

技术进展

甲醇选择氧化一步法制甲缩醛 催化体系研究进展

穆仕芳,尚如静,魏灵朝,蒋元力

(河南煤业化工集团研究院有限责任公司,河南 郑州 450046)

摘要:介绍了甲醇选择氧化一步法制甲缩醛的反应机理,研究了甲醇选择氧化一步法制甲缩醛催化体系的进展情况,详述了贵金属、杂多酸、钒基及其他催化体系。指出甲醇在催化剂作用下选择氧化一步法制甲缩醛工艺流程短,有利于降低生产成本,极具应用前景。最后对甲醇催化氧化一步法制甲缩醛提出了一些建议。

关键词:甲缩醛;甲醇;催化剂;一步法;选择氧化

中图分类号:O643.36

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2011)05-0011-05

Research progress in catalyst system for one-step selective oxidation of methanol to methylal

MU Shi-fang, SHANG Ru-jing, WEI Ling-chao, JIANG Yuan-li

(Research Institute of Henan Coal and Chemical Industry Group Co., Ltd., Zhengzhou 450046, China)

Abstract: The recent development in catalyst system for one-step selective oxidation of methanol to methylal (DMM) is reviewed. The catalyst systems such as noble metals, heteropolyacid, vanadium based catalyst system, are introduced in detail. The process of one-step selective oxidation of methanol DMM is short, which is beneficial to reduce cost and more promising for practical applications. In the end, some suggestions about this process are also proposed.

Key words: methylal; methanol; catalyst; one-step method; selective oxidation

近年来,煤化工的快速发展和合成甲醇技术的成熟使甲醇生产成本大幅下降,甲醇产能呈高速增长的局面。目前我国甲醇的年产能已达3200万t/a^[1],市场供大于求,推动开发甲醇下游产品并向高附加值方向发展,对于煤化工的健康发展具有深远意义。甲缩醛又名二甲氧基甲烷(DMM),可用于气溶胶和化妆品的生产^[2],还可用作高效清洗剂和高浓度甲醛的中间体^[3],作为柴油添加剂有利于降低柴油机尾气颗粒物的排放量。随着其用途的拓展,甲缩醛愈发受到学术界和工业界的重视^[4-5],开展对甲缩醛的研究有助于带动甲醇需求,缓和生产过剩给甲醇工业带来的冲击。

甲缩醛传统的生产工艺主要是甲醇氧化两步法合成,首先甲醇氧化生成甲醛,然后甲醇与甲醛缩合生成甲缩醛。该工艺存在催化剂活性低、设备腐蚀强且催化剂回收和分离困难等问题,加之工艺流程复杂导致生产成本居高不下^[6-7]。甲醇直接催化氧化制甲缩醛是将甲醇氧化反应与缩合反应耦合,利用甲醇与氧气反应直接得到甲缩醛,该工艺在经济和环境上都是有利的^[8]。本文中首先探讨了甲醇直接氧化法制甲缩醛的反应机理,然后对甲醇选择

氧化一步法制甲缩醛的催化体系研究进展进行总结,在此基础上对该工艺的开发提出一些建议。

1 反应机理

20世纪90年代,科研工作者开始探索甲醇氧化一步法合成甲缩醛的可行性,该工艺采用具有酸性位和氧化还原位的双功能催化剂,将两步法合成步骤进行有效的耦合直接获得甲缩醛。在一步法合成甲缩醛的机理上,袁友珠^[9]和刘海超等^[10-11]均提出了自己的观点。

袁友珠等利用XPS分析了负载型铈催化剂在氧化甲醇时表面价态的变化,认为甲醇在 $Re/\alpha-Fe_2O_3$ 催化剂上,在较低温度下的甲醇选择氧化反应中,伴随着表面 $Re(VI)$ 被还原成为 $Re(IV)$,甲醇被氧化成为甲醛,并在后续的反应中转变为甲缩醛。他们对负载型铈催化剂催化甲醇合成甲缩醛的机理推测主要集中在对参加催化循环的铈价态的变化上。

