

# 甲基丙烯醛一步法制甲基丙烯酸甲酯 催化剂研究进展

汪宝和, 耿 萌, 李云丽  
(天津大学石油化工技术开发中心, 天津 300072)

**摘要:**介绍了目前生产甲基丙烯酸甲酯(MMA)的几种工业化合成路线,其中甲基丙烯醛直接氧化酯化法因其环境友好而得到更多的关注。列举了甲基丙烯醛一步法制备 MMA 的几类催化剂,包括其制备方法、催化性能、使用条件等,指出钯系催化剂的研制将成为今后的主要发展方向,在改进催化剂性能的同时更加加强基础理论方面的研究。

**关键词:**甲基丙烯醛;甲基丙烯酸甲酯;合成;催化剂

**中图分类号:**TQ426.94

**文献标识码:**A

**文章编号:**0253-4320(2006)12-0021-04

## Research progress in catalysts for manufacture of methyl methacrylate by one-step conversion of methacrolein

WANG Bao-he, GENG Meng, LI Yun-li

(Research & Development Center for Petrochemical Technology, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

**Abstract:** The recent commercialized processes for the production of methyl methacrylate(MMA) are described, the direct oxidative esterification of methacrolein has got more attention for it was an environmentally benign process. The catalysts used for manufacture of MMA by one-step conversion of methacrolein were studied, including their preparation methods, catalytic activities and reaction conditions. On the basis of the comparisons among different catalysts, it is pointed out that Pd catalyst is the developing tendency, and more basic theoretical research should be strengthened while the catalytic effects being improved.

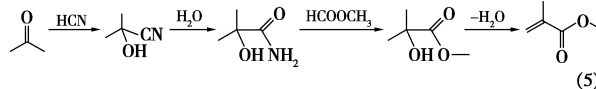
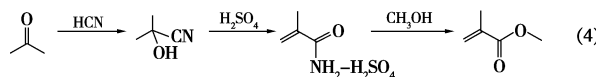
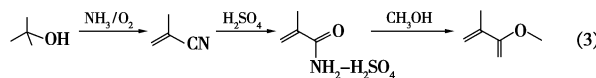
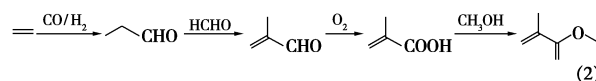
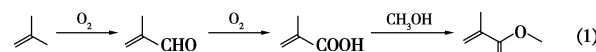
**Key words:** methacrolein; methyl methacrylate; synthesis; catalyst

甲基丙烯酸甲酯(MMA)是一种重要的有机化工原料,广泛用于有机玻璃、树脂改性、纺织助剂、皮革助剂、建材、造纸助剂、粘合剂等方面。特别是近年来随着科技进步, MMA 已用于液晶显示屏光导板、光导纤维、光盘、透镜、医药功能材料等高新技术领域<sup>[1]</sup>。

### 1 MMA 工业生产路线

1934 年,英国的 ICI 公司确立了采用丙酮氰醇(ACH)法生产 MMA 的工艺技术路线,并于 1937 年实现了工业化生产,在此后的几十年中,该法成为 MMA 唯一的工业生产方法。丙酮氰醇法采用剧毒的氢氰酸及强腐蚀性的硫酸,并副产大量硫酸氢铵,促使世界各国不断对 MMA 的生产进行深入研究,开发出了许多新的工艺路线。目前已经实现 MMA 工业化生产的新方法包括以日本触媒化学(Nippon Catalytic Chemical Industry)公司为代表的异丁烯氧化法、德国 BASF 公司开发的乙烯羰基化法、日本旭化成公司(Asahi Chemical Corporation)的甲基丙烯腈法

(MAN 法)、日本三菱瓦斯化学公司(Mitsubishi Gas Chemical Company)改进后的新丙酮氰醇法(又称 MGC 法)等<sup>[2]</sup>。几种 MMA 工业合成路线见式(1)~(5)。



