



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 89108263.8

[51]Int.Cl⁵

C07C209 / 16

[45]授权公告日 1994 年 1 月 12 日

[24]颁证日 93.11.7

[21]申请号 89108263.8

[22]申请日 89.10.31

[73]专利权人 日本化学工业株式会社

地址 日本东京

[72]发明人 足名芳郎 藤田武之 丹羽浩信

稻垣毅 二阶堂雄康

B01J 29 / 08

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利代

B01J 29 / 18

理部

代理人 孙令华

说明书页数:

附图页数:

[54]发明名称 保持沸石催化剂活性的方法

[57]摘要

提供一种在沸石催化剂至少用作催化剂之一的由甲醇和氨制造甲胺的过程中保持沸石催化剂活性的方法,该方法包括控制流入沸石催化层中的醛化合物杂质的数量,使其折算成甲醛的量约为 0.15 克 / 小时。公斤催化剂或少于此量。

权利要求书

1.一种在沸石催化剂至少用作催化剂之一的由甲醇和氨制造甲胺的方法中保持沸石催化剂活性的方法,该方法包括控制流入沸石催化剂层中的醛化合物杂质的数量,使其折算成甲醛的量约为0.15克/小时,公斤催化剂或小于此量。

2.权利要求1的方法,其中的沸石催化剂对由甲醇和氨生成的一甲胺或二甲胺具有分子形状选择性。

3.权利要求2的方法,其中沸石催化剂系选自丝光沸石、Fu-1、菱沸石、毛沸石、Rho、ZK-1、A沸石和插晶菱沸石。

4.以上权利要求中任何一权利要求所述的方法,其中非沸石固体酸催化剂与沸石催化剂一起使用。

5.权利要求1—3中任何一权利要求所述的方法,其中醛化合物的量控制在0.01克/小时,公斤催化剂或小于此量。

6.权利要求1—3中任何一权利要求所述的方法,其中利用催化剂由甲醇和氨制造甲胺是在230~350℃的温度、1~50大气压和N/C比(氮原子数与碳原子数之比)为1~3、空间速度为600~2000/小时和甲醇转化率为80~98%的条件下进行的。

本发明涉及在使用沸石催化剂由甲醇和氨制造甲胺类化合物的方法中保持沸石催化剂的活性的方法,更具体地说,本发明涉及一种通过抑制在通常条件下不可避免的特定杂质对应体系的污染来保持沸石催化剂活性的方法。

通常,甲胺类化合物是使用硅铝催化剂之类的固体酸催化剂由甲醇和氨在5~40大气压和350~450℃的条件下制得的。反应结果根据与氨的氮原子相结合的甲基数的不同而生成三种甲胺,即一甲胺、二甲胺和三甲胺(以下简称为MMA、DMA和TMA)。这些甲胺都可用作多种溶液、药物、有机合成、染色助剂、表面活性剂等的中间产品。但是,在日本,DMA主要是大量用作制造二甲基甲酰胺的原材料,对DMA的要求量比对MMA和TMA的需求大得多,估计约大9倍。但

在采用上述固体酸催化剂的情况下,反应产物的组成是由热力学决定的,在通常条件下同时生成几乎是等量的MMA、DMA和TMA。因此,大部分生成的MMA和TMA经分离后返回反应体系,再用作原材料。而且,考虑到反应的平衡,为了有利于生成DMA,需要使用大大过量的氨。这样就有过量的甲胺和未起反应的氨需要分离和循环,从而使反应装置加大,并使该方法消耗大量能源。关于这种方法的详细情况可参见例如“Hydrocarbon Processing”,1981, Nov, 1985。