刘海超较为系统地推测了甲醇氧化生成甲缩醛的反应机理。反应的第一步是甲醇在氧化还原位上氧化生成甲醛,第二步是生成的甲醛和甲醇在酸性

位经由半缩醛的形式生成甲缩醛。反应的主要副产物是二甲醚 (DME)、甲醛 (FA) 和甲酸甲酯 (MF)。其中 DME 在酸性位上生成, 而 FA 和 MF 在氧化还原位上生成。从图 1 中可以发现, 甲醇选择氧化一步法合成甲缩醛必须要求催化剂同时具有酸性和氧化还原性且能够达到较好的匹配。如果催化剂酸性占主导地位, 甲醇会脱水生成 DME, 如果氧化还原性占主导地位, 则会生成更多的氧化产物 FA、MF, 甚至会生成 CO、CO₂。

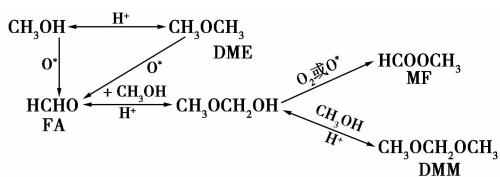


图 1 甲醇选择氧化一步法合成 DMM 的反应机理

2 催化体系研究进展

从 20 世纪 90 年代起, 科研工作者从合成甲醛的催化剂入手, 将甲醇选择性氧化直接得到甲缩醛, 但该方法存在反应条件比较苛刻、甲醇转化率或者甲缩醛的选择性不太理想等缺点。2000 年以后, 甲醇选择氧化一步法制甲缩醛逐渐引起科研工作者的广泛关注, 目前对催化体系的研究主要集中在负载型贵金属、杂多酸、钒基催化剂等 3 种催化体系上。

2.1 贵金属催化体系

袁友珠等^[12]报道了在 Sb₂Re₂O₆ 催化剂上甲醇选择氧化为甲缩醛的反应, 573 K 时, 甲醇转化率为 6.5%, DMM 的选择性为 88% ~ 94%。同时发现载体对 DMM 的选择性影响明显, 在酸性载体如 V₂O₅、ZrO₂、 α -Fe₂O₃、 γ -Fe₂O₃ 和 α -Al₂O₃ 上 DMM 的选择性高, 而在碱性和中型载体如 Sb₂O₃ 上 DMM 的选择性低。Sb₂Re₂O₆ 催化氧化性能可能与 Sb-O 键及与其相连的 Re-O 八面体结构有关, 但 Sb₂Re₂O₆ 氧化物晶体的比表面积较小, 因而生成 DMM 的产率较低。在以上工作的基础上, 袁友珠等^[9,13]将 ReO_x 负载于氧化物载体上, 研究了载体对 DMM 选择性的影响, 其中 Re/ γ -Fe₂O₃ 的催化性能最好, 甲醇转化率可达 48%, DMM 选择性 91%, 副产物主要为甲醛和甲酸甲酯, 该结果进一步验证了酸性载体有利于 DMM 的合成。袁友珠等认为载体的引入增大了催化剂的比表面积, 通过 Re 物种与载体的相互作用, 使得更容易保持 +6 价, 进而有利于保持催化剂的氧化还原性能, 提高 DMM 的选择性。

曹虎^[14]通过调变操作条件探索了负载型铼催

化剂在催化甲醇合成甲缩醛中的反应规律, 考察了催化剂表面铼物种以及酸性性质, 认为 ReO_x/SiC 与 ReO_x/ZrO₂ 催化剂表面酸碱性的不同决定了产物选择性之间的差异。负载铼催化剂上甲醇转化率和 DMM 选择性均较高, 但是由于铼的熔点较低, 而反应温度较高, 从而使铼在反应过程中流失, 导致催化剂快速失活。李欢等^[15]利用 CuO 负载 Re, 并添加 Mn 作为助剂得到催化剂, 考察了其催化甲醇一步合成 DMM 的反应性能。加入少量 Mn (2%) 之后的 Re、Cu 氧化物催化剂有较好的反应特性, 可达到高转化率和 DMM 的较高选择性。催化剂表面的晶格氧可以参与反应, 将甲醇氧化并最终得到 DMM; Mn 可以作为结构调变助剂改善催化剂表面 Cu 的分散度, 同时能调变氧化还原能力以及酸碱性质; 适度的氧化还原能力和较多的弱酸性中心能够提高 DMM 的选择性。

刘海超等^[11]研究发现在较低的反应温度下, 以 RuO₂ 作为催化剂催化甲醇一步合成 DMM 具有较高的反应活性。在 300 ~ 400 K, RuO₂/SiO₂、RuO₂/Al₂O₃ 和 RuO₂/ZrO₂ 催化剂上, DMM 的选择性在 56% 以上。他们详细对比了以 Al₂O₃ 和 TiO₂ 为载体的催化剂的反应性能, 认为 2 种催化剂上 DMM 选择性的高低是由于载体酸性强弱导致, 因此构建双功能催化剂时适宜选择酸性载体。