### 2 由甲基丙烯醛制备 MMA 用催化剂

由甲基丙烯醛(MAL)制备 MMA 的过程中,通常首先采用 P-Mo-V 等杂多酸型催化剂将 MAL 氧化为甲基丙烯酸(MAA),然后以硫酸或酸性离子交换树脂为催化剂与甲醇酯化制 MMA。此方法具有生

产设备多,工艺复杂,使用腐蚀性硫酸以及制酸步骤使用的 P-Mo 系催化剂寿命短、整体产率低等缺点<sup>[3]</sup>。

一直以来,人们试图不经过甲基丙烯酸步骤,直接由 MAL 制备 MMA,例如有使用双氧水或过氧乙酸在氢卤酸催化下使 MAL 与甲醇反应制 MMA 的报道<sup>[4]</sup>。直到 1994 年,日本旭化成公司最先开发了由 MAL 直接氧化酯化制 MMA 的工艺,并进行了小规模的生产。该工艺不经过甲基丙烯酸步骤,有效地避免了甲基丙烯酸聚合等副反应的发生,设备简单、原子经济性高,因此引起各国科研人员的广泛关注。

一步法工艺的关键在于制备新型的催化剂,目前研制的催化剂主要有气相氧化催化剂、钨系催化剂、金系催化剂等几种类型。

### 2.1 气相氧化催化剂

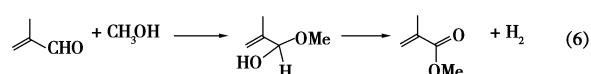
20 世纪 70 年代,人们将注意力主要集中于气相氧化酯化催化剂的研制,将甲基丙烯醛、甲醇、空气等组成的混合气体(以下简称混合气)通入填充有催化剂的管式反应器,在气相状态下反应直接生成甲基丙烯酸甲酯。

意大利的 Societa Italiana Resine 公司<sup>[5]</sup>将用于氧化甲基丙烯醛制备甲基丙烯酸的催化剂进行改进,添加了铜、铁等元素,制成分子式为  $\text{Mo}_a\text{V}_b\text{W}_c\text{X}_d\text{O}_e$  ( $\text{X} = \text{Cu}, \text{Fe}$ ) 的复合氧化物催化剂。常压下通入混合气反应, MAL 转化率 5% ~ 10%, MMA 选择性 10% ~ 20%。

日本 Kayaku 公司<sup>[6]</sup>研制的催化剂如  $\text{Pd}_a\text{P}_b\text{Sb}_c\text{O}_d$  [ $a:b:c:d = 1:(1 \sim 28):(0.2 \sim 10.0):(3.8 \sim 85.0)$ ],

常压及 300℃ 左右下通入混合气反应, MAL 转化率 70% 左右,选择性约为 80% (MAA + MMA), MMA 产率 20% ~ 30%。研究还发现,如果进料混合气中加入微量含磷物质(如磷酸),可相应提高转化率及选择性,反应在生成甲基丙烯酸酯的同时约有等量的甲基丙烯酸生成。

美国赛拉尼斯公司(Celanese Corporation)<sup>[7]</sup>研制出复合金属催化剂  $\text{Ag}_{1.0}\text{Cd}_{0.1}\text{Zn}_{0.1}\text{Zr}_{1.3}$ ,在 285℃ 下将甲基丙烯醛、甲醇气体混合进料,接触时间 1 min, MAL 转化率 16%, MMA 选择性 13%。经推测催化机理为:



催化剂对形成的中间体半缩醛起到脱氢作用,因此进料中可加入少量氧气来消耗产生的氢气,以促进反应的进行。气相氧化酯化反应温度较高,导致反应物自身聚合严重,且易过度氧化而产生大量副产物,这为后续的分选工作带来极大的难度。而且,高温、高湿环境使得催化剂较易失活,影响了催化剂的活性及使用寿命。

