

## 综述与展望

# 纳米分子筛制备及其自组装体系的研究进展

李金凤<sup>1</sup>, 王鼎聪<sup>2</sup>, 赵杉林<sup>1</sup>, 李萍<sup>1</sup>

(1. 辽宁石油化工大学, 辽宁抚顺 113001; 2. 中国石化抚顺石油化工研究院, 辽宁抚顺 113001)

**摘要:** 纳米分子筛具有短而规整的孔道和较开放的晶穴, 不仅在催化、离子交换和复合材料方面显示优异性能, 而且在分子组装、光电磁功能纳米材料制备上也是一种优良的载体材料或宿主材料。对纳米分子筛的研究还利于从深层次了解分子筛的核化和生长机理。介绍了近年来纳米分子筛合成方法的研究进展, 并对合成方法进行了分类综述, 同时对纳米分子筛的特点及晶化机理进行归纳, 进一步对纳米分子筛在催化反应中的应用及纳米自组装体系的新成果做了概述, 指出了纳米分子筛研究的几个主要方向。

**关键词:** 纳米分子筛合成; 自组装; 催化剂

**中图分类号:** TQ383; TQ426.6   **文献标识码:** A   **文章编号:** 1008-1143(2006)08-0007-05

## Advances in synthesis of nanoparticle zeolites and their self-assembly

LI Jin-feng<sup>1</sup>, WANG Ding-cong<sup>2</sup>, ZHAO Shan-lin<sup>1</sup>, LI Ping<sup>1</sup>

(1. Liaoning University of Petroleum & Chemical Technology, Fushun 113001, Liaoning, China;  
2. Sinopec Fushun Research Institute of Petroleum & Petrochemicals, Fushun 113001, Liaoning, China)

**Abstract:** Nanoparticle zeolites, with unique short regular pore structure and open crystal caves, exhibit excellent properties in catalysis, ion-exchange and composite materials. They are also good substrate or host materials in molecular assembly and photo-electronic-magnetic functional materials. Meanwhile, studies of nanoparticle zeolites are helpful to understand the nucleation and crystallization mechanism of zeolites. Latest researches in nanoparticle zeolites were reviewed in this paper, including synthesis approaches, crystallization mechanism, application in catalysis and self-assembly.

**Key words:** nanoparticle zeolite; synthesis; self-assembly

**CLC number:** TQ383; TQ426.6   **Document code:** A   **Article ID:** 1008-1143(2006)08-0007-05

沸石分子筛由于具有比表面积大、水热稳定性高、微孔丰富均一和表面性能可调等性能, 被广泛用作催化剂、吸附剂、离子交换剂和新型功能材料<sup>[1]</sup>。将分子筛晶体的粒度从微米级降低到纳米级, 其传质、传热等与分子筛吸附、催化作用有关的性能会发生变化。使得纳米尺度分子筛催化剂在一些烃类催化转化反应中显示更好的活性、选择性和抗积炭能力。迄今为止, 已用小晶粒分子筛作为催化剂的反应有加氢裂化、流化催化裂化、苯的烷基化、烯烃齐

聚、甲醇制汽油、甲胺合成等。结果表明, 小晶粒分子筛在反应中表现出反应活性高、对产物特有的选择性、抗积炭能力强等优点。

## 1 纳米分子筛的制备

### 1.1 合成和晶化机理

纳米分子筛的合成遵从胶体化学及其晶体生长机理。在间歇晶化过程中, 晶粒大小是晶核形成速率与晶体生长速率之比的函数<sup>[2]</sup>。分子筛合成体

收稿日期: 2006-02-14; 修回日期: 2006-04-20

作者简介: 李金凤(1981-), 女, 山东省济南市人, 在读硕士研究生, 主要研究方向为纳米催化材料。

通讯联系人: 赵杉林(1960-), 男, 博士, 教授。

系非常复杂,影响因子较多,包括成核因子、生长因子以及其他一些对分子筛局部结构与性能构成影响的因子。分子筛合成机理主要分为成核机理和晶核生长机理。成核过程也就是晶化诱导期过程,是分子筛晶体结构最基本单元的形成过程。晶核的形成是由于合成体系中局部性能发生改变(如浓度、聚合度和酸碱度等)或对合成体系本体性能的偏离所导致的。成核过程对晶化速率、晶体粒度大小非常关键。晶核生长实质上是晶核不断长大的过程。随着晶核的自发生长,晶粒度逐步增大,最终会形成分子筛晶体。分子筛晶粒大小取决于成核速率与生长速率,它们也是竞争过程。如果生长速率过快,甚至消耗掉新生的晶核,则合成的分子筛晶体粒度分布较为集中;相反,如果新生的晶核能一直存在,并能达到最佳生长期,则最终生成的分子筛晶体将因生长时间的不同显示分布很宽的粒度。