尽管负载型贵金属催化剂在甲醇选择氧化为 DMM 的反应中表现良好, 但贵金属价格昂贵, 制约了该催化剂的应用。另外 Re 的高价氧化物在高温下易挥发, 在实际使用中可能存在困难。

2.2 杂多酸催化体系

刘海超等^[10]发现 H_{3+n}V_nMo_{12-n}PO₄₀ 能够催化甲醇氧化得到 DMM, 而且经 SiO₂ 负载之后效果更好, 同时发现利用 V 改性后的杂多酸催化剂具有较高的 DMM 选择性, 提出利用双功能催化剂催化甲醇直接合成 DMM 的思路: 催化剂上的金属中心催化甲醇氧化反应, 酸性载体催化缩醛反应。在已有工作基础上, 刘海超等^[11]研究了不同载体 (SiO₂、ZrO₂、TiO₂、Al₂O₃) 负载的 H₃PV₂Mo₁₀O₄₀ 在 DMM 合成反应中的差异性, 发现 H₃PV₂Mo₁₀O₄₀ 负载在 SiO₂ 上主要产物是 DMM, 负载在 ZrO₂ 和 TiO₂ 的主要产物是 MF, 负载在 Al₂O₃ 上主要是 DME, 从而进一步证实了酸性载体有助于 DMM 的生成。由于杂多酸的酸性较强, 生成了较多的副产物 DME; 用有机胺使杂多酸表面的强酸中心选择性中毒, 可抑制 DME 的生成, 提高 DMM 的选择性, 在有机胺选择性

中毒的杂多酸催化剂上, DMM 的选择性可提高到 80%, DME 的选择性低于 12%, 但催化剂的活性较低。

郭荷芹等^[16]考察了 SBA-15 分子筛负载杂多酸催化剂在甲醇制甲缩醛的反应性能, 发现 $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}/\text{SBA-15}$ 催化剂氧化还原性较弱, 酸性较强, 主要副产物为 DME。控制产物分布的主要因素是催化剂表面酸性, 且酸性中心的减少有利于 DMM 的合成。通过对催化剂制备方法、 $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ 含量和催化剂焙烧温度对催化剂结构和反应性能影响的考察, 发现质量分数为 13.2% 的 $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}/\text{SBA-15}$ 催化剂具有较好的合成 DMM 性能。

2.3 钒基催化体系

2.3.1 钒钛催化体系

已有很多工作研究了甲醇在 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ 催化剂上的氧化反应^[17], 氧化产物因催化剂制备方法和反应条件的不同而有很大变化^[18]。同样是在 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ 催化剂上, 甲醇氧化的主要产物可以是甲醛^[19]也可以是甲酸甲酯, 而 DMM 往往为副产物。在传统的 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ 催化剂上, 反应温度较低时, DMM 选择性较高 (50%), 但是甲醇转化率较低 (<30%), 提高反应温度虽然可以提高甲醇的转化率, 但 DMM 选择性急剧下降, 甲醛和甲酸甲酯的选择性提高甚至成为主要产物。

南京大学沈俭一等^[20]利用钒钛催化剂一步合成 DMM, 进一步利用硫改性钒钛催化剂合成 DMM, 取得了更好的结果^[21-23]。实验结果表明将甲醇选择性氧化得到 DMM 时, 甲醇的转化率可达 17.6% ~ 62.8%, DMM 选择性可达 67.8% ~ 97.9%。由此可见钒基催化剂是一种较为理想的合成 DMM 催化剂。

郭荷芹等^[24-25]发现快速燃烧法 (RC) 制备的钒钛催化剂具有更好的合成 DMM 性能。和传统方法制备的催化剂相比, RC 催化剂具有较小的颗粒、较高的钒分散度、较强的氧化还原能力、较多的酸性中心、较高的甲醇转化率和较好的 DMM 选择性。 V_2O_5 质量分数等于 30% 时, 钒氧化物单层分散, 催化剂具有最多的酸性中心和较强的氧化还原能力以及最高的甲醇转化率和 DMM 选择性。

