝酸铝: 天津博迪化工有限公司产品, 分析纯), 然后在给定的 pH 及 80 °C 下分别与碳酸钠水溶液 (1 mol/L, 莱阳精细化工厂产品, 分析纯) 用并流共沉淀法制备出 2 种料浆, 加料完毕继续在设定温度下搅拌老化, 当 Cu-Zn 料浆由蓝色变为蓝绿色以后, 将 Zn-Al 料浆倒入 Cu-Zn 料浆中并在给定反应温度下继续搅拌老化 60 min, 然后抽滤、水洗, 滤饼在 110 °C 干燥 6~8 h, 生成物料即为 Cu-Zn-Al 催化剂前体, 可供 XRD 和 TG 等实验用。取出部分物料在 350 °C 于空气中焙烧 2.5 h, 用于 XRD, TPR 及微反活性评价。

用上述方法制备了一组催化剂。在沉淀温度为 80 °C 的情况下, 分别在 pH 为 7.0, 8.0, 9.0, 10.0 的条件下制备了催化剂前体, 编号为 ZM-7, ZM-8, ZM-9, ZM-10; 催化剂前体焙烧后的物料分别在其编号后面加 C, 如 ZM-7-C 表示前体为 ZM-7 的试样焙烧后的物料。

以上各个试样的最终 Cu/Zn/Al 原子比皆为 6/3/1。

### 1.2 催化剂的表征

XRD 实验: 用日本理学 XRD 6100 X 射线衍射

**[收稿日期]** 2004-02-12; **[修改稿日期]** 2004-03-22。

**[作者简介]** 房德仁 (1960-), 男, 山东省青州市人, 博士生, 副教授, 电话 0535-6902514, 电邮 fdr@ytu.edu.cn。

仪测定催化剂前体及焙烧后的物料的物相及 CuO 晶粒大小。Cu 靶 ( $\lambda = 0.154\ 06\ \text{nm}$ ), 电压 40 kW, 电流 30 mA。

TG-DTG 实验: 用德国耐驰 (NETZSCH) 公司 STA449 型热分析仪作热重-微分热分解 (TG-DTG) 实验。实验条件: 试样质量约 10 mg, 氮气流量 30 ml/min, 升温速率 10 °C/min。

TPR 实验: 用天津先权公司生产的 TP5000 多用吸附仪做程序升温还原实验。实验条件: 催化剂用量 50 mg, 粒度 40~60 目。石英管反应器内径 4 mm, 催化剂床层高 3 mm, 内置热电偶测温。用体积分数 10% H<sub>2</sub>/90% N<sub>2</sub> 混合气作还原气, 用热导池检测器, 桥流 80 mA, 升温速率 5 °C/min。

活性实验: 催化剂初始活性用加压微反装置测定, 具体实验条件见文献<sup>[9]</sup>。

## 2 结果与讨论

### 2.1 XRD 表征

考察了沉淀 pH 对催化剂前体物相组成、焙烧试样的 CuO 晶粒大小等的影响, 其 XRD 谱图见图 1 和图 2。

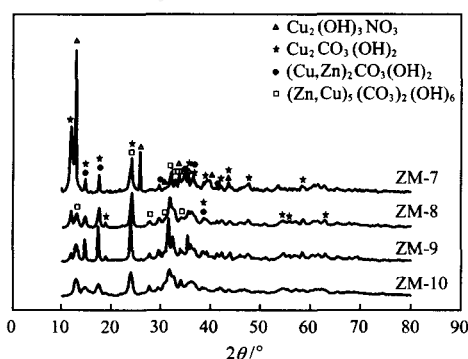


图 1 不同 pH 下前体的 XRD 谱图

Fig. 1 XRD Patterns of precursors prepared at different pH.