## 1.2 导向剂或晶种

SCHOEMAN B J<sup>[3]</sup>采用高碱度、稀溶液和较低的温度,合成了粒径分布窄且粒径小于150 nm的Y型分子筛。如向合成体系中添加晶种,可使产品的粒径减至1 μm左右。李瑞丰等<sup>[4]</sup>改变加料顺序,将晶种胶加入到水玻璃中,在高温下使晶种胶分散,用硫酸调节pH值,合成了30~70 nm的微细NaY分子筛。

GILLES Reding等<sup>[5]</sup>提出在合成纳米ZSM-5时,将分子筛的晶化分为两步。首先在不加铝源的情况下合成Silicalite-1晶种,然后再添加铝源进行晶化,这样合成的分子筛粒径分布均匀,粒径100 nm左右。SHIRAL KAR V P等<sup>[6]</sup>在合成体系中加入质量分数为1%~10%的晶种,则ZSM-5的晶粒度从3~4 μm降到2~2.5 μm。

晁自胜等<sup>[7]</sup>在 $n(\text{Al}_2\text{O}_3) : n(\text{SiO}_2) : n(\text{Na}_2\text{O}) : n(\text{H}_2\text{O}) = 1 : (5 \sim 10) : (2 \sim 5) : (200 \sim 600)$ 的硅铝胶中,加入已陈化的 $n(\text{Al}_2\text{O}_3) : n(\text{SiO}_2) : n(\text{Na}_2\text{O}) : n(\text{H}_2\text{O}) = 1 : (10 \sim 20) : (12 \sim 18) : (150 \sim 450)$ 的晶化导向剂,分子筛的平均粒径小于350 nm。在分子筛合成中,除了加入这类导向剂,还可引入非组成导向剂。在Na<sub>2</sub>Y合成体系中加入Al摩尔分数为10%的稀土离子导向剂,可使合成的NaY分子筛晶粒尺寸减小至100 nm以下<sup>[8]</sup>。导向剂是结晶尚未完全的晶核雏形,在合成体系中充当成核中心。添

加导向剂或晶种的目的是为了增加晶核数量,使晶核的形成速率大于晶体的增长速率,从而导致晶体粒度下降。

## 1.3 原位合成法

JACOBSEN C J H等<sup>[9]</sup>采用介孔炭黑作为晶化惰性介质,以TEOS、TPAOH、NaOH、异丙醇铝、乙醇和蒸馏水为反应物,室温陈化3 h,于180 ℃晶化48 h,得到15~50 nm的ZSM-5超细分子筛。炭黑可通过热分解或燃烧除去。

SCHMIDT L等<sup>[10]</sup>采用原位合成法控制纳米分子筛的晶粒大小及分布,在惰性中孔介质中晶化分子筛,然后除去惰性介质,得到高结晶度的纳米分子筛。在炭黑介质内合成的Silicalite-1(ZSM-5, TS-1)、X、A型沸石的粒径分布分别为20~75 nm、7~30 nm、22~60 nm和25~37 nm。

MADSEN C等<sup>[11]</sup>也采用活性炭作为限定空间材料,在溶胶组成 $n(\text{Al}_2\text{O}_3) : n(\text{SiO}_2) : n(\text{TPA}_2\text{O}) : n(\text{Na}_2\text{O}) : n(\text{H}_2\text{O}) = 1 : 100 : 125 : 20 : 14 : 583$ 、晶化温度180 ℃和时间48 h的条件下,合成了20~40 nm的ZSM-5分子筛,具有适应性强、易控制、粒度分布均匀和结晶度高等优点。

## 1.4 模板剂法

FONSECA A等<sup>[12]</sup>使用模板剂TPABr、TPAOH、TEABr和HAD,将硅溶胶、模板剂和去离子水按一定比例混合,用NaOH将pH值调至9~11,在463 K温度下晶化2~3天,得到80~100 nm高硅ZSM-5分子筛。