除了上面所述的反应是受热力学平衡控制的“常用催化方法”之外,不久前人们研制出一种利用沸石催化剂的形状选择性以制得主要含有伯胺或仲胺(MMA或DMA)的不平衡产物的方法。该方法所用的催化剂是孔径介于伯胺或仲胺与叔胺的临界分子大小之间的沸石(结晶硅铝酸盐)使叔胺分子不能扩散到微孔之外,从而有选择性地制得伯胺或仲胺。使用该方法能不受热力学平衡的控制而有选择性地制得DMA,它具有多种优点,例如使需要循环的MMA和TMA的量大大减少,过量氨的用量也大大减少,且缩小规模,节约能源。迄今人们提出的利用这种沸石作催化剂的特种方法有:用ZSM-5或ZSM-21作催化剂以主要制得MMA的方法(美国专利第4,082,805号);用丝光沸石、镁碱沸石、毛沸石或斜发沸石作催化剂以主要制得MMA的方法(日本专利公开第56-113747号)和用插晶菱沸石作催化剂以主要制得MMA的方法(欧洲专利第107457号)用以主要制得DMA的特定方法有:用低粘合剂A沸石作催化剂(日本专利公开第58-69846号)、用Fu-1作催化剂(日本专利公开第54-148708号)、用丝光沸石作催化剂(日本专利公开第58-49340号)、用丝光沸石或斜发沸石作催化剂(日本专利公开第57-416944和59-21005号)以及用RLO、ZK-5、菱沸石或毛沸石作催化剂(日本专利公开第61-254256号)等方法。

虽然有关使用能产生不平衡反应产物组成的催化剂以制造甲胺的方法的报告很少,但Fujita等人在“Catalysts”Vol.129, NO.4 (1987)中对这种方法的一般情况作了描述。在这种方法中,对DMA的选择性比常用的方法(即热力学平衡方法)提高约2倍,而对TMA的选择性则降低到常

用的方法的 $1/5$ 左右, 然而, 由于所用的沸石催化剂对 TMA 的选择性非非常有限的, 且返回反应体系的 TMA 对该催化剂不具有明显的反应性, 因而在该催化剂存在的情况下 TMA 的产率 (相对于 DMA 而言) 限于极窄的范围内。为了解决这一问题并能制得具有给定比例的较宽范围的各种甲胺, 人们建议将常用的受平衡控制型催化剂 (非沸石催化剂) 与一种沸石催化剂一起使用, 二者可以同时使用或先后使用 (日本专利公开第 57-169445 号)

使用沸石催化剂的制造甲胺的方法的有特色的优点之一是反应在低于先有技术所采用的温度下进行。这是因为分子形状选择性效应在低温下提高, 且焦炭副产物的生成量随反应温度的降低而减少, 因而使催化剂的使用寿命延长。另一特点是不象常用的方法那样让甲醇完全起反应, 一般将甲醇的转化率限于 $80\sim 98\%$ 。这是因为在转化率超过 98% 的情况下, 分子形状选择性效应急剧下降。因此, 在大多数情况下, 都是将未起反应的甲醇进行分离、回收并循环返回反应体系重新使用。

一般, 焦炭是在沸石催化剂的表面上生成的, 生成量较大, 会对沸石的催化活性产生很明显的影晌。人们发现特别是象丝光沸石那样具有一维孔结构的沸石更易于被焦炭减活化。工业上使用沸石催化剂生产甲胺时, 即使采用 300°C 或 300°C 以下的那样很低的温度以限制焦炭的生成, 催化剂的使用寿命一般仍少于 $2\sim 3$ 个月。因此要有效地利用沸石催化剂是非常困难的。

迄今人们已提出多种方法来控制焦炭在沸石催化剂表面上的生成量或减少其影响。例如, 所研究的方法有: 引入 $\text{P}\alpha$ 或 P 之类的第三种物质 [Ono, "KAGAKO TO KOGYO (化学与工业)", 38, 100 (1985)], 控制催化剂的酸性性质 (酸强度分布) [Sawa 等人, 第 58 届催化剂讨论会会刊 (A), 使催化剂外表面活性有选择地中毒 [Dtjaifve 等人, J.Catal.70, 123 (1981)], 调节沸石晶体的大小 [Sugimoto 等人, "Shokubai (催化剂)" Vol. 25, 13p (1983)] 和调节催化剂的水性质和疏水性质 [Okazaki 等人, "Shokubai", Vol.25, 4p (1983)]。然而, 这些方法都不能从根本上解决沸石催化剂被焦炭减活化这一问题。在实践中在使用沸石催化剂的方法中需要有使催化剂再生的工序,

以使沸石催化剂不断地或经常地再生。在制造甲胺的方法中, 由于前面说过的原因通过反应塔的气体流量相对于排出量来说是相当大的, 但从生产成本和产量来看, 使催化剂定期地或经常地再生是不利的。因此需使工厂能在不必使催化剂再生的情况下连续生产很长时间。

