

电解银催化甲醇氧化制甲醛实验的课程思政设计

刘永梅*, 孙立森, 黄镇, 涂涛*

复旦大学化学系, 上海 200433

摘要: 将具有工业生产特色的“电解银催化甲醇选择性氧化”转化为一个综合的物理化学实验, 通过实验学生可以掌握气固相反应装置运行的规范操作及反应条件的控制对催化性能的调控, 推动了工科和理科融合渗透。同时引导学生理解催化技术对提高工业生产经济效益和可持续绿色发展的重要意义, 该实验的开展可以强化学生学以致用意识, 增强对化工生产问题的综合性和复杂性的认识, 还可以培养学生团队意识和合作能力, 培养科技创新促进化工生产的意识和抓住事物本质从根本上解决问题的意识, 强化学生的学科素养和社会责任感。

关键词: 电解银; 催化氧化; 甲醇氧化

中图分类号: G64; O6

Curriculum-Based Ideological and Political Design for the Experiment of Methanol Oxidation to Formaldehyde Catalyzed by Electrolytic Silver

Yongmei Liu*, Lisen Sun, Zhen Huang, Tao Tu*

Department of Chemistry, Fudan University, Shanghai 200433, China.

Abstract: Transforming the electrolytic silver-catalyzed selective oxidation of methanol into a comprehensive physical-chemical experiment, a process characteristic of industrial production, which allows students to master standard operations of gas-solid phase reaction equipment and understand how to control reaction conditions for modulating catalytic performance, thereby fostering the integration of engineering and basic sciences. This experiment also guides students to appreciate the significance of catalysis in enhancing economic benefits in industrial production and promoting sustainable green development. Executing this experiment reinforces students' understanding of the applicability of their knowledge, deepens their insight into the integrative and complex nature of chemical engineering challenges, and nurtures team spirit and collaborative skills. Moreover, it instills in students the awareness of technological innovation as a driver for advancing chemical production, and the acumen to address problems at their core. Ultimately, this approach strengthens students' disciplinary literacy and sense of social responsibility.

Key Words: Electrolysis silver; Catalyze oxidation; Oxidation of methanol

1 引言

催化技术作为化学工业的基石, 是节能、降耗、减排的有效措施, 在化学工业可持续发展和国民经济绿色发展的征程中扮演重要角色, 广泛应用于石油化工、能源、高分子材料、制药以及环境保护等诸多领域^[1,2]。电解银催化甲醇选择性氧化实验的开展, 可以促使学生加深对多相催化原理和

收稿: 2023-08-01; 录用: 2023-08-15; 网络发表: 2023-09-22

*通讯作者, Emails: ymliu@fudan.edu.cn (刘永梅); taotu@fudan.edu.cn (涂涛)

基金资助: 基础学科拔尖学生培养试验计划2.0 2022年研究课题

应用, 以及催化研究对促进实际生产的重要性的理解。这对培养学生勇于揭示科学本质的科学思维、学以致用服务社会的责任感具有重要意义。

虽然甲醛常被诟病为有害物质, 但它却是非常重要的有机化工基础原料, 广泛地用于生产酚醛树脂、密胺树脂等热固性树脂以及农药、医药及染料等行业^[3-5]。我国甲醛工业始于20世纪50年代, 随着下游产品新工艺的开发, 对甲醛生产提出新的要求, 而且工人需要用苛刻条件回收利用催化剂, 以及面临危及人身安全的隐患。20世纪70年代, 复旦大学化学系与上海溶剂厂共同研发了新一代催化剂——电解银催化剂, 该催化剂具有生产易控、活性好、选择性高、单耗低、无污染的特点, 该催化剂的创新使我国甲醛生产工艺水平跃居世界前列。随后电解银催化剂被用于乙醇氧化制乙醛、乙二醇氧化制乙二醛的工业生产中, 其中甲醇氧化制甲醛工业, 年盈利达数千万元; 乙二醇氧化制乙二醛工业, 拥有自主知识产权。这体现了我国在甲醛、乙二醛工业生产中的科技自立自强。

电解银催化甲醇选择性氧化的生产过程, 涉及到甲醇氧化反应的热力学、动力学、催化反应中的构-效关系以及催化剂失活再生等内容, 充分体现了多相催化等物理化学原理对解决工业生产问题的作用。本实验的开展有利于激发学生的专业学习兴趣, 培养学生揭示科学本质、解决实际问题的科学思维模式, 使学生理解科技创新和可持续发展的重要意义, 培养学生主动担当服务社会的责任意识。