VAL TCHEV V等<sup>[13]</sup>采用加入碱性模板剂代替一定量NaOH,在相对较低的温度下合成出纳米级LTA、FAU、BET和MFI。模板剂法是以有机分子或其自组装体系为模板剂,通过离子键、氢键和范德华力等作用力,在溶剂存在的条件下使模板剂对游离状态下的无机或有机前躯体进行引导,从而生成具有有序纳米结构的粒子。

## 1.5 表面活性剂和有机溶剂

王永睿等<sup>[14]</sup>在合成分子筛混合物中添加多元醇型非离子表面活性剂、聚醚类润滑油或它们的混合物,添加量为反应混合物中SiO<sub>2</sub>质量的0.05%~0.8%,成功地将分子筛粒度降为50~70 nm。赵文江等<sup>[15]</sup>在合成NaY分子筛时,向合成体系中添加少量的吐温系列表面活性剂(吐温20、吐温40和吐温60),晶化温度90 ℃,晶化时间17 h,显著地降低了分子筛的晶粒尺寸,产品粒度约

75 nm。

SHIRAL KAR V P 等<sup>[16]</sup>在合成体系中加入 KF,使 ZSM-5 的晶粒从 2.5~3.5 μm 下降到 0.3~0.5 μm。ZHANG W 等<sup>[17]</sup>通过加入无机盐改变沸石粒径,发现增加 NaCl 的含量可使 ZSM-5 晶粒减小至 70 nm(XRD)左右。高从然等<sup>[18]</sup>也发现在合成体系中加入适量的 NaCl,ZSM-5 沸石的粒径可下降到 60 nm(TEM)左右。

MAHER P K 等<sup>[19]</sup>在合成八面体沸石型分子筛时,合成体系升温晶化前,向其加入少量的有机溶剂,如二甲砜、N,N-二甲基甲酰胺、四氢呋喃、甲醇、乙醇和丙酮等,合成的分子筛晶粒尺寸为 10~100 nm。晁自胜等<sup>[20]</sup>向合成体系中添加乙酸、柠檬酸、乙二胺四乙酸和稀土等,低温下进行合成,合成的 Y 型分子筛粒径为 70 nm 左右。将水热合成体系从水溶液体系转变为水-有机溶剂体系,能在一定程度上降低分子筛的粒度。这是由于加入的有机溶剂可以促进溶液中阳离子的溶剂化程度,从而降低分子筛的粒度。

### 1.6 微波合成法

MINTOVA S 等<sup>[21]</sup>在  $(TEA)_2O-Al_2O_3-P_2O_5-H_2O$  合成体系,采用微波方法合成  $AlPO_4$ ,平均晶粒为 50 nm 左右。张波等<sup>[22]</sup>也采用微波法合成出纳米钛硅分子筛,其中 x 值为 0.1~0.2,y 值为 0.1~0.5,z 值为 0.1~0.2。由于微波加热是从物质内部加热,加热速率快且加热均匀,不存在温度梯度,合成的分子筛与传统水热合成法相比粒度均匀,杂晶少,性能优良。

### 1.7 碱金属阳离子的影响

VAN Grieken R 等<sup>[23]</sup>在过饱和成胶配比条件下水热(443 K)合成出 10~100 nm(TEM)的纳米 ZSM-5 沸石,并对影响合成的因素进行了系统研究,提出该方法是由初始形成的无定形固体通过固-固转化形式晶化成沸石的观点,发现以异丙醇铝为铝源、较长的老化时间、较高的碱度以及较低的钠含量有利于小晶粒沸石的形成,而钠离子的存在则降低了 ZSM-5 沸石的晶化速率,导致晶粒明显增大。

CAMBLOM A 等<sup>[24]</sup>采用硅胶作为硅源,铝粉为铝源,在不使用碱金属阳离子情况下,室温下陈化,120 °C 晶化 48 h,合成出粒径 10~100 nm 的纳米级 MFI 型分子筛。

RAO Kottapalli Koteswara 等<sup>[25]</sup>采用硝酸铝为铝源,正硅酸乙酯为硅源,利用四乙基氢氧化铵调节

溶液 pH,在无碱金属阳离子存在条件下,合成出粒径 10~80 nm 的纳米级 MFI 型分子筛。在碱金属阳离子存在下,晶化时间会较长,导致晶体粒径变大,分离时也需要高速离心分离机才可以达到效果,最终的产品没有酸性中心。