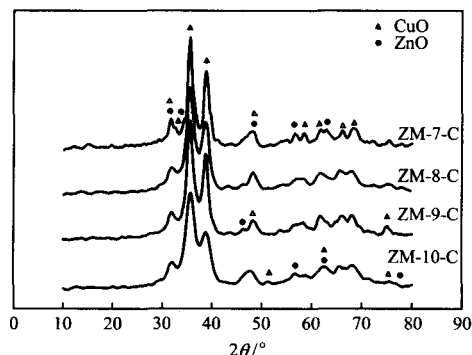


图 2 不同 pH 下前体焙烧试样的 XRD 谱图

Fig. 2 Effect of pH on XRD pattern of calcined species.

由图 1 可以看出, 在 pH=7 的试样 (ZM-7) 中存在着碱式硝酸铜  $\text{Cu}_2(\text{NO}_3)(\text{OH})_3$ 、碱式碳酸铜  $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$ 、类孔雀石  $(\text{Cu}, \text{Zn})_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$  及类碱式碳酸锌  $(\text{Zn}, \text{Cu})_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$  等多种物相, 其中  $\text{Cu}_2(\text{NO}_3)(\text{OH})_3$  的衍射峰最强, 这一点与 Li 等<sup>[7]</sup>的结果不同。

按 Li 等<sup>[7]</sup>的实验, 在  $\text{pH} \geq 7$  的情况下, 前体中基本上全部为类孔雀石相, 而没有碱式硝酸铜。这可能与制备方法有关。由试样 ZM-8 和 ZM-9 的 XRD 谱图可见, 在  $\text{pH} = 8 \sim 9$  的条件下, 前体中基本上以  $(\text{Cu}, \text{Zn})_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$  和  $(\text{Zn}, \text{Cu})_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$  两种物相为主, 前者是碱式碳酸铜  $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$  中的部分晶格铜离子被锌离子置换后形成的共晶物, 而后者是碱式碳酸锌  $\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$  中的部分晶格锌离子被铜离子置换后形成的共晶物。当 pH 进一步升高到 10 以后, 试样 (ZM-10) 中各物相的衍射峰反而变得宽化。这可能是在较高的 pH 下有利于氢氧化锌的生成, 而  $\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$  的生成量减少, 导致  $(\text{Zn}, \text{Cu})_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$  的生成量减少, 这一点在以后的 TPR 实验中将进一步讨论。

由图 2 可见, 在 pH=7 的试样中, 由于存在较多的  $\text{Cu}_2(\text{NO}_3)(\text{OH})_3$  和  $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$ , 导致分解后的试样中 CuO 和 ZnO 部分分离。而在其它试样中 CuO 和 ZnO 的部分特征衍射峰发生了叠合, 例如 ZnO 在  $2\theta = 31.6^\circ$  的衍射峰与 CuO 在  $2\theta = 32.4^\circ$  的衍射峰相叠合; 而 ZnO 在  $2\theta = 34.3^\circ$  和  $2\theta = 36.2^\circ$  的衍射峰与 CuO 在  $2\theta = 35.4^\circ$  的衍射峰相叠合。这说明在  $\text{pH} \geq 8$  的前体中  $\text{Cu}^{2+}$  和  $\text{Zn}^{2+}$  间发生了相互同晶取代反应, 生成了共晶碱式碳酸盐, 这与图 1 的结果一致。另外在表 1 中列出了各试样中的 CuO 晶粒大小。由表 1 可见, 随着 pH 的升高, CuO 晶粒逐渐变小。

表 1 不同 pH 下制备的试样中的 CuO 晶粒大小

Table 1 CuO grain size prepared at different pH

Sample	CuO grain size/nm
ZM-7-C	6.9
ZM-8-C	5.5
ZM-9-C	5.8
ZM-10-C	4.0

### 2.2 TG-DTG 实验

热重实验结果如图 3 和表 2 所示。按照 Li<sup>[7]</sup> 和 Hoppener<sup>[11]</sup> 等的实验结果, 在 150~160 °C 处的热失重峰是类水镁石  $(\text{Zn}, \text{Cu})_6\text{Al}_2(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_{16}\text{H}_2\text{O}$  的分解峰, 而 94.9 °C 和 88.2 °C 的失重峰显然是由