### 2.2 钨系催化剂

20 世纪八九十年代,日本三菱丽阳(Mitsubishi Rayon Corporation)、三井化学(Mitsui Chemicals Inc)、旭化成等多家化学公司<sup>[8-10]</sup>将金属 Pd 负载于  $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  等载体上制成了金属钨催化剂。钨系催化剂使用条件温和,可在低温液态条件下实现反应的高效转化。同时,通过添加 Pb、Bi、Fe、Zn、Ba、

(上接第 20 页)

- [20] 曾平,雷昱,王桂庆.  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  皂化  $\text{P}_{204}$ /煤油体系微乳液水性能及其对 V(IV) 的萃取研究[J]. 膜科学与技术, 1998, 18(5): 19-23.
- [21] 梁仁闻,王向德. 微乳液膜萃取锌[J]. 水资源与水工程学报, 2005, 16(4): 46-48.
- [22] Wienck J M, Qutubuddin S. Microemulsion liquid membrane: Application to acetic acid removal from water[J]. Sep Sci Technol, 1992, 27(10): 1211-1228.
- [23] 王国强,徐宁,倪亚明. 提取分离活性染料的微乳液膜体系研究[J]. 同济大学学报:自然科学版, 2005, 33(2): 179-184.
- [24] 周富荣,杜金萍,李忠铭,等. 微乳液膜萃取废水中酚的研究[J]. 江汉大学学报:自然科学版, 2005, 33(1): 26-28.
- [25] 周富荣,杜金萍,罗丽华,等. T-154 为载体的微乳液膜处理焦化厂含酚废水[J]. 应用化工, 2005, 34(12): 778-780.
- [26] 段金友,方积年. 反胶束萃取分离生物分子及相关领域的研究进展[J]. 分析化学, 2002, 30(3): 365-371.

- [27] 沈玉华,谢安建,张群. 反胶团或微乳液萃取蛋白质的研究[J]. 安庆师范学院学报, 1999, 5(3): 31-33.
- [28] Vasudevan M, Wiencek J M. Role of the interface in protein extractions using nonionic microemulsions[J]. J Colloids Interface Sci, 1997, 186: 185-192.
- [29] Kawakami M, Harada M, Adachi M, et al. Mechanism of protein solubilization in sodium bis(2-ethylhexyl) sulfosuccinate water-in-oil microemulsion[J]. Colloids Surf A, 1996, 109: 217-233.
- [30] 李彦,吴谨光,徐光宪. 牛血清白蛋白进入皂化二-(2-乙基己基)磷酸酯微乳体系的研究[J]. 北京大学学报, 1995, 31(6): 690-694.
- [31] Qutubuddin S, Wiencek J M, Nabi A, et al. Hemoglobin extraction using cosurfactant free nonionic microemulsion[J]. Sep Sci Technol, 1994, 29(7): 923-929.
- [32] 周富荣,张萍,吴志华. 皂化  $\text{P}_{204}$ /煤油微乳液体系分离 L-苯丙氨酸的研究[J]. 化学研究与应用, 2006, 18(2): 1156-1159.
- [33] 周富荣,柳绪林. 微乳液膜萃取 L-谷氨酸的研究[J]. 应用化工, 2006, 35(2): 130-132. ■

Ge、Ni 等金属元素,可进一步改善催化剂的各项性能。Pd 系催化剂的发展十分迅速,目前已制成多种类型催化剂,如 Pd-Pb-X、Pd-Bi-X、Pd-Bi-Pb-X 等,其中 X 为 Fe、Zn、Ba、Ge、Ni 等金属元素。