### 1.8 溶胶-凝胶酸碱法或油包水微乳液合成法

王永睿等<sup>[26]</sup>考察了将酸性的  $SiO_2$  和  $Al_2O_3$  溶胶或胶体悬浮液与碱性的纳米分子筛浆液控制混合后,在 pH 为 7~9.5 条件下混合,能迅速形成复合物凝胶,将分子筛裹在凝胶中,制备出粒径为 1~100 nm 的纳米分子筛。由于分子筛的晶体生长被胶体限制(包裹)在微小的有限空间内,可避免分子筛晶体的过度长大,合成出小晶粒分子筛。

晁自胜等<sup>[27]</sup>按  $m(\text{硅铝胶}) : m(\text{油}) : m(\text{表面活性剂}) : m(\text{辅助表面活性剂}) = 5 : 15 : 3 : 1.5$ ,混合得到 W/O 微乳液体系。密封后,90~110 °C 晶化 15~60 h,得到 10~100 nm 的分子筛晶粒。该法利用两种互不相溶的溶剂在表面活性剂的作用下形成均匀的乳液,形成的微泡表面由表面活性剂组成,微泡中的成核、生长、凝结和团聚等过程局限在一个微小的球型液滴内,从而形成球型颗粒,避免了球型间的进一步团聚。该法制备的粒子粒径小,单分散性好,实验装置简单。

## 2 纳米分子筛的应用

### 2.1 催化反应

目前,工业上使用的沸石晶粒尺寸一般为几微米。随着精细化工反应中大分子及液相反应的增多,沸石催化材料由于孔道狭窄,扩散阻力较大,越来越不能满足需要。小晶粒沸石由于具有较大的外表面和较高的晶内扩散速率,在提高催化剂的利用率、增强大分子转化能力、减小深度反应、提高选择性以及降低结焦失活等方面均表现出优越的性能<sup>[28]</sup>。

CAMBLOM A 等<sup>[1]</sup>在研究中发现,NaY 分子筛尽管作为催化剂的基础材料,广泛应用于石油化工和精细化工领域,但常规工业 NaY 分子筛的平均粒径一般在 1000 nm 以上,晶粒大,孔道长,外表面小,影响了其催化性能。小晶粒分子筛 FCC 催化剂由于分子筛的粒径变小,更多的活性中心得以暴露,外露的孔口增多,微孔通道缩短,使重油大分子更容易接近活性中心,裂化产物更易气提、扩散,既提高了重油的裂化能力,又减少了中间馏分的二次反应,

轻质油收率提高,焦炭产率降低,表现出良好的裂化活性及产品选择性。

CAMBLOR M A 等<sup>[29]</sup>发现,具有高硅铝比的小晶粒 NaY 分子筛能提高重油裂化产物汽油的辛烷值,有较高的裂化活性和裂化选择性。

SU GIMOTO M 等<sup>[30]</sup>发现,以小晶粒 HZSM-5 沸石为催化剂时,甲醇制汽油反应中 C<sub>5</sub> 以上烃类的选择性较高。MINTOVA S 等<sup>[31]</sup>将纳米 HZSM-5 沸石用于乙烯的齐聚反应,发现反应产物中 C<sub>9</sub> 以上芳烃质量分数占 50% 以上。纳米 HZSM-5 沸石晶粒越小,抗积炭能力越强,催化剂寿命越长。产物能很快从小晶粒沸石孔道扩散出去,减少了深度反应,使积炭失活减缓。

小颗粒分子筛除作为吸附剂和催化材料外,在传感器、光敏材料和陶瓷材料等领域都有新的应用前景。

## 2.2 纳米分子筛的自组装

### 2.2.1 分子筛膜的制备

利用纳米分子筛的自组装性能,可以合成透明的分子筛纤维、自支持的分子筛膜以及具有各种花纹的微模分子筛膜。虽然近年来膜的制备方法层出不穷,但要获得致密无针孔的膜,大部分制备方法都至少需要几微米的厚度,并且受载体表面的结构及化学性能的影响很大,不易制备快速反应的传感器(如分子筛修饰电极)和高通量的膜反应器。“晶种膜生长”法是近来制备沸石膜的热点。

HEDLUND J 等<sup>[32]</sup>通过改变晶种的大小及膜的厚度在硅片的(100)面上得到具有不同取向的沸石膜。STERTE J 等<sup>[33]</sup>采用硅偶联剂 [HS<sup>-</sup>(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>] 修饰金表面,使其荷负电,然后静电吸附荷正电的沸石晶种。HOMES S M 等<sup>[34]</sup>利用超声波将纳米沸石晶种锚定到钢丝网或硅藻土表面。结果表明,分子筛晶体粒径愈大,产生堆积孔径愈大,分子筛膜存在的缺陷可能性愈大。减小分子筛粒径尺寸有利于生成致密分子筛膜。