表 2 不同 pH 下制备的前体的热失重数据  
Table 2 Mass loss of precursors in heating prepared at different pH

Sample	Peak temperature/°C			Mass loss, %			Σ
	Peak1	Peak2	Peak3	Peak1	Peak2	Peak3	
ZM-7	159.7	249.0		7.41	21.46		28.87
ZM-8	149.5	365.2		2.69	25.60		28.29
ZM-9	94.9	357.7	449.4	3.01	23.51	2.71	26.22
ZM-10	88.2	313.4		2.58	28.45		28.45

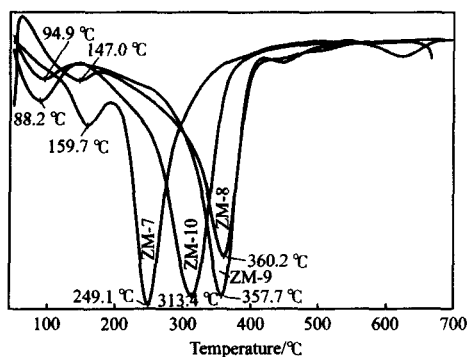


图 3 不同 pH 下前体的 DTG 曲线

Fig. 3 DTG curves of precursors prepared at different pH.

于吸附水造成的,在失重总量的计算过程中没有计入这部分吸附水的失重率。

按照 Pollard<sup>[4]</sup> 和 Spencer<sup>[5]</sup> 等的实验结果。在 249 °C 附近的失重峰是  $\text{Cu}_2(\text{NO}_3)(\text{OH})_3$  和无定形碱式碳酸铜以及碱式碳酸锌的分解峰,可见在 ZM-7 中主要存在上述几种物相,这与 XRD 的结果相符。而第 2 个失重峰(313~370 °C)主要是由于  $(\text{Cu,Zn})_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$  和  $(\text{Zn,Cu})_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$  的分解造成的<sup>[4~7]</sup>,可见在  $\text{pH} \geq 8$  的试样中物相是碱式碳酸铜锌,这与 XRD 的实验结果相符。而 449 °C 的失重峰主要是碱式碳酸盐二次分解造成的<sup>[6]</sup>。

### 2.3 合成甲醇活性评价

不同沉淀 pH 下制备的催化剂试样的合成甲醇反应活性评价结果见图 4。

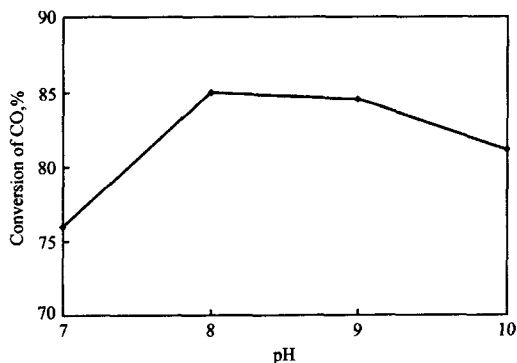


图 4 沉淀 pH 对催化剂活性的影响

Fig. 4 Effect of precipitation pH on catalytic activity.

由图 4 可见,在  $\text{pH} = 8 \sim 9$  内制得的催化剂活性最好,在  $\text{pH}$  低( $\text{pH} = 7$ )时,由于存在  $\text{Cu, Zn}$  的逐步沉淀,不能很好地形成  $\text{CuO-ZnO}$  固溶体,造成催化剂的活性偏低;而在  $\text{pH}$  较高( $\text{pH} = 10$ )时,由于形成较多的  $(\text{Cu,Zn})_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$  物相,使得分解后的催化剂中的  $\text{CuO}$  和  $\text{ZnO}$  的相互作用较弱,依据 Millar 等<sup>[6,8]</sup> 的实验结果,这不利于提高催化剂的活性。