三菱丽阳公司<sup>[11]</sup>采用将活性金属化合物负载在 CaCO<sub>3</sub> 等载体上,然后用甲醛溶液进行还原的方法制备了多种类型的催化剂,组成及性能见表 1,其中反应条件为:MAL 3.5 g,甲醇 80 g,催化剂 2.0 g,空气流速 100 mL/min,NaOH/甲醇溶液 pH 为 10.5,70℃下反应 4 h。结果表明,在催化剂中添加 Fe、Zn、Ba、Ge、Ni 等金属元素,有利于 MAL 的转化和 MMA 选择性的提高;Pd-Bi-Pb-X 体系的催化效能高于 Pd-Bi-X 体系;载体的选择也十分重要,CaCO<sub>3</sub>、ZnO 载体较理想,MgO、ZrO<sub>2</sub>、TiO<sub>2</sub>、MgCO<sub>3</sub> 则较差。

表 1 三菱丽阳公司制备的催化剂组成及性能

催化剂	载体	MAL 转化率/%	MMA 选择性/%
Pd <sub>3</sub> Bi <sub>2</sub>	CaCO <sub>3</sub>	69.5	89.3
Pd <sub>3</sub> Bi <sub>2</sub> Zn	CaCO <sub>3</sub>	73.1	95.4
Pd <sub>3</sub> Bi <sub>2</sub> Ba	CaCO <sub>3</sub>	73.3	96.0
Pd <sub>3</sub> Bi <sub>2</sub> Ge	CaCO <sub>3</sub>	74.1	95.8
Pd <sub>3</sub> Bi <sub>2</sub> Fe	CaCO <sub>3</sub>	75.8	97.3
Pd <sub>3</sub> Bi <sub>3</sub> Fe	CaCO <sub>3</sub>	83.8	98.3
Pd <sub>3</sub> Bi <sub>4</sub> Fe	CaCO <sub>3</sub>	89.6	97.0
Pd <sub>3</sub> Bi <sub>2</sub> PbFe	CaCO <sub>3</sub>	83.9	98.1
Pd <sub>3</sub> Bi <sub>3</sub> PbFe	CaCO <sub>3</sub>	87.4	98.9
Pd <sub>3</sub> Bi <sub>4</sub> PbFe	CaCO <sub>3</sub>	93.6	97.7
Pd <sub>3</sub> Bi <sub>2</sub> Pb	MgO	89.5	47.0
Pd <sub>3</sub> Bi <sub>2</sub> Pb	ZrO <sub>2</sub>	72.5	8.4
Pd <sub>3</sub> Bi <sub>2</sub> Pb	TiO <sub>2</sub>	71.5	8.0
Pd <sub>3</sub> Bi <sub>2</sub> Pb	MgCO <sub>3</sub>	23.0	41.5

据报道,三菱丽阳公司所制的催化剂具有极高的选择性,唯一的副产物是可循环使用的异丁烯醛二甲基乙缩醛,其质量分数为 0.31%。催化剂经长时间反复使用后活性有所下降,但是再生过程操作十分简便,只需在甲醇或甲醛溶液中加热搅拌即可,且再生后催化剂性能不受影响。

中国科学院过程工程研究所的李桂花等<sup>[12]</sup>通过改变负载顺序等方式也制备了相应的催化剂,取得了较好的效果。特别是在 Pd-Bi-Pb-Fe 型催化剂的基础上,添加稀土元素制得了一系列催化剂,研究发现:稀土元素的加入对 MAL 的转化率影响不大,主要是改变了 MMA 的选择性,其中添加 Pr 和 Er