本发明就是要解决使用沸石催化剂制造甲胺的方法中沸石催化剂使用寿命短的问题。本发明的目的是提供一种能延长该制造方法中所用沸石催化剂的使用寿命并避免在生产过程中使沸石催化剂再生或使用再生周期缩短的方法。

本发明人对上述问题进行大量的研究工作的结果, 发现在采用沸石催化剂制造甲胺的方法中, 在许多碳化合物的副产物中, 以醛类化合物特别是甲醛与焦炭的生成的关系最为密切, 并发现通过控制这类化合物流入催化剂层中的数量, 使其不超过特定的量, 能大大延长沸石催化剂的使用寿命。

因此, 本发明提供一种在沸石催化剂至少用作催化剂之一的、由甲醇和氨制造甲胺类化合物的过程中保持沸石催化剂的活性的方法, 该方法包括控制流入沸石催化剂层中的醛类化合物杂质的数量, 使其折标成甲醛的量约为 0.15 克/小时, 公斤催化剂或小于此量。

在图 1 中, 用曲线表示减活化常数和活性半衰期 (消耗甲醇的反应的速度常数降低一半所经的时间) 与流入反应器的甲醛量的关系, 图中横坐标表示甲醛量, 左面的纵坐标表示减活化常数 $b/b_{\text{HCHO}=0}$ (当甲醛量为 0 时, 减活化常数为 1), 右面的纵坐标表示活性半衰期 $\theta/\theta_{\text{HCHO}=0}$ 。图 2 为本发明的方法的较好的实施例的工艺流程图, 在该实施例中受平衡控制的非沸石催化剂与沸石催化剂一起使用。

在制造甲胺类的过程中, 有少量副产物生成, 例如低级烃 (如甲烷或乙烷)、氢、一氧化碳、二氧化碳、二甲醚、醛类化合物 (特别是甲醛)、高级胺和芳香烃 (例如苯、甲苯、二甲苯) 等。采用沸石催化剂时, 这种杂质的生成量仅为采用常用的非晶形固体酸催化剂时的 $1/2\sim 1/10$ 左右, 这可能是由于沸石催化剂具有形状选择性且采用的反应温度较低。

一般, 反应体系不管是被那一些碳化合物污染, 都会对催化剂的使用寿命产生不良的影响, 这

是因为这些化合物为生成碳的反应提供了原料。根据本发明人所进行的研究,已发现在制造甲胺类化合物的方法中可能污染反应体系的非醛类的碳化合物对催化剂的使用寿命的影响远比醛类化合物的影响为小,另一方面,发现醛类化合物,特别是甲醛,即使是以微量存在时,也会大大促进碳的生成,从而大大影响催化剂的使用寿命,而其他碳化合物以这样的微量存在时根本不会影响碳的生成。我们注意到这种醛类化合物在反应器入口处的量一般不到流入反应器的杂质总量的百分之几。

使催化剂层污染的甲醛主要是作为甲胺的合成反应的副产物生成的。在采用沸石催化剂(如丝光沸石)和反应温度约为 300°C 的情况下,甲醛或其化合物在气态反应产物中的含量约为200~300PPM或大于此量。由于在通常的纯化条件下不可能将其分离并消除,因此几乎全部这类醛化合物都留在未回收的甲醇流中。在工业上采用沸石催化剂生产甲胺的过程中,每公斤催化剂每小时夹带的甲醛化合物的量折算成甲醛量约为0.4克/小时。公斤催化剂或高于此数。一般,用作原材料的氨和甲醇的实际纯度不会引起什么问题,只要它们是工业级就可以。但甲醛却可能使反应体系污染,因为不仅对乙酰基化合物的标准要求不严格,而且对甲醛没有提出任何标准。在大多数的情况下,由同一工厂或不同工厂回收的甲醇很可能被醛类化合物污染。例如,由通常位于甲胺制造厂附近的二甲基甲酰胺制造厂回收的甲醇含有大量醛类化合物,该甲醇用作甲胺的原料时就须除去其所含的这些醛化合物。为了能在很宽的生产比例范围内生产甲胺,常将通常的平衡型催化剂所用的反应器与用于沸石催化剂的反应器结合使用。在这种情况下,常用的催化剂(非晶形固体酸催化剂)产生的甲醛比沸石催化剂所产生的多(常用的催化剂在 400°C 反应温度下所产生的甲醛量为沸石催化剂在 300°C 下所产生的甲醛量的10倍以上)。因此,反应体系可能从常用催化剂反应塔中出来的流出物中所含的醛类化合物污染。