为了进一步证实这一结果,进行了以上各试样的 TPR 实验,结果见图 5。

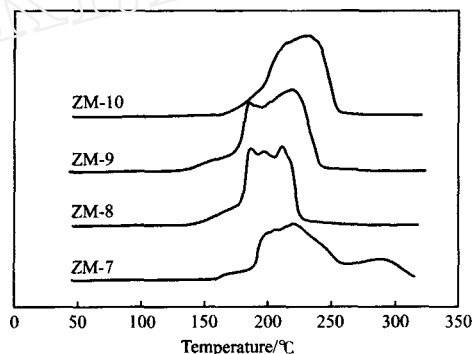


图 5 沉淀 pH 对试样 TPR 曲线的影响

Fig. 5 Effect of precipitation pH on TPR profile of calcined species.

由 TPR 曲线可见,在较低  $\text{pH}$  的情况下(ZM-7),试样的还原峰较为弥散,主要由 3 部分组成。210~220 °C 左右为  $(\text{Cu,Zn})_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$  分解生成的分散在  $\text{ZnO}$  中的  $\text{CuO}$  的还原峰;240~250 °C 之间为体相  $\text{CuO}$  的还原峰;而 290~300 °C 为  $(\text{Cu,Zn})\text{-Al}_2\text{O}_4$  物相中的  $\text{CuO}$  的还原峰<sup>[12]</sup>。 $\text{ZnO}$  不但能提高  $\text{CuO}$  的分散性,防止其晶粒长大,而且还是一个必不可少的助催化剂<sup>[13,14]</sup>。在  $\text{pH} = 8 \sim 9$  的试样中  $\text{CuO}$  主要以高度分散在  $\text{ZnO}$  中的  $\text{CuO}$  的形式存在,其中 190 °C 左右为由  $(\text{Zn,Cu})_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$  分解生成的  $\text{CuO}$  的还原峰<sup>[6]</sup>。而  $\text{pH} = 10$ (ZM-10)的试样中的  $\text{CuO}$  主要是  $(\text{Cu,Zn})_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$  分解的产物,另外在 190 °C 和体相  $\text{CuO}$  处还有较小的还原峰出现。这说明在  $\text{pH}$  较高的情况下,由于生成了一定的  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ ,使得催化剂中的  $\text{CuO}$  不能很好地

分散在 ZnO 中,影响了其活性的发挥。从上述实验结果也可以推测,由  $(\text{Zn,Cu})_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$  分解生成的 CuO-ZnO 固溶体似乎对提高催化剂的活性更为有利。

按照 Millar 等<sup>[6]</sup>的结果,  $(\text{Zn,Cu})_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$  为单斜晶系,氧原子以双层紧密堆集方式排列,  $\text{Cu}^{2+}$  在八面体的中心,而  $\text{Zn}^{2+}$  位于四面体位置上,由此分解生成的 CuO-ZnO 固溶体可保证 CuO 的充分细化,并且由于 CuO 的周围排布较多的 ZnO,可有效地阻止其在还原过程和反应过程中由于局部过热(还原反应和甲醇合成反应都是放热反应)而导致 CuO 烧结长大,而且 ZnO 的助催化作用可以得到充分发挥。

以上结果说明,沉淀 pH 对催化剂的前体组成及催化活性都有明显的影响,这一点与 Li 等<sup>[7]</sup>的实验结果一致,但最佳 pH 范围及前体的物相组成却与他们的结果有一定的差别,即前体是由两种物相  $(\text{Cu,Zn})_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$  和  $(\text{Zn,Cu})_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$  组成的,而不是只有  $(\text{Cu,Zn})_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$  一种物相。