可明显提高 MMA 的选择性,而添加 Sm 和 Dy 则无影响。

在对钯系催化剂活性组分广泛研究的同时,各种新型催化剂载体的制备也使钯系催化剂的发展取得较大进步。日本旭化成公司<sup>[13]</sup>研制的载体为由 ZrO<sub>2</sub>、SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MgO 组成的复合氧化物,由于存在—Zr—O—Zr—O—及—Zr—O—Al—O—Si—O—等化学键,因此所制备的催化剂具有良好的化学稳定性及较高的机械强度。三菱丽阳公司<sup>[14]</sup>在 Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O 水溶液中加入适量浓硝酸,之后加入硅胶并搅拌形成浆体,在 130℃下干燥形成球状载体,最后于 500℃下焙烧 5 h。所制备的载体中  $m(\text{SiO}_2):m(\text{MgO})=80:20$ ,粒子平均粒径 28 μm,平均抗压强度  $1.47 \times 10^5$  Pa。使用类似方法,三菱丽阳公司还制备了 SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub>-ZnO、SiO<sub>2</sub>-MgO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 等一系列催化剂载体,均具有较高的机械强度。

### 2.3 金系催化剂

近年来,日本的三井化学(Mitsui Chemicals)、触媒、住友化学(Sumitomo Chemical)等公司依据金粒子当其粒径达到纳米级时具有催化活性的特点,相继研制出了以金为活性组分的新型催化剂。该催化剂所负载的金粒子平均粒径为 10 nm 左右,具有极高的表面反应活性,因此该催化剂除具有较高的选择性与转化率之外,还有很高的催化活性,可使反应时间大大减少。

三井化学公司<sup>[15]</sup>在氯金酸水溶液中加入碳酸钠水溶液使其形成悬浮液,随后加入载体活性炭,使细微的金沉淀吸附于活性炭之上,加热至 70℃后加入甲醛水溶液还原负载的金盐。最后,经过滤、水洗、干燥制得该催化剂。经测定所制的催化剂含金质量分数为 1.1%,金粒子平均粒径为 15 nm,转化率、选择性分别达 95% 与 88%。

日本触媒公司<sup>[16]</sup>也对将超细金粒负载于 SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、TiO<sub>2</sub>、ZrO<sub>2</sub>、ZnO、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 等载体上所制备的催化剂的催化活性进行了研究(见表 2),并且除金外还加入了 Pb、Al、Ti、Zn、La、Ce 中的一种金属作为第二元素。结果表明,第二元素的加入不仅改善了催化剂的选择性和转化率,而且与金化合提高了催化剂的稳定性,延长了催化剂的使用寿命。与三井化学公司所制的催化剂制备方法不同,该催化剂的制备方法为:载体吸附活性组分前驱体后进行高温焙烧,最后用氢气等还原剂还原,这样可使活性组分分散

较好,经测定 2 种活性组分颗粒的平均粒径均小于 6 nm。

表 2 日本触媒公司制备的催化剂组成及性能

催化剂	MAL 转化率/%	MMA 选择性/%	活性/ $\text{mol} \cdot (\text{h} \cdot \text{kg})^{-1}$	反应条件
Au/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	88	85	13.6	
Au-Al/SiO <sub>2</sub>	75	88	12.0	MAL 1.5 mL, 甲醇 15 mL, 催化剂
Au-Ti/SiO <sub>2</sub>	71	87	11.2	0.5 g, 压力 0.2
Au-Zn/SiO <sub>2</sub>	97	91	16.0	MPa, 温度 80℃,
Au-La/SiO <sub>2</sub>	99	92	16.5	反应时间 2 h
Au-Ce/SiO <sub>2</sub>	64	87	10.1	
Au-Pb/SiO <sub>2</sub>	83	88	26.5	MAL 3.0 mL, 甲
第 2 次使用	79	86	26.4	醇 13 mL, 催化剂
第 3 次使用	81	85	25.0	1.0 g, 温度 80℃,
第 4 次使用	80	86	25.0	反应时间 2 h

## 2.4 其他

### 2.4.1 铂催化剂

铂催化剂由日本合成橡胶公司(Japan Synthetic Rubber Co., Ltd.)<sup>[17]</sup>所开发,在 SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、活性炭等载体上负载了铂以及碲、汞、铅、铈中至少一种元素的化合物所制成,组成及性能见表 3。铂催化剂活性不高,选择性及转化率也较差,特别是其价格昂贵使其竞争力降低,因此对其的研究开发相对较少。