正如下面所描述的那样,本发明通过将流入催化剂床中的这类醛化合物的数量限制在特定量以下而大大地延长沸石催化剂的使用寿命。

附图中的图1是表示为研究甲醛对沸石催化剂的使用寿命的影响而进行的实验的结果的曲线。它

描述了沸石催化剂的减活化常数活性半衰期(消除甲醇的反应的速度常数降低一半所经的时间)与流入反应器的甲醛量的关系。从该图可明显地看出,当甲醛的流入量超过约0.2克/小时,公斤催化剂时,减活化速度急剧增加。还可注意到,如果没有采取任何措施来防止反应体系被醛类化合物污染,也就是说,甲醛的流入量超过0.4克/小时,公斤催化剂左右,那么反应活性半衰期(反应速度常数 K 降低一半所经的时间,但对甲醇来说消耗甲醇的反应须是第一级反应)仅为采用不含醛类化合物原料时的25%。将甲醛的流入量控制到0.15克/小时,公斤催化剂便使半衰期提高到60%。因此,将甲醛的流入量控制到0.15克/小时,公斤催化剂能使沸石催化剂的使用寿命延长2倍或以上,而将甲醛的流入量控制到0.01克/小时,公斤催化剂则能使沸石催化剂的使用寿命延长4倍或4倍以上。

因此,本发明的在沸石催化剂至少用催化剂之一的制造甲胺的方法中保持沸石催化剂的活性的方法,是控制可能使反应体系污染的许多化合物中的醛类化合物、特别是甲醛化合物的量,使其流入催化剂层中的量仅为0.15克/小时,公斤催化剂或小于此量,较好的是0.1克/小时,公斤催化剂或小于此量,更好的是0.05克/小时,公斤催化剂或小于此量,最好是0.01克/小时,公斤催化剂或小于此量,此上均指折算成 HCHO 的量。

本发明适用于使用沸石催化剂或将沸石催化剂与硅铝催化剂之类的受平衡控制的催化剂一起使用的制造甲胺的方法。

用于本发明的沸石催化剂应对甲胺的合成具有活性象Y型沸石和丝光沸石那样。这类沸石催化剂中特别包括那些对甲胺的合成反应具有分子形状选择性的沸石,即丝光沸石、Fu-1、菱沸石、毛沸石、Rho、ZK-1、A沸石和插晶菱沸石。

本发明的反应是在低于常用方法的温度下进行的,例如在 $230\sim 350^{\circ}\text{C}$ 下,最好在 $250\sim 320^{\circ}\text{C}$ 下进行,其他反应条件是:压力为1—50大气压,最好为5~30大气压, N/C 为1~3(反应体系中氮原子数与碳原子数之比),空间速度为600~2000/小时,甲醇转化率为80~98%。醛类化合物是靠精确的精馏或用碱、亚硫酸氢钠等进行化学处理而清除的。

本发明的方法可如图 2 所示, 同时使用沸石催化剂和非沸石固体酸催化剂。

更具体地说, 将在纯化系统中分离出甲胺产物后留下的全部或大部分再循环胺和未起反应的氨经管线 8 与经管线 1 进给的作为原材料的甲醇和氨一起通过管线 2 加入沸石催化剂反应器 (Z_R)。将大体上全部从甲醇回收塔 (M) 回收且未经精馏的未起反应的甲醇 (含有醛类化合物) 经管线 10 通过管线 5 加入一非沸石固体酸催化剂反应器 (A_R) 中。同时, 也经管线 11 将剩余的再循环胺和未起反应的氨 (二者是经管线 8 进给的) 和 (或) 经管线 4 进给的由沸石催化剂反应器 (Z_R) 中得到的部分产物一起通过管线 5 加入该非沸石固体酸催化剂反应器 (A_R) 中。