### 3 结论

(1) 沉淀 pH 对催化剂前体物相有明显影响。在 pH=7 的情况下,前体中含有  $\text{Cu}_2(\text{NO}_3)(\text{OH})_3$ 、无定形  $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$ 、 $(\text{Cu,Zn})_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$ 、 $(\text{Zn,Cu})_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$  等多种物相;而在 pH 大于等于 8 的前体中只含有  $(\text{Cu,Zn})_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$  以及  $(\text{Zn,Cu})_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$  两种物相。

(2) 实验表明,前体中  $(\text{Cu,Zn})_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$  和  $(\text{Zn,Cu})_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$  两种物相是生成高活性催化剂的主要物相,而且由  $(\text{Zn,Cu})_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$  分解生成的 CuO-ZnO 固溶体对提高催化剂的活性更为有利。

(3) 随着沉淀 pH 的升高,催化剂的活性增大,CuO 粒子变小,CuO-ZnO 固溶体的量逐渐增大;在

沉淀 pH 为 8~9 时催化剂活性最高。

### 参 考 文 献

- 1 Okamoto Y, Fukino K, Imanaka T, et al. Surface Characterization of CuO-ZnO Methanol-Synthesis Catalysts by X-ray Photoelectron Spectroscopy I. Precursor and Calcined Catalysts. *J Phys Chem*, 1983, **87**: 3 740~3 747
- 2 Himelfarb P B, Simmons G W, Klier K, et al. Precursors of the Copper-Zinc Oxide Methanol Synthesis Catalysts. *J Catal*, 1985, **93**: 442~450
- 3 Shen G C, Fujita S, Takezawa N. Preparation of Precursors for the Cu/ZnO Methanol Synthesis Catalysts by Coprecipitation Methods: Effects of the Preparation Conditions upon the Structures of the Precursors. *J Catal*, 1992, **138**: 754~758
- 4 Pollard A M, Spencer M S, Thomas R G, et al. Georgetite and Azurite as Precursors in the Preparation of Co-Precipitated Copper/Zinc Oxide Catalysts. *Appl Catal*, A, 1992, **85**: 1~11
- 5 Spencer M S. Precursors of Copper/Zinc Oxide Catalysts. *Catal Lett*, 2000, **66**: 255~257
- 6 Millar G J, Holm I J, Uwins P J R, et al. Characterization of Precursors to Methanol Synthesis Catalysts (Cu/ZnO) System. *J Chem Soc, Faraday Trans*, 1998, **94**: 593~597
- 7 Li J L, Inui T. Characterization of Precursors of Methanol Synthesis Catalysts: Copper/Zinc/Aluminum Oxides, Precipitated at Different pHs and Temperatures. *Appl Catal*, A, 1996, **137**: 105~117
- 8 刘志坚, 廖建军, 李大东等. 甲醇合成催化剂 Cu-ZnO 的共沉淀机理研究. *石油化工*, 1998, **27**(7): 479~482
- 9 房德仁, 李海洋, 李士芹等. 新型低压合成甲醇催化剂的研制. *石油化工*, 2003, **32**(1): 5~8
- 10 房德仁, 李海洋, 李士芹等. 低压合成甲醇催化剂的工业侧线试验. *石油化工*, 2003, **32**(6): 504~509
- 11 Hoppener R H, Doesbury E B M, Scholten J J F. Preparation and Characterization of Stable Copper/Zinc Oxide/Alumina Catalysts for Methanol Synthesis. *Appl Catal*, A, 1986, **25**: 109~119
- 12 Velu S, Suzuki K, Okazaki M. Oxidative Steam Reforming of Methanol over CuZnAl(Zr)-Oxide Catalysts for the Selective Production of Hydrogen for Fuel Cells: Catalyst Characterization and Performance Evaluation. *J Catal*, 2000, **194**: 373~384
- 13 Choi Y, Futagami K, Fujitani T, et al. The Role of ZnO in Cu/ZnO Methanol Synthesis Catalysts - Morphology Effect or Active Site Model. *Appl Catal*, A, 2001, **208**: 163~167
- 14 Fujitani T, Nakamura J. The Chemical Modification Seen in the Cu/ZnO Methanol Synthesis Catalysts. *Appl Catal*, A, 2000, **191**: 111~129