2 课程思政案例的设计与实施

2.1 案例的导入

甲醛是一种基本化工原料, 工业生产甲醛的工艺主要有甲醇空气氧化法、烃类直接氧化法和二甲醚催化氧化法、以液化石油气为原料的非催化氧化法^[6-8]。目前甲醛几乎都采用甲醇空气氧化法制得, 世界各国用于生产甲醛的甲醇占甲醇产量的1/3左右^[9]。随着甲醛工业生产规模的不断扩大和对甲醛产品的深入研究, 对甲醛生产设备的要求也在不断提高, 其生产工艺日渐完善。我国的甲醛生产技术无论在装置技术、催化剂的改进、还是余热利用方面都已有长足的进步, 其主要技术经济指标已达到国际上同类生产工艺先进水平。按所用催化剂的类型, 可分为铁钼催化剂和银催化法。国外现有甲醛生产装置中约70%使用银法工艺, 我国甲醛的生产主要是以银为催化剂进行甲醇的氧化。催化体系的选择, 对催化甲醇氧化制甲醛尤为重要。由复旦大学参与研制的电解银催化剂导热性能好, 表面结构疏松多孔, 具有一定的机械性能, 对反应的选择性高, 使甲醇单耗大幅下降。本实验以电解银催化剂为例, 对电解银催化剂上的甲醇选择性氧化性能进行研究, 完成反应条件对催化性能影响探索, 结合催化剂的性质结构, 模拟微观反应过程等内容, 让学生了解案例的内涵和要求, 激发学生的专业学习兴趣和探究热情。

2.2 工业制甲醛的发展历程了解

自1910年酚醛树脂开发成功而促使甲醛工业迅猛发展至今, 已有超过百年历史。学生可阅读实验平台提供的线上教学资源, 结合自行查阅相关发展史料、我国在电解银催化甲醇氧化制甲醛的研究成果, 梳理催化甲醇氧化的工业发展历程, 对工业催化生产甲醛中的催化体系的选择、不同催化体系的优缺点、基础研究对解决工业生产实际问题的作用等进行比较分析, 形成甲醛工业生产分析报告。以小组为单位进行展示和研讨, 教师进行点评, 使学生深刻理解催化体系的创新发展在甲醛工业生产发展中的重要作用, 感受到老一辈化学人为解决工业生产中的问题不断克服困难、揭示问题本质、提高催化生产效率、为我国甲醛工业生产做出重要贡献的精神, 激发学生服务企业生产、国家需求的使命担当。

2.3 案例的研讨

在对甲醇氧化制甲醛发展历程的梳理基础上, 分析工业甲醛生产工艺选择的依据, 说明电解银催化甲醇氧化的意义及局限性。说明采用电解银催化甲醇氧化需要满足哪些技术指标和实验参数并解释原因。

学生在课程网站上完成预习测试,提交相关实验设计方案,通过实验课前的交流讨论,教师进行点评和启发,加深学生对实验参数设置和反应工程的认识。

教师对学生甲醛工业生产分析报告和电解银催化甲醇氧化实验参数选择设计进行评分,引导和培养学生的自主学习能力,强化对案例的理解,形成自己的观点并相互交流借鉴。

2.4 实验的创新设计

本虚拟仿真系统结合实际工业催化过程的特点,设置了催化反应装置的安全启动、催化剂装填、催化活性实时测试分析、不同催化剂体系的活性考察、模拟中毒催化剂的活性考察、催化剂结构性质表征、催化剂表面上甲醇氧化的微观反应通道模拟等模块内容,学生可以完成所有模块或部分模块的实验内容。

教师通过线上资源的提示、指定文献阅读等方式,启发学生选择合适的实验参数,包括空气流速、水流速度、预热区温度、甲醇流速等实验参数的控制,以保证学生获取合理的实验数据。

实验过程中,学生通过反应管的规范装填、催化反应装置的规范开启,掌握工业催化装置安全生产的技术要求。通过催化反应条件参数的设置,理解反应条件的选择对工业生产装置安全运行、有效运行的重要意义。通过氧醇比、反应温度对催化活性的影响,以及反应过程中的物料衡算、能量衡算,理解反应条件对提高工业生产的经济效益、节能减排的重要意义。通过不同催化体系催化性能的比较,理解工业生产对选择催化体系的收益权衡。通过不同含铁量对催化活性的影响与催化剂结构性质的关联,理解催化剂失活的原因以及催化剂再生的策略。通过微观反应通道的模拟,理解催化剂表面反应物甲醇、氧气的吸附、活化和反应的微观过程,进而提出改进催化剂的设想。

2.5 案例的实施

学生依托实验教学平台所提供的实验教学资源、虚拟仿真实验系统和相关学习材料,通过自主学习,掌握气固相催化反应装置的组成和规范开启、装填催化剂操作规范,明确实验的关键点和安全要求,并通过线上测试和教师审核,保证学生能够合理设置实验参数,规范地完成实验。该过程可以培养学生的自主学习能力,减少课堂讲解时间,提高实验效率。

实验前,安排同组学生交流反应装置规范启动和实验参数设置的合理范围,将实验讲解的主体由教师变成学生,其他同学进行点评和补充,可以提高学生的学习效果。建议同组同学分别完成不同实验条件、不同催化剂的活性测试。

虚拟仿真实验系统可以供多位同学同时在线完成实验,也可以根据平时的分组,同一小组的同学一起完成实验,不同组员完成不同模块实验内容,如不同催化体系(含5种典型的催化剂)、不同铁含量、不同反应条件等。在独立完成实验的基础上,同组学生共享数据,从而获得反应条件等相关参数对催化活性的影响,增强实验的研究属性。通过团队实验,还可以培养学生的团队合作意识。