由于普通 TiO_2 的比表面积较低 (一般低于 $100 \text{ m}^2/\text{g}$), 展恩胜等^[26]采用介孔 TiO_2 为载体制备 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ 催化剂, 结果表明在 423 K 下该催化剂甲醇转化率为 55%, 生成甲缩醛收率达到 85%。刘经伟等^[27]采用蒸发诱导-氨水后处理方法制备了介

孔钒钛催化剂, 催化剂平均孔径为 4 nm, 表现出较高的比表面积, $\text{SO}_4^{2-}/30 \text{VO}_x-\text{TiO}_2$ 在 423 K 表现出较高的甲醇转化率 (57%) 和 DMM 选择性 (83%)。刘经伟等^[23]制备了高表面积的氧化钛纳米管 (TNT) 并以其为载体制备了担载型 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TNT}$ 催化剂, 再经表面酸性修饰后, 获得了很高的 DMM 产率。TNT 比表面积大, 可以在单层分散容量下负载更多的钒氧化物, 且与活性相之间有较强的相互作用, 这些都有利于提高单位质量催化剂的活性。

郭荷芹等^[6,28-29]发现钒钛催化剂中引入适量硫能增加 B 酸百分含量, 提高 DMM 选择性, 进一步研究了硫含量、硫添加顺序及催化剂焙烧温度对催化剂结构及其反应性能的影响, 发现钒钛催化剂制备过程中直接引入硫, 且其加入量为 3.74% (摩尔分数), 焙烧温度为 723 和 773 K 时钒氧化物和硫酸盐均高度分散, 此时催化剂具有较强的氧化还原能力和较多的酸性中心, 具有较高的 DMM 选择性。对催化剂稳定性考察表明钒钛硫催化剂在甲醇氧化反应中具有较好的稳定性, 反应前后催化剂结构、硫酸盐含量及酸性中心均无太大变化。

赵红英等^[30]在钛硫体系中加入不同氧化物 ($\text{M}_x\text{O}_y-\text{TiO}_2-\text{SO}_4^{2-}$, $\text{M}_x = \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}$ 或 Mo), 发现氧化物的加入不仅促进了钛硫物种氧化还原性能的提升而且使得硫酸盐的还原历程发生改变, DMM 选择性顺序 $\text{VTiS} > \text{MoTiS} > \text{CrTiS} > \text{FeTiS} > \text{MnTiS} > \text{CoTiS}$, 其中 $\text{MoO}_3-\text{TiO}_2-\text{SO}_4^{2-}$ 表现出最佳反应活性。赵红英等^[31]同时研究了钒负载量对钒钛以及钒钛硫催化体系的影响, 结果表明, 钒负载量高于 15% (质量分数) 时, 催化剂表面会出现 V_2O_5 晶体颗粒; 氧化还原循环实验表明单分子钒物种易还原难氧化。赵红英等^[32]分别采用共沉淀、溶胶-凝胶、机械混合 3 种方法制备钒钛硫催化剂, 发现催化剂表面同时存在 L 酸和 B 酸, 采用共沉淀法制备的催化剂表现出较好的反应性能。在此基础上, 赵红英等^[33]研究发现, 水洗会移除硫酸盐进而会使部分 B 酸转变为 L 酸, 高硫酸盐含量增加了催化剂表面 B 酸数目但是减小了 B 酸强度, 焙烧温度和硫酸盐含量是影响 DMM 生成的 2 个关键因素。

孙清等^[34]通过共沉淀法制备的 4% $\text{SO}_4^{2-}-\text{V}-\text{Ti}-\text{O}$ 催化剂在 443 K 时表现出较好的甲醇转化率和 DMM 选择性, 随着温度的进一步升高 (453 K), DMM 选择性迅速下降, 通过在此催化体系中加入 SiO_2 有效解决了这一问题, 483 K 时甲醇转化率 66%, DMM 选择性为 93%。

2.3.2 其他钒基催化体系

邓凤等^[35]采用 NMR 技术研究了 $\text{VO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 VO_x/ZrO_2 和 VO_x/MgO 3 种催化剂钒物种与酸性位及其对甲醇氧化反应的影响,结果表明,在 $\text{VO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂较强的酸性位上,产物中甲缩醛、甲醛、甲酸的选择性几乎相等,在 VO_x/ZrO_2 催化剂较弱的酸性位上有利于甲醛生成,在碱性载体 VO_x/MgO 有利于甲酸盐生成。