## Influence of pH on Properties of CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst Precursors

Fang Deren<sup>1</sup>, Liu Zhongmin<sup>2</sup>, Li Xiaoqiong<sup>3</sup>, Zhang Huimin<sup>1</sup>, Xu Lei<sup>2</sup>, Xu Xiufeng<sup>1</sup>

(1. Institute of Applied Catalysis Yantai University, Yantai Shandong 264005, China;

2. Dalian Institute of Chemical Physics, The Chinese Academy of Sciences, Dalian Liaoning 116023, China;

3. The Research Institute of Qilu Petrochemical Co., Zibo Shandong 255400, China)

[Abstract] Influence of pH on precursors of CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts was studied by means of XRD, TG-DTG and TPR techniques. Initial catalytic activity were tested in a differential fixed-bed reactor. The catalyst

precursors were prepared by co-current co-precipitation method. Precipitation pH had a key effect on phase and composition of the catalyst precursors. When pH = 7, the precursor contained  $\text{Cu}_2(\text{NO}_3)(\text{OH})_3$ , amorphous  $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$  (georgeite),  $(\text{Cu}, \text{Zn})_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$  (rosasite) and  $(\text{Zn}, \text{Cu})_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$  (aurichalcite). As pH increased, the phase of  $\text{Cu}_2(\text{NO}_3)(\text{OH})_3$  disappeared and the amount of  $(\text{Cu}, \text{Zn})_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$  and  $(\text{Zn}, \text{Cu})_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$  increased. The phases  $(\text{Cu}, \text{Zn})_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$  and  $(\text{Cu}, \text{Zn})_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$  in precursors were of vital importance to enhancing the catalyst activity. The  $\text{CuO} - \text{ZnO}$  solid-solution originated from the decomposition of  $(\text{Zn}, \text{Cu})_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$  was higher in catalytic activity than the one alternatively originated from  $(\text{Cu}, \text{Zn})_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$ .

[Keywords]  $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  catalysts; precursor; phase; change; pH; activity

(编辑 安静)

## · 技术动态 ·

### 全球异丙醇供需状况

Eur Chem News, 2004; 80(2089): 14

异丙醇(IPA)市场已经连续因能力过剩而遭受损失,但是随着位于英国的BP化学公司装置宣布关闭,整个欧洲市场将发生变化。这套位于英国 Baglan Bay 的装置于 2004 年 3 月 31 日停产, BP 公司的销售和市场资产被 ExxonMobil 公司购买。此前, Shell 化学公司于 2003 年底关闭了位于英国 Stanlow 的 90 kt/a 异丙醇装置。这些行动受到了业界的欢迎,这将重建欧洲市场以达到一种结构上更为平衡的状态。在欧洲和美国 IPA 是一种成熟产品,并且需求增长平缓。市场增长将在亚洲,该地区需求年增长为 2%。官方宣布的唯一项目是位于印度 Talaja 的 Deepak Fertilisers 和 Petrochemicals 的 70 kt/a 新装置,该装置计划将于 2005 年 11 月完工。

全球主要异丙醇生产能力(kt/a): BP 化学(英国 Baglan Bay)90; Carboclor(阿根廷 Campana)50; Dow 化学(美国得克萨斯州)250; Equistar 化学(美国得克萨斯州)29.5; Exxon-Mobil(美国路易斯安那州)340; 李长荣化学工业公司(中国台湾)60; LG 化学(韩国 Yosun)30; 三井化学(日本高石)33; Nippon Petrochemicals(日本川崎)78; Pemex Petrochemical(墨西哥 Salanmanca)15; 中石油锦州(中国锦州)50; Rhodia Brasil(巴西 Paulinnia)10; Sasol(德国 Herne)85, (德国 Moers)145; Shell 化学(法国 Berre)110, (美国得克萨斯州)270, (荷兰 Pernis)250, (新加坡 Pulau Bukom)75, (加拿大艾大略省)95, (日本德山)68。