表 3 铂催化剂组成及性能

催化剂	MAL 转化率/%	MMA 选择性/%
Pt-Pb/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	75.1	63.9
Pt-Tl/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	66.7	61.9
Pt-Hg/活性炭	74.7	72.0
Pt-Hg/MgO	71.8	76.5
Pt-Te/SiO <sub>2</sub>	53.2	68.7

注:反应温度 55℃,反应时间 24 h。

### 2.4.2 钌催化剂

为取代价格昂贵的 Pd 系催化剂,旭化成公司<sup>[18]</sup>开发了相对便宜的钌催化剂。其制备方法与 Pd 系催化剂类似,均为在载体上负载含钌化合物后用甲醛等还原剂还原,最后再负载其他组分。使用的载体有硅胶、SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub>-MgO 等,其他组分有碲、汞、铅、铋。钌催化剂虽可降低成本,但在相同反应条件下,其转化率及选择性较 Pd 催化剂还有一定差距。

笔者所在课题组正在进行合成 MMA 的研究工作,目前甲基丙烯醛的研究工作已取得小试成果,正

在开展由甲基丙烯醛一步法制备低醇醛比的新型催化剂 MMA 的研究,同时对催化机理进行了探讨,取得了一定的研究进展。

## 3 结语

由甲基丙烯醛一步氧化酯化制备 MMA 较两步法具有多方面优势,而使用高性能的催化剂是优势得以实现的关键。使用钌系及金系催化剂反应条件温和,不需高温,且 MAL 转化率及 MMA 选择性明显高于气相氧化催化剂,使后续分离过程得以简化。金系催化剂与钌系催化剂性能相当,但其制备成本较后者高,并且钌系催化剂再生过程十分简便。因此,钌系催化剂将成为今后的主要发展方向。钌系催化剂存在的主要问题为反应物甲醇需要大大过量,而甲醇的循环使用能耗较大,需进一步改进。

## 参考文献

- [1] 徐德仁,刘艳东.国内外甲基丙烯酸甲酯产业发展前景分析[J].化工技术经济,2005,23(4):16-19.
- [2] 柴国梁.世界甲基丙烯酸甲酯现状及发展趋势[J].化工新型材料,1999,27(8):7-11.
- [3] 梁西良,王素漪,徐虹.甲基丙烯酸甲酯合成及生产[J].化学与黏合,2005,27(1):57-60.
- [4] Asahi Chemical Industry. Preparation of methyl methacrylate: JP, 54024816[P]. 1979-02-24.
- [5] Sir Soc Italiana Resine SPA. Process for the preparation of methyl or ethyl esters of acrylic or methacrylic acid: GB, 1415636[P]. 1975-11-26.
- [6] Nippon Kayaku Kabushiki Kaisa. Simultaneous production of methacrylic acid and a methacrylate or acrylic acid and an acrylate: US, 4088822[P]. 1978-05-09.
- [7] Celanese Corporation. Production of esters from aldehydes using a silver/cadmium/zinc/zirconium catalyst: US, 4440946[P]. 1984-04-03.
- [8] Mitsui Toatsu Chemicals. Production of carboxylic acid ester: JP, 5148184[P]. 1993-06-15.
- [9] Mitsubishi Rayon Corporation. Manufacture of carboxylate ester, involves reacting aldehyde with alcohol in presence of molecular oxygen and catalyst comprising palladium carried on spherical support: JP, 2001233828[P]. 2001-08-28.
- [10] Asahi Chemical Corporation. Catalyst for carboxylate ester manufacture contains small amount of palladium or ruthenium with respect to metal (s) chosen from lead, bismuth, mercury and thallium: JP, 2003260357[P]. 2003-09-16.
- [11] 三菱丽阳株式会社.用于制造羧酸酯的催化剂和羧酸酯的制造方法:中国,1207959[P]. 1999-02-17.
- [12] 李桂花,王洪义,李铭岫.甲基丙烯醛氧化酯化制甲基丙烯酸甲酯催化剂的制备与应用[J].应用化学,2005,22(7):744-748.