赵红英等^[36]同时研究了载体对钛基及钛硫基催化剂的影响,分别制备了 $\text{V}_2\text{O}_5-\text{TiO}_2$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5-\text{ZrO}_2$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5-\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5-\text{CeO}_2$ 和对应的硫酸盐,硫酸盐与载体之间的相互作用取决于载体性质,作用强度按照 $\text{CeO}_2 > \text{Al}_2\text{O}_3 > \text{ZrO}_2 > \text{TiO}_2$ 依次减小。 $\text{V}_2\text{O}_5-\text{TiO}_2$ 表现出最佳反应活性,硫酸盐加入后 DMM 选择性增加。

郭荷芹等^[37]考察了钒铈催化剂在甲醇氧化制甲缩醛反应中的应用,发现钒铈酸性较弱,氧化还原能力较强,抑制了脱水产物 DME 的生成。钒铈催化剂影响产物分布的主要因素是氧化还原性和酸性,且较强的氧化还原能力和较多的酸性中心有助于 DMM 的合成。 V_2O_5 质量分数为 15% 时,钒氧化物单层分散,催化剂氧化还原能力最强,酸性中心最多,DMM 选择性最高。助剂钛的加入增强了催化剂氧化还原能力,增加了催化剂酸性中心,提高了甲醇转化率和 DMM 选择性。

孙清等^[38]采用浸渍法制备 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{NbP}$ 催化剂,发现 V_2O_5 负载量低于 15% 时,可以很好地分散于载体上,削弱了催化剂表面酸性位增加了弱酸位的比例,进一步表征发现 NbP 占据表面酸性削弱了 V_2O_5 的氧化还原能力。由于酸性与氧化还原性的匹配,甲醇在 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{NbP}$ 催化剂反应的主要产物为 DMM。

2.4 其他催化体系

法国 ARKEMA 公司^[39]报道了一种含有 Mo 和 V 的复杂的无定形复合氧化物,该催化剂具有很高的甲醇氧化活性,533 K 时甲醇转化率达 64%,DMM 选择性为 89%。活化条件对该催化剂的性能影响很大,用纯氧活化的催化剂性能最好,而未经活化的催化剂上不但甲醇转化率低(35%),DMM 选择性也很低(2%)。据称 ARKEMA 公司已进行了该催化剂的工业规模制备,推测正计划或已经在用该催化剂进行甲醇选择氧化制 DMM 的中试研究。

3 结论与展望

DMM 作为一种重要的甲醇下游产品,在能源和

环境方面的潜在应用为其大规模生产奠定了基础,作为柴油添加剂具有广泛的应用前景,其廉价的规模化生产对于解决我国柴油的短缺和品质的提高会产生积极影响。

甲醇选择氧化一步法制 DMM 工艺流程短,有利于降低生产成本,应用前景广阔,该工艺要解决的核心问题是催化剂的研发,包括酸性和氧化还原性的匹配和催化剂失活的研究。酸性修饰 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ 催化剂比表面积高,低温活性好,但是对温度比较敏感,下一步研究应侧重于降低对反应条件的敏感性,同时提高反应空速和生成 DMM 的时空产率,以提高催化剂的稳定性。目前文献中侧重于催化剂制备,对催化剂失活研究较少涉及,下一步应开展此方面研究加强对工业催化剂的理论指导。一步法合成 DMM 包括甲醇氧化制甲醛和醇醛缩合 2 个过程,前者在较高的温度下进行,后者反应温度较低,适宜反应温度的选择至关重要。