CARUSO F 和 DECHER G 等<sup>[35-36]</sup>利用荷电微粒和聚电解质间的静电引力,提出了一种更有效的纳米粒子组装技术——层叠层(layer-by-layer)技术。WANG X D 等<sup>[37]</sup>将该方法应用到分子筛领域,将纳米分子筛晶粒和 Silicalite-1 纳米分子筛晶粒通过静电或氢键作用产生的层叠层技术,在聚苯乙烯模板剂上自组装,并经高温煅烧得到多层或 Silicalite-1 中空分子筛球体膜。RHODES K H

等<sup>[38]</sup>利用层叠层法制备的聚苯乙烯/沸石复合球为构件,组装出整块有序的大孔沸石结构。

### 2.2.2 介孔分子筛材料的制备

利用纳米分子筛自组装可制备具有高催化活性中心和水热稳定的介孔分子筛材料,这样可以解决微孔沸石分子筛存在的两个致命弱点,即较低的水热稳定性和较不活泼的催化活性中心。

LIU Y 等<sup>[39]</sup>在碱性条件下,将制备的具有纳米 Y 分子筛基本结构单元的晶种与 CTAB 相互作用,进行自组装,制备出具有六方排列的介孔分子筛材料 MSU-S。该材料不仅具有比“超稳”的介孔硅铝分子筛更高的热稳定性,而且具有比 Al-MCM-41 更优异的催化裂化性能。

ZHOU Q 等<sup>[40]</sup>则通过小分子四乙基氢氧化铵(TEAOH)与硅铝凝胶相互作用,制备出纳米沸石导向剂,这种沸石导向剂具有沸石基本结构单元的澄清溶液。通过沸石导向剂与 CTAB 的相互作用,自组装形成具有六方介孔排列的分子筛材料 MAS-5<sup>[41]</sup>。

## 3 结 语

由于纳米分子筛具有高表面积、高催化活性以及特殊的光电磁性能,近年来得到了广泛研究,特别是以分子筛为宿主材料的纳米晶组装体系的研究取得了许多新进展,但纳米分子筛的应用研究和纳米分子筛复合材料研究等明显不足。预计,今后的研究主要集中在下面的几个方向:(1)分子筛纳米晶的合成依然是研究的热点,特别是纳米晶的应用基础研究和分子筛晶化机理的研究;(2)对纳米晶及分子筛组装体系的研究将更加广泛和深入;(3)分子筛纳米晶、高聚物复合材料是一个有应用前景的研究方向;(4)新成分体系和新型结构分子筛的合成是一个极具挑战性的领域。

## 参考文献:

- [1] CAMBLOR M A, CORMA A, VALENCIA S. [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 1998(25): 59 - 74.
- [2] PERSSON A E, SCHOEMAN B J, STERTE J, et al. [J]. *Zeolites*, 1995, (15): 611.
- [3] SCHOEMAN B J. [J]. *Zeolites*, 1997, 18(2/3): 97 - 105.
- [4] 李瑞丰, 杨槐馨, 宋芬, 等. 微细沸石的制备方法: 中国, 1296915A[P]. 2001.
- [5] GILLES Reding, TORSTEN Maurer, BETTINA Kraushaar Czarnetki. [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*,