(下转第 26 页)

稳定。TiO<sub>2</sub> 无臭、无毒、化学稳定性好,但它的禁带宽度较大(3.2 eV),只能利用太阳光中的紫外光部分,太阳能利用率不高。但是通过非金属掺杂以调节半导体禁带宽度,从而使催化剂的吸收边延伸到可见光区。Bonamali 等<sup>[4]</sup>研究了 ZnO 半导体光催化剂,实验证明,其光催化活性可与 TiO<sub>2</sub> 相媲美。Besekhouada 等<sup>[5]</sup>制备了颗粒均匀且具有良好黏附性的 Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> 多晶膜,其禁带宽度为 1.28 eV,与太阳光谱极其匹配,在 Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> 表面负载 Pt 后其光催化活性提高 25%。

## 2.2 无机层状化合物半导体光催化材料

离子交换层状铌酸盐 A<sub>4</sub>Nb<sub>6</sub>O<sub>17</sub> (A = K、Rb) 是由 NbO<sub>6</sub> 八面体单元经氧桥连接构成的二维层状结构材料,其独特的结构是交替出现的层状空间,这种由 NbO<sub>6</sub> 构成的层间带负电荷,由于电荷的平衡需要,带正电荷的阳离子(K<sup>+</sup>、Na<sup>+</sup>、Li<sup>+</sup>)出现在层与层间。K<sub>4</sub>Nb<sub>6</sub>O<sub>17</sub> 结构上交替出现 2 种不同的层空间,即层间 I 和层间 II。层间 I 中 K<sup>+</sup> 可被 Li<sup>+</sup>、Na<sup>+</sup> 和一些多价阳离子所替代;而层间 II 中的 K<sup>+</sup> 仅可被 Li<sup>+</sup>、Na<sup>+</sup> 等 1 价阳离子交换。在光催化反应中,反应物分子容易进入 K<sub>4</sub>Nb<sub>6</sub>O<sub>17</sub> 的层状空间。无负载的 K<sub>4</sub>Nb<sub>6</sub>O<sub>17</sub> 在紫外光照射下能使纯水发生水解。当在 K<sub>4</sub>Nb<sub>6</sub>O<sub>17</sub> 上负载 0.1% (质量分数) Ni 后(禁带宽度为 3.3 eV),光催化活性显著增强,分解水的最高量子效率达到 5% (330 nm),远高于 Ni-SrTiO<sub>3</sub> 体系分解水的最高量子效率(在 1% 左右)。具有类似结构的 Rb<sub>4</sub>Nb<sub>6</sub>O<sub>17</sub> 负载 Ni 后,在紫外光照射下分解水的量子效率为 10% (330 nm)<sup>[6]</sup>。

分子通式为 A[M<sub>n-1</sub>Nb<sub>n</sub>O<sub>3n+1</sub>] (A = K、Rb、Cs; M = Ca、Sr、Na、Pb 等, n = 2 ~ 4) 的钙钛矿型铌酸盐光催化剂由带负电荷的钙钛复合氧化物层和带正电的层间金属离子组成,禁带宽度为 3.2 ~ 3.5 eV。该类催化剂交换质子和负载 Pt 后,能显著提高光解水制氢的效率,是一种活性较高的光催化分解水催化剂。