参考文献

- [1] 颜康,乔旭,陈群. 甲缩醛合成工艺研究进展[J]. 化工进展, 2010,29(6):1129-1132.
- [2] 傅玉川,孙清,沈俭一. 甲缩醛的合成与重整制氢[J]. 催化学报,2009,30(8):791-800.
- [3] 谢克昌,李忠. 甲醇及其衍生物[M]. 北京:化学工业出版社,2002.
- [4] 张清德. 改性杂多酸催化氧化二甲醚制取甲缩醛的研究[D]. 太原:中国科学院山西煤炭化学研究所,2007.
- [5] Tess M E, Hill P L, Torraca K E, et al. Bimetallic Pt/Ru Complexes as Catalysts for the Electrooxidation of Methanol[J]. Inorg Chem, 2000,39(17):3942-3944.
- [6] 郭荷芹,李德宝,姜东,等. 纳米钒钛硫催化剂甲醇氧化一步合成二甲氧基甲烷[J]. 天然气化工,2010,35(2):1-6.
- [7] Fu Y C, Zhu H, Shen J Y. Thermal decomposition of dimethoxymethane and dimethylcarbonate catalyzed by solid acids and bases[J]. Thermochim Acta,2005,434(1/2):88-92.
- [8] 张光德,夏新祥,乔信起,等. 甲缩醛燃料添加剂对柴油机性能的影响[J]. 内燃机工程,2005,26(2):37-39.
- [9] Yuan Y Z, T Shido, Y Iwasawa. Performance and characterization of supported rhenium oxide catalysts for selective oxidation of methanol to methylal[J]. J Phys Chem B,2002,106(17):4441-4449.
- [10] Liu H C, E Iglesia. Selective one-step synthesis of dimethoxymethane via methanol or dimethyl ether oxidation on $\text{H}_{3+n}\text{VnMo}_{12-n}\text{PO}_{40}$ kegglin structures[J]. J Phys Chem B,2003,107(39):10840-10847.
- [11] Liu H C, E Iglesia. Selective oxidation of methanol and ethanol on supported ruthenium oxide clusters at low temperatures[J]. J Phys Chem B,2002,109(6):2155-2163.
- [12] Yuan Y Z, Liu H C, H Imoto, et al. Performance and characterization of a new crystalline SbRe_2O_6 catalyst for selective oxidation of