使沸石催化剂反应器 (Z_R) 中所得的全部或大部分产物和非沸石固体酸催化剂反应器 (A_R) 中所得的全部分产物分别经管线 3 和管线 6, 然后又一起通过管线 7 进入纯化系统 (D)。在纯化系统 (D) 中, 甲胺产物通过管线 12 回收, 而从其中分离出来的再循环胺和未起反应的氨则按上述方法输送, 并将未起反应的甲醇送入甲醇回收塔 (M) 中。

本方法不需要在甲醇回收塔中将醛类化合物精心分离出来。与回收的甲醇一起流入非沸石固体酸催化剂反应器中的醛化合物在那里分解而决不会影响该催化剂的活性稳定性。

用于这里的非沸石固体酸催化剂的例子是主要含有二氧化硅和 (或) 氧化铝的多孔固体酸催化剂, 如 γ -氧化铝和硅铝催化剂。所采用的反应条件包括 350~450℃, 最好是 370~420℃ 的温度和 1~50 大气压, 最好是 5~30 大气压。需要的话, 可将未用过的甲醇或氨加入此反应中。

使用沸石催化剂时所需的反应条件如前所述。

现在参照下面的实施例和比较实例对本发明作更为详细的说明。

比较实例 1

将 74 毫升直径约为 5 毫米的丸状 Na—H 型丝光沸石 (钠含量: 0.7% (重量)) 与具有同样粒径的一种惰性固体稀冲淡剂一起装入一长度为 800 毫米的 1/2B 不锈钢反应管中, 然后使含有 300PPm 或 880PPm 甲醛的由氨、甲醇、MMA、DMA 和 TMA (NH_3 / MMA / DMA / TMA / 甲

醇 = 46.0 / 12.2 / 0.1 / 36.7% (重量)) 组成的混合物在 320℃ 反应温度和 19KSCG 的压力下连续通过该反应管以进行反应。每隔一定时间从流出物中取样, 用气相色谱法分析未起反应的甲醇量, 并测定活性随时间变化的情况, 该活性是用就甲醇而言的第一级反应的速度常数表示的, 其结果示于表 1 (5) 和 (6) 中。

实施例 1

使用与比较实例 1 相同的反应器和催化剂, 在同样的条件下使含有 0~90PPm 甲醛的由氨和甲醇组成的类似混合物通过反应器以进行反应。活性随时间而变化的结果示于表 1 (1) ~ (4) 中。

比较实例 2

使用与比较实例 1 相同的反应器和催化剂, 在同样的条件下使由氨、甲醇、MMA、DMA 和 TMA 组成的类似的混合物通过该反应器, 并将表 2 (1) 中所示的脂族烃加入, 或使该脂族烃与上述混合物同时通过。活性随时间而变化的结果示于表 2 (1) 中。

比较实例 3

使用与比较实例 1 相同的反应器和催化剂, 在同样的条件下使含有表 2 (2) 中所示的芳香烃的甲氨、甲醇、MMA、DMA 和 TMA 组成的类似混合物连续通过该反应器以进行反应。活性随时间而变化的结果示于表 2 (2) 中。

(表 1、表 2 见文后)

在比较实例 1 中, 考虑到没有采取从反应体系中清除杂质的措施, 在含有纯氨、甲醇和甲胺的原材料中加入 0.4 克 / 小时, 公斤催化剂以上的甲醛, 然后使该原材料在沸石催化剂上在 320℃ 下进行反应 (等温反应), 以测定减活速度。用甲醇的第一级反应 (反应速度常数 K (1/秒)) 估计反应活性, 用指数减活化 [$K: K_0 \exp(-bt)$, b : 减活化常数 (1/天), t : 所经的时间 (天)] 估计减活化的型式。催化剂的使用寿命用于其对于含有不含杂质的纯氨 / 甲醇 / 甲胺的原材料的活性半衰期 (使 K 降至 $1/2K$ 所需的时间) 比 $\theta / \theta_{\text{HCHO}=0}$ 和减活化常数比 $b / b_{\text{HCHO}=0}$ 表示。

在实施例 1 中, 在使甲醛的流量少于实际情况下进行试验。图中用曲线表示了比较实例 1 和实施例 1 的结果。从该图可以明显地看出当甲醛的流入量约为 0.4 克 / 小时, 公斤催化剂时, $\theta / \theta_0 = 0.25$