- 2003,(57):83-92.
- [6]SHIRAL KAR V P,JOSHI P N,EAPEN M L,et al. [J]. Zeolites,1991,11(5):511-516.
- [7]晁自胜,陈国周,程志林,等. 中国,1354134A[P]. 2002.
- [8]CHEN G Z,CHAO Z S,LIN H Q,et al. [J]. Chem J Chin Univ,2000,21(12):247.
- [9]JACOBSEN C J H,MADSEN C,JANSSENS T V W,et al. [J]. Micropor Mesopor Mater,2000,(39):393.
- [10]SCHMIDT L,MADSEN C,JACOBSEN C J H. [J]. Inorg Chem,2000,39(11):2279-2283.
- [11]MADSEN C,JACOBSEN C. [J]. Inorg Chem,2000,39(11):2279-2283.
- [12]FONSECA A,NAGY J B,ASSWAD J H,et al. [J]. Zeolites,1995,(15):131.
- [13]VALTCHEV V,MINTOVA S,MICRO. [J]. Meso Mater,2001,43:41-49.
- [14]王永睿,闵恩泽. 中国,1432433A[P]. 2003.
- [15]赵文江,刘靖,朱金红,等. 纳米 NaY 分子筛的合成[J]. 工业催化,2004,12(4):50-53.
- [16]SHIRAL KAR V P,JOSHI P N,EAPEN M L,et al. [J]. Zeolites,1991,11(5):511-516.
- [17]ZHANG W,BAO X,GUO X,et al. [J]. Catal Lett,1999,60(1/2):89-94.
- [18]高从然,范喜频,张现林,等. 纳米分子筛合成及应用研究进展[J]. 河北化工,2004,(3):14-17.
- [19]MAHER P K,SCHERZER J. US,3516786[P]. 1970.
- [20]晁自胜,林海强,陈国周. 超微 NaY 分子筛的合成[J]. 高等化学学报,2001,22(1):10-25.
- [21]MINTOVA S,MO S,BEIN T. [J]. Chem Mater,1998,10(12):4030-4036.
- [22]张波,文明芬,陈靖,等. 中国,1397492A[P]. 2003.
- [23]VAN Grieken R,SOTELO J L,MENENDEZ J M,et al. [J]. Microporous Mesoporous Mater,2000,39(1/2):135-147.
- [24]CAMBLOR M A. [J]. Studies in Surface Science and Catalysis,1997,(105):341.
- [25]RAO Kottapalli Koteswara,RAO Bhavnari Puma Chandra,et al. US,20040105814[P].
- [26]王永睿,闵恩泽. 中国,1432433A[P]. 2003.
- [27]晁自胜,陈国周,程志林,等. 中国,1354133A[P]. 2002.
- [28]王子忱,王莉玮,赵敬哲,等. 沉淀法合成高比表面积超细 SiO<sub>2</sub>[J]. 无机材料学报,1997,12(3):391-396.
- [29]CAMBLOR M A,CORMA A,MARTINEZ A,et al. [J]. Appl Cataly,1989,55:65-74.
- [30]SUGIMOTO M,KATSUNO H,TA KATSU KA,et al. [J]. Zeolites,1987,7(6):503-507.
- [31]MINTOVA S,VALTCHEV V,Schoeman B J,et al. [J]. Porous Mater,1996,3:143-150.
- [32]HEDLUND J,MINTOVA S,STERTE J. [J]. Microporous Mesoporous Mater,1999,28(1):185-194.
- [33]STERTE J,MINTOVA S,ZHANG G,et al. [J]. Zeolites,1997,18(5/6):387-390.
- [34]HOMES S M,MARKERT C,PLAISTED R J,et al. [J]. Chem Mater,1999,11(11):3329-3332.
- [35]CARUSO F,CARUSO A,MOHWALD H. [J]. Science,1998,282:1111-1114.
- [36]DECHER G. [J]. Science,1997,277:1232-1237.
- [37]WANG X D,YANG W L,TANG Y,et al. [J]. Chem Commun,2000,2161-2162.
- [38]RHODES K H,DAVIS S A,CARUSO F,et al. [J]. Chem Mater,2000,12(10):2832-2834.
- [39]LIU Y,ZHANG W,PINNAVAIA T J. [J]. J Am Chem Soc,2000,122(36):8791.
- [40]ZHOU Q,LI B Z,QIU Sh L,et al. [J]. Chem J Chin Univ,1999,20(5):693.
- [41]ZHANG Z,HAN Y,ZHU L,et al. [J]. Angew Chem Int Ed,2001,40(7):1258.

## 信息与动态

### 丙烯醛水合加氢制 1,3-丙二醇中试验收

由黑龙江省石油化学研究院承担的“50 t·a<sup>-1</sup> 丙烯醛水合加氢法制 1,3-丙二醇中试”通过了专家验收,认为该项目总体技术达到国际先进水平。该院建立了包括水合反应催化剂和加氢反应催化剂的生产、丙烯醛水合反应、丙烯醛回收、3-羟基丙醛加

氢反应以及 1,3-丙二醇产品脱羰、精制等诸多工序的一套完整的中试装置。2006 年 1 月,该项目完成了中试装置 1 000 h 的运行考核,得到的 1,3-丙二醇中试产品各项指标均达到国外同类技术和产品水平,完全满足 PTT 生产的要求。

www.chemsina.com 2006-05-31