- methanol to methylal[J]. *J Catal*, 2000, 195(1): 51-61.
- [14] 袁友珠, 曹伟, 蔡启瑞, 等. 负载型铈催化剂体系与甲醇选择氧化性能的关系[J]. *高等化学学校学报*, 2002, 23(5): 902-905.
- [14] 曹虎. 负载型铈催化剂上一步合成甲缩醛的研究[D]. 太原: 中国科学院山西煤炭化学研究所, 2006.
- [15] 李欢, 李军平, 肖福魁, 等. Mn/Re/Cu 体系催化剂催化甲醇一步合成二甲氧基甲烷的研究[J]. *燃料化学学报*, 2009, 37(5): 613-617.
- [16] Guo H Q, Li D B, Xiao H C, *et al.* Methanol selective oxidation to dimethoxymethane on $H_3PMo_{12}O_{40}/SBA-15$ supported catalysts[J]. *Kor J Chem Eng*, 2009, 26(3): 902-906.
- [17] Briand L E, Bonetto R D, Sanchez M A, *et al.* Structural modeling of coprecipitated VTiO catalysts[J]. *Catal Today*, 1996, 32(1/2/3/4): 205-213.
- [18] Tatibouet J M. Methanol oxidation as a catalytic surface probe[J]. *Appl Catal A: Gen*, 1997, 148(2): 213-252.
- [19] Makedonski L, Nikolov V, Anastasov A, *et al.* Effect of calcination temperature on the properties of industrial V_2O_5 -TiO₂ (anatase) catalysts in methanol oxidation[J]. *React Kinet Catal Lett*, 2004, 81(1): 21-25.
- [20] 沈俭一, 傅玉川, 洪涛, 等. 甲醇选择氧化生产甲缩醛的催化剂及其制法和用途: CN, 1634655A[P]. 2004-10-26.
- [21] Sun Q, Fang D M, Wang S M, *et al.* Structural, acidic and redox properties of V_2O_5 -TiO₂-SO₄²⁻ catalysts[J]. *Appl Catal A: Gen*, 2007, 334(1/2): 26-34.
- [22] Fu Y C, Shen J Y. Selective oxidation of methanol to dimethoxymethane under mild conditions over V_2O_5/TiO_2 with enhanced surface acidity[J]. *Chem Commun*, 2007, 7(21): 2172-2174.
- [23] Liu J W, Fu Y C, Sun Q, Shen J Y. TiO₂ nanotubes supported V_2O_5 for the selective oxidation of methanol to dimethoxymethane[J]. *Micro Meso Meter*, 2008, 116(1/2/3): 614-421.
- [24] Guo H Q, Li D B, Jiang D, *et al.* Characterization and Application of V_2O_5 -TiO₂ Catalyst Prepared by Rapid Combustion Method[J]. *Catal Today*, 2010, 158(3/4): 439-445.
- [25] Guo H Q, Li D B, Jiang D, *et al.* The One-step Oxidation of Methanol to Dimethoxymethane over Nanostructure vanadium-based Catalysts[J]. *Catal Lett*, 2010, 135(1/2): 48-56.
- [26] Zhan E S, Li Y, Liu J L, *et al.* A VO_x/meso-TiO₂ catalyst for methanol oxidation to dimethoxymethane[J]. *Catal Comm*, 2009, (10): 2051-2055.
- [27] Liu J W, Sun Q, Fu Y, *et al.* Preparation and characterization of mesoporous VO_x-TiO₂ complex oxides for the selective oxidation of methanol to dimethoxymethane[J]. *J Col & Inter Sci*, 2009, 335(2): 216-221.
- [28] Guo H Q, Li D B, Jiang D, *et al.* Characterization and performance of sulfated VO_x-TiO₂ catalysts in the one-step oxidation of methanol to dimethoxymethane[J]. *Catal Comm*, 2010, 11(5): 396-400.
- [29] 郭荷芹, 李德宝, 李文怀, 等. VO_x-TiO₂-SO₄²⁻ 催化甲醇氧化一步法合成二甲氧基甲烷[J]. *化工进展*, 2008, 27(S1): 461-464.
- [30] Zhao H Y, Bennici S, Shen J, *et al.* Influence of the host oxide of sulfated-titania catalysts on partial oxidation methanol reaction[J]. *Appl Catal: Gen*, 2010, 385(1/2): 224-231.
- [31] Zhao H Y, Bennici S, Shen J, *et al.* Effect of vanadia loading on the acidic, redox and catalytic properties of V_2O_5 -TiO₂ and V_2O_5 -TiO₂/SO₄²⁻ catalysts for partial oxidation of methanol[J]. *Catal Today*, 2010, 152(1/2/3/4): 70-77.
- [32] Zhao H Y, Bennici S, Shen J, *et al.* Surface and catalytic properties of V_2O_5 -TiO₂/SO₄²⁻ catalysts for the oxidation of methanol prepared by various methods[J]. *J Mol Catal A: Chem*, 2009, 309(1/2): 28-34.
- [33] Zhao H Y, Bennici S, Shen J, *et al.* Nature of surface sites of V_2O_5 -TiO₂/SO₄²⁻ catalysts and reactivity in selective oxidation of methanol to dimethoxymethane[J]. *J Catal*, 2010, 272(1): 176-189.
- [34] Sun Q, Liu J W, Cai J, *et al.* Effect of silica on the selective oxidation of methanol to dimethoxymethane over vanadia-titania Catalysts[J]. *Catal Comm*, 2009, 11(1): 47-50.
- [35] Zeng D, Fang H, Zheng A, *et al.* Selective oxidation of methanol over supported vanadium oxide catalysts as studied by solid-state NMR spectroscopy[J]. *J Mol Catal A: Chem*, 2007, 270(1/2): 257-263.
- [36] Zhao H Y, Bennici S, Shen J, *et al.* Influence of the metal oxide support on the surface and catalytic properties of sulfated vanadia catalysts for selective oxidation of methanol[J]. *J Catal*, 2010, 274(2): 259-272.
- [37] 郭荷芹. 甲醇氧化一步法合成二甲氧基甲烷催化体系研究[D]. 太原: 中国科学院山西煤炭化学研究所, 2010.
- [38] Sun Q, Fang D, Wang S, *et al.* A Auroux, Structural, acidic and redox properties of V_2O_5 /NbP catalysts[J]. *Appl Catal A: Gen*, 2007, 327(2): 218-225.
- [39] Dubois J L, Brandhorst M, Capron M, *et al.* WO, 2007034264[P]. 2007. ■

塞拉尼斯公司一季度销售增长, 将扩大 EVA 产能

全球领先的化工技术与特种材料公司塞拉尼斯 2011 年 4 月 27 日公布, 公司 2011 年第一季度实现净销售额 15.89 亿美元, 较上年同期增长 14%, 这得益于公司各业务部门的产品价格及销量的上涨。

同时宣布扩大加拿大埃德蒙顿工厂的乙烯-醋酸乙烯酯(EVA)产能, 以应对战略性高附加值业务领域的强劲增

长。由于中国光伏电池行业不断增长, 亚洲其他地区对于 EVA 产品需求旺盛, 以及 EVA 产品在诸如控释赋形剂和医疗包装等创新应用领域的需求逐渐增加, 大大刺激了全球 EVA 增产。公司有望在 2011 年下半年将优质级 EVA 产品的产能提升 15%。(王逸祁)