(此时催化剂的使用寿命约为 2.5 个月), 甲醛流入量大于此数时, 减活化速率急剧上升。另一方面, 当甲醛的流入量为 0.15 克/小时·公斤催化剂时, θ/θ_0 约为 0.6。换言之, 催化剂的使用寿命延长约 2.4 倍。这相当于催化剂具有约 6 个月的寿命, 这从工业观点来看几乎是令人满意的。而且, 当甲醛的流入量为 0.05 克/小时·公斤催化剂时, θ/θ_0 增至约 0.8; 并且当甲醛流入量为 0.01 克/小时·公斤催化剂时, θ/θ_0 几乎等于 1, 这表明催化剂寿命延长约 4 倍。这相当于催化剂具有约 1 年或 1 年以上的寿命, 这从工业观点来看是足以令人满意的。

在比较实例 2 和 3 中, 用可能使反应体系污染的非醛类含碳化合物即脂族烃和芳香烃测定类似的影响。这些化合物, 即使其含量比甲醛化合物大得多时, 也不会明显地影响催化剂寿命。因此, 可以清楚地理解, 只有醛化合物对催化剂寿命有特殊的影响, 即使其以微量存在也是这样。

比较实例 4

将约 60 毫升的直径约为 3 毫米、长度约为 10 毫米的圆柱状 Y 型沸石 (HY) 与一种直径约为 5 毫米的惰性固体冲淡剂一起装入一与比较实例中所用相同的反应管中, 并在同样的条件下使含有 300ppm 或 2000ppm 甲醛的与比较实例 1 中所用相似的原材料连续进行反应。活性随时间而变化的结果如表 3 (3) 和 (4) 所示。

实施例 2

采用与比较实例 1 相同的做法和与比较实例 4 相同的催化剂, 使含有 0~90ppm 甲醛的由氨、甲醇和甲胺组成的类似混合物连续通过, 以进行反应。活性随时间而变化的结果示于表 3 (1) 和 (2) 中。

(表 3 见文后)

表 1

	编号	甲醛		所经反 应时间 t(天)	反应速度 常数比 K/K_0	减活化 常数 $b(1/\text{天})$	减活化 常数比 $b/b_{\text{HCHO}=0}$	活性半 衰期比 $\theta/\theta_{\text{HCHO}=0}$
		(PPm)	克/小时· 公斤催化剂					
实施例 1	(1)	0	0	3.0	0.962	0.0128	1	1
	(2)	5	0.006	35.0	0.628	0.0133	1.04	0.96
	(3)	36	0.045	5.8	0.916	0.0157	1.18	0.85
	(4)	90	0.11	6.0	0.887	0.0193	1.51	0.66
	(5)	300	0.38	19.0	0.401	0.0482	3.77	0.27
比较实例 1	(6)	880	1.10	1.1	0.396	0.826	64.5	0.015

K_0 :反应刚开始后的反应速度常数

K :反应开始 t (天)后的反应速度常数

b :减活化常数 $K = K_0 \exp(-bt)$

$b_{\text{HCHO}=0}$:甲醛含量为 0 ppm 时的减活化常数

θ :活性半衰期($K = K_0/2$ 时的 t)

$\theta_{\text{HCHO}=0}$:甲醛含量为 0 ppm 时的活性半衰期

表 2

	编号	添加剂			t (天)	K/K_0	b (1/天)	b/b_0	θ/θ_0
		化合物	PPm						
比较实例 2	(1)	甲烷	470	12	10	0.869	0.014	1.08	0.93
		乙烯	150						
		丙烯	340						
		1-丁烯	8600						
比较实例 3	(2)	甲苯	2000	6.3	6.5	0.915	0.014	1.08	0.93
		二甲苯	3000						

b_0 :不含添加剂时的减活化常数

θ_0 :不含添加剂时的活性半衰期

表 3

	编号	甲醛		所经反应时间 t(天)	反应速度 常数比 K / K_0	减活化 常数 $b(1 / \text{天})$	减活化 常数比 $b / b_{\text{HCHO}-0}$	活性半 衰期比 $\theta / \theta_{\text{HCHO}-0}$
		(PPm)	克 / 小时 · 公斤催化剂					
实施例 2	(1)	0	0	3	0.967	0.0112	1	1
	(2)	90	0.13	3	0.952	0.0164	1.46	0.68
比较实例 4	(3)	300	0.45	3	0.886	0.0404	3.61	0.28
	(4)	2000	3.0	3	0.080	0.842	75.2	0.013