分子通式为 A<sub>2-x</sub>La<sub>2</sub>Ti<sub>3-x</sub>Nb<sub>x</sub>O<sub>10</sub> (A = K、R、Cs; x = 0、0.5、1.0) 的层状钙钛矿光催化剂能自发水合,较好地分解水制得氢气和氧气。这类光催化剂的禁带宽度是 3.4 ~ 3.5 eV,由层间碱金属阳离子和带负电荷的二维层状氧化物组成,经 Ni 修饰的 K<sub>2</sub>La<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>10</sub> 在负载的镍粒上能产生氢气,而氧气则在层间产生。Rb<sub>2</sub>La<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>10</sub> 是具有钙钛矿结构的层状光催化剂,禁带宽度在 3.4 ~ 3.5 eV,负载的 Ni 并不能进入层间,而是在光催化剂粒子的表面,光照该催化体系时,水还原放出 H<sub>2</sub> 的反应发生在光催化剂外表面层的镍粒子上,而 O<sub>2</sub> 在层间析出, Ni (质量分数 4%) - Rb<sub>2</sub>La<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>10</sub> 光催化分解水的量子效率高达 30% (330 nm)<sup>[7]</sup>。

层状钛酸盐光催化剂(如 K<sub>2</sub>TiO<sub>9</sub>)的主体结构由 TiO<sub>6</sub> 八面体所组成,4 个 TiO<sub>6</sub> 八面体组成一个单元,单元与单元之间通过共角相连,形成主体带负电的层状结构。层间分布着反应活性较高的 K<sup>+</sup>,可对层间的纳米级反应空间进行修饰。BaTiO<sub>9</sub> 是一种具有五边形隧道结构的光催化剂。

具有三金红石型结构的层状光催化剂 LiMWO<sub>6</sub> (M = Nb 或 Ta) 是一类新型的层状化合物。当该类材料被质子化后,邻近层板间会发生相对滑移,从而导致层板间距变宽,且质子化后具有较强的 B 酸性,有机碱分子可进入层间,有利于其层间的修饰。Wang 等<sup>[8]</sup>分别运用分步插层、层间共沉淀和水热等方法成功对该类材料进行层间修饰,所制得的各种层状复合材料均有较高的光催化活性,其中 TiO<sub>2</sub>/Pt/HTaWO<sub>6</sub> 层状光催化复合材料悬浮在 10% (体积分数) 甲醇溶液中,经 400 W 汞灯照射 5 h,可释放 1 100 cm<sup>3</sup> 的氢气,若用可见光照射,可释放 70 cm<sup>3</sup> 以上的氢气。

Kato 等<sup>[9]</sup>研究发现,钽酸盐光催化剂具有较高的分解水产氢的活性。研究表明,ATaO<sub>3</sub> (A = Li、Na 和 K) 具有钙钛矿结构, SrTa<sub>2</sub>O<sub>6</sub> 为层状钙钛矿结构,

(上接第 24 页)

- [13] Asahi Chemical Corporation. Catalyst for manufacture of carboxylate ester, consists of complex oxide containing zirconium, silicon, aluminum and magnesium as support: JP, 2003305366[P]. 2003 - 10 - 28.
- [14] Mitsubishi Rayon Corporation. Manufacture of carboxylate ester, involves reacting aldehyde with alcohol in presence of molecular oxygen and catalyst comprising palladium carried on spherical support: JP, 2001233828 [P]. 2001 - 08 - 28.
- [15] Mitsui Chemicals Inc. Manufacture of carboxylate: JP, 2000154164[P].

2000 - 06 - 06.

- [16] 日本触媒株式会社. 用于制造羧酸酯的催化剂以及制备羧酸酯的方法: 中国, 1516619[P]. 2004 - 07 - 28.
- [17] Japan Synthetic Rubber Co Ltd. Selective carboxylic ester preparation in high yield by reacting aldehyde with alcohol in presence of oxygen using platinum-based catalyst: JP, 57048937[P]. 1982 - 03 - 20.
- [18] Asahi Chemical Corporation. Manufacture of carboxylate e. g. methyl methacrylate, involves reacting aldehyde and alcohol in presence of molecular oxygen and ruthenium catalyst: JP, 2001220367[P]. 2001 - 08 - 14. ■