在实验过程中,学生们按照新理念、新要求完成实验,突出实事求是、工业催化的特点。实验结束后,安排同组学生进行交流研讨,分析实验结果,共同处理数据,得出结论。

2.6 课后拓展

课后,学生正确记录和处理实验数据,分析讨论实验结果,对不同样品的催化性能进行分析比较,得出确切结论,完成并提交实验报告。教师批阅实验报告,对学生的实验态度、实验过程、实验结果所体现的学生的实验能力进行评价。

在完成实验内容的基础上,通过课程网站布置作业等形式,安排学生以小组为单位完成以下拓展内容:

- (1) 总结实验中涉及到的安全规范操作事项,说明催化技术及其应用,构建多相催化原理与技术的知识体系,培养学生的规范意识、安全意识,理解规范技术操作对安全生产的重要意义。
- (2) 通过反应过程中的物料衡算和热量衡算,说明反应条件的选择对催化性能、装置的安全运行和经济效益的意义。促使学生加深对基础研究与实际工业生产之间差异的认识。
- (3) 结合实验结果及文献资料,描述甲醇、氧气在电解银表面的吸附、活化、反应等微观过程,

说明测定催化剂结构性质和揭示微观反应本质对解决实际工业催化问题的重要意义，培养学生系统的学科思维以及激发勇于揭示化学反应过程本质的科学精神。

(4) 通过查阅文献，认真梳理、总结邓景发院士团队对电解银催化甲醇选择性氧化的研究成果，体会工业生产、基础研究与探索科学本质间的关系，进一步说明催化技术对实际生产节能减排、服务“双碳”战略、减少大气污染和促进化学工业生产创新发展的重要意义，体会自己身边科学家按照国家的需求和自身的兴趣勇攀科研高峰的科学精神，加深学生对催化技术、节能减排、可持续发展的意义认识。

这些内容可以作为实验报告的内容，也可以作为小组作业、小组报告、综述论文、实施方案、方案评价和小组展示的内容。

3 实施建议与效果考核

教师通过对线上讨论、预习报告、预习测试、实验报告等形式所体现的素质和能力进行考核，制订相关评价标准，按照产出导向的理念，安排多样化考核，对课程思政教育目标的达成情况进行判断(表1)。

表1 课程思政教学目标的达成度考核设计

考核内容	考核目标	考核标准
甲醛工业生产分析报告、实验方案	理解实验原理和工业生产需求，合理设计实验方案	能够客观分析评价不同甲醛工业生产催化体系的优缺点，理解工业生产条件选择的原因，合理设计实验方案，完成分工
线上预习考核	实验装置的安全规范要求、反应管的规范装填、实验参数选择等知识点和操作	能够按时完成预习，正确表述相关操作要求，通过预习测试
实验过程	熟练操作设备，合理设置参数，顺利完成实验	操作的规范程度，实验结果的合理性，小组合作的有效性
实验报告/拓展分析报告	说明基础研究和工业生产的差异，对实际工业方案选择进行全面分析，提出创新思考	理解针对催化剂失活问题开展工业研究的重要性，能够指出工业生产工艺选择应考虑的因素，并提出自己的思考

结果显示，通过完成该实验，学生对多相催化实验意义的认识得到强化，深刻体会到复旦的老一代化学家为解决实际工业生产的不懈努力和通过揭示催化剂失活本质进而解决实际催化剂再生的问题的求真务实精神，从而促使学生实验兴趣和认真程度得到提升，对知识点和规范操作的理解更加深刻，社会责任感和科研意识也得到了显著增强。

4 结语

通过本实验，学生对催化过程中的化学热力学、化学动力学和催化剂结构性质对催化性能的影响了解更加深入，培养了从事科学研究的系统学科思维，能更全面地评判催化技术对解决实际生产的意义，利用多相催化原理解决实际问题的能力得到显著提升。同时了解邓景发院士为解决甲醛企业生产的问题，带领研究团队创制电解银催化剂的故事，学习邓先生身上“如何为企业服务，真正为我国经济发展效力”的科学精神和珍贵品质，树立起为解决国家企业亟需问题而努力的责任感、使命感，增强专业自豪感。

参 考 文 献

[1] 邓景发. 上海化工, 1999, 24 (Z1), 7.

- [2] 陈辉, 杜学臣. 化学工程与装备, **2013**, No. 8, 182.
- [3] 朱东旭, 李江. 河南化工, **2013**, 30 (8), 44.
- [4] 唐田. 贵州化工, **2007**, 32 (1), 1.
- [5] 钱伯章, 朱建芳. 上海化工, **2005**, 30 (1), 41.
- [6] Reuss, G.; Disteldorf, W.; Gamer, A. O.; Hilt, A. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*; Wiley-VCH: Weinheim, Germany, 2012.
- [7] Twigg, M. V. *Catalyst Handbook*; Wolfe Publishing Ltd.: London, UK, 1989; p. 490.
- [8] 邓景发, 项一非, 叶良云, 朱效忠. 催化学报, **1983**, 4 (4), 266.
- [9] 许永成, 肖敦峰, 刘广智. 化肥设计, **2012**, 50 (3), 24.