K_0 :反应刚开始后的反应速度常数

K :反应开始 t(天)后的反应速度常数

b :减活化常数 $K = K_0 \exp(-bt)$

$b_{\text{HCHO}-0}$:甲醛含量为 0 ppm 时的减活化常数

θ :活性半衰期($K = K_0 / 2$ 时的 t)

$\theta_{\text{HCHO}-0}$:甲醛含量为 0 ppm 时的活性半衰期

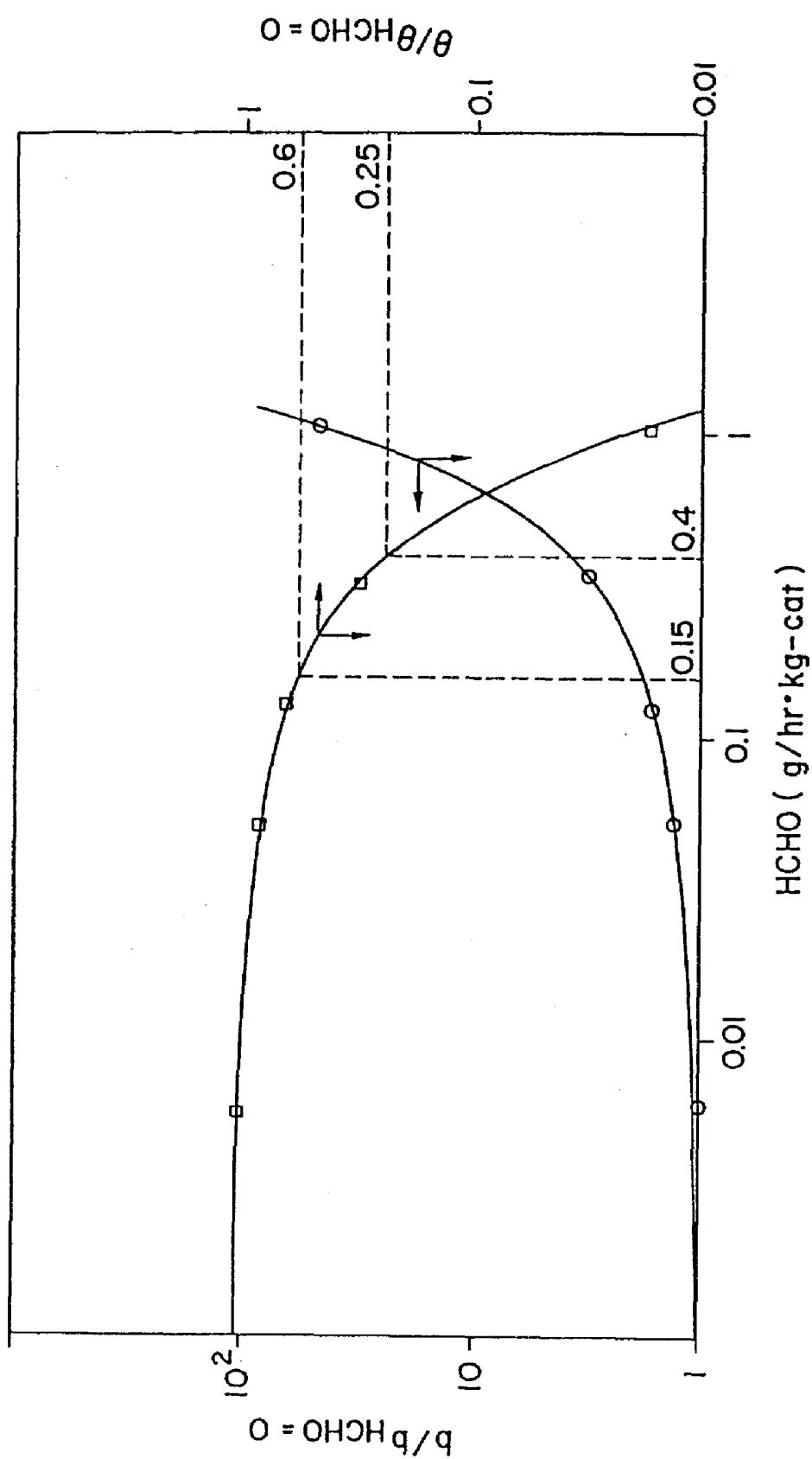


图. 1

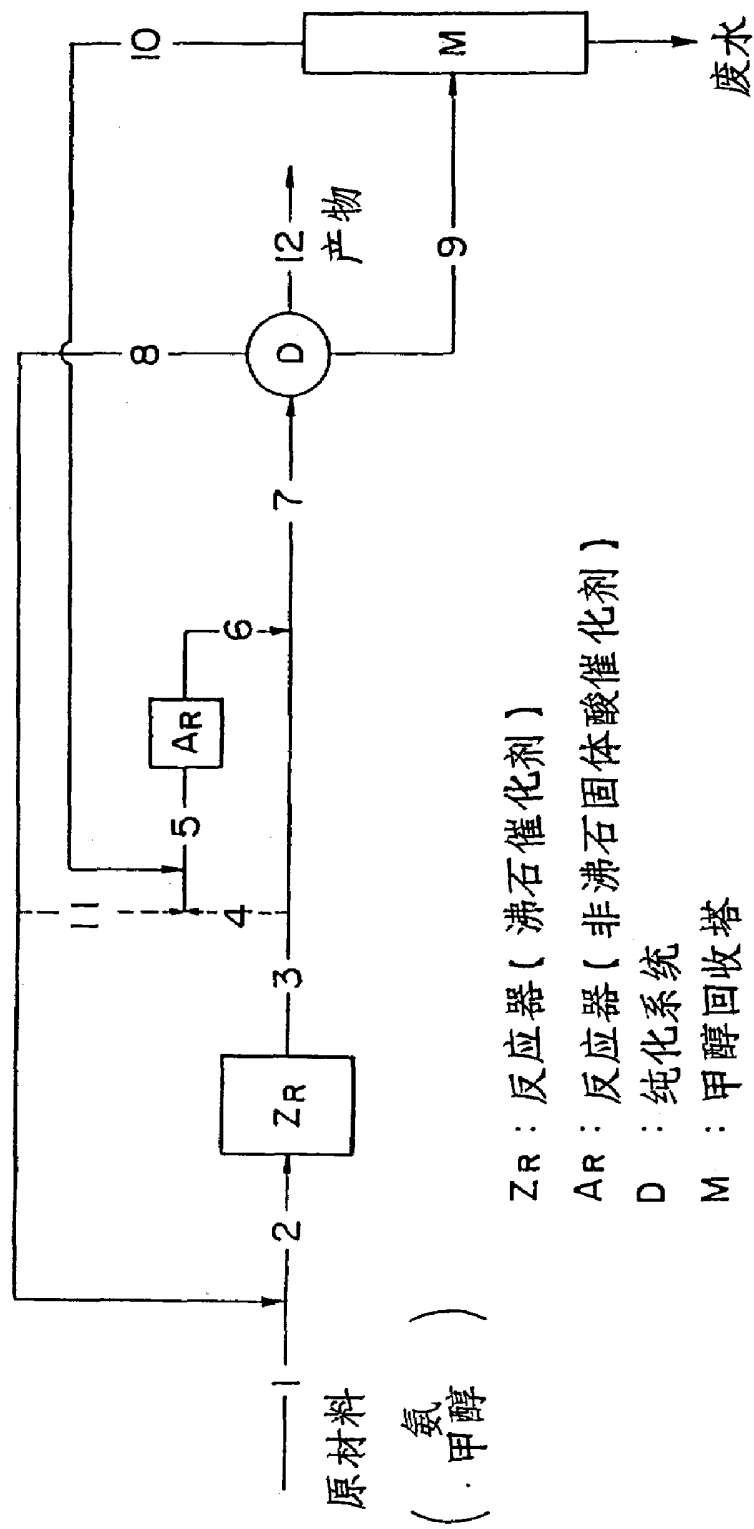


图 . 2