### 三井化学将在亚洲建离子交换膜法 BPA 装置

石油化学新报(日), 2004; (3833): 8

日本三井化学公司继在新加坡建第一套双酚 A(BPA)装置后,决定在海外建第二套 BPA 生产装置。该装置采用本公司离子交换膜法技术,其生产能力为 120 kt/a。装置建设地可能为中国、新加坡、泰国,预计 2006 年建成。该公司 BPA 生产能力分别为大阪工厂 65 kt/a、名古屋工厂 55 kt/a、日本ジ-イ-塑料公司 90 kt/a、三井双酚新加坡(MBS)公司 230 kt/a,合计达 440 kt/a。但在以中国为中心的对聚碳酸酯(PC)旺盛需求的背景下,仅仅这 4 套装置的生产并不能满足全部需求。由于在中国浙江省嘉兴市 2005 年 4 月和 2006 年分别要建成两套 50 kt/a 的 PC 生产装置,因此作为 BPA 的主要客户帝人化成公司,正在通过其全额出资的帝

人聚碳酸酯有限公司与锦湖 P&B 化学公司(韩国)、南亚塑料公司(中国台湾)交涉 BPA 的购买事宜。

### Lucite 公司准备使 MMA 新工艺工业化

Chem Week, 2004; 166(10): 20

Lucite 国际公司准备将先前宣布的由乙烯、甲醇和二氧化碳生产甲基丙烯酸甲酯(MMA)的技术工业化。Lucite 公司称,与现有的基于丙酮或异丁烯的技术相比,这种称为 Alpha 的工艺可使生产费用降低 40%。该工艺将在一套世界规模的新装置上采用。该反应在温和条件下通过一种丙酸甲酯中间体进行,并获得较高的工艺产率。该工艺不涉及有毒或腐蚀性化学品,因此该工艺的维修费用比现有技术低得多。副产物是水和重质酯,重质酯被当作工艺中的燃料使用。

Lucite 公司称,该公司将在 2004 年夏季决定这套新装置的建设地点,该装置将于 2008 年之前投产。由于原料可大量获得,并且没有其它工艺所产生的副产物,因此这种技术使建造较大型 MMA 装置成为可能。Lucite 公司称,这种 Alpha 技术还有可能用于其他主要化学产品的生产,但是该公司没有提供详情。

### 采用超临界 $\text{CO}_2$ 溶剂的低温己内酰胺合成工艺

Japan Chem Week, 2004; 45 (2262): 1

日本东北大学和日本制钢化学公司在世界上首次成功开发出一种采用超临界二氧化碳作为溶剂低温合成己内酰胺的工艺。通过采用一种最近开发的离子液体作为催化剂,使此反应能在接近室温(大约 50 °C)下进行。除不产生副产物硫酸铵之外,该工艺的特点是一个不使用有机溶剂的绿色化学反应。东北大学和日本制钢化学公司联合申请了专利。

生产己内酰胺的主要合成路线是采用苯作为一种起始物料经环己酮和环己酮肟的一种液相内贝克曼重排作用。由于硫酸用作贝克曼重排作用的催化剂,产生大量硫酸铵,它的处理是一个大难题。

新开发的工艺采用一种离子液体作为催化剂代替硫酸,这样与传统的工艺比较使反应能在大约 50 °C 下进行。此外,通过使用超临界二氧化碳(约 30 °C, 在 8.0 MPa 以上)作为萃取分离溶剂,使从离子溶剂中有效萃取己内酰胺成为可能,当使用有机溶剂时,这是难以达到的。在该新工艺中使用的离子液体是一种正甲基咪唑噻啶盐类。现在,东北大学和日本制钢化学公司将继续开发一种更高活性离子液体,以及使反应设备和分离设备最佳化,并提高以使该工艺工业化为目的的整